



**HAL**  
open science

# Stabilisation grande surface de semi-conducteurs bidimensionnels pour une intégration dans des composants discrets

Pierre Brus

► **To cite this version:**

Pierre Brus. Stabilisation grande surface de semi-conducteurs bidimensionnels pour une intégration dans des composants discrets. Physique Générale [physics.gen-ph]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP048 . tel-03767525

**HAL Id: tel-03767525**

**<https://theses.hal.science/tel-03767525v1>**

Submitted on 2 Sep 2022

**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.

Stabilisation grande surface de semi-  
conducteurs bidimensionnels pour une  
intégration dans des composants discrets

*Large-scale stabilization of bidimensional  
semiconductor towards integration into discrete  
components*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 564 : physique de l'Ile-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Thales, Unité mixte de physique  
CNRS/Thales, 91767, Palaiseau, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay, le 18/06/2021, par**

**Pierre BRUS**

**Composition du Jury**

**Annick LOISEAU**

Directrice de Recherche, ONERA, Paris-Saclay

Présidente du Jury

**Jean-François DAYEN**

Maître de Conférences, IPCMS, Strasbourg

Rapporteur & Examinateur

**Nathalie LIDGI-GUIGUI**

Maitresse de Conférences, LSPM, Paris XIII

Rapporteur & Examinatrice

**Nathalie ROLLAND**

Directrice de Recherche, IEMN, Lille

Examinatrice

**Thomas MERLET**

Adjoint au directeur, Thales Land and Air Systems

Examinateur

**Direction de la thèse**

**Pierre SENEOR**

Professeur, CNRS/Thales – Palaiseau, Paris-Saclay

Directeur de thèse

**Bruno DLUBAK**

Chercheur, CNRS/Thales – Palaiseau, Paris-Saclay

Co-encadrant

**Odile BEZENCENET**

Ingénieure de Recherche, Thales Research & Technology

Invitée

**Arthur LOSQUIN**

Ingénieur de Recherche, Thales Research & Technology

Invité



## Remerciements

Parce que réaliser une thèse n'est pas facile tous les jours et que seul nous ne faisons rien, j'aimerais remercier bon nombre de personnes sans qui rien n'aurait été possible.

Pour commencer, je souhaite bien évidemment remercier mes encadrants Pierre et Bruno qui m'ont énormément aidé dans toutes les périodes difficiles que j'ai traversées, que ce soit sur le plan technique, mais aussi sur tout ce qu'on peut appeler « l'à côté », merci de m'avoir toujours soutenu et aidé pendant ces 3 années. Je souhaite également exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont encadré du côté industriel, Odile, Arthur et Stéphane. Un grand merci pour leur aide, leur soutien mais aussi leur bienveillance au cours de ces 3 ans, malgré mes idées parfois farfelues et complexes dans la réalisation.

Je remercie de même façon ma hiérarchie, mes chefs de laboratoire successifs Raphaël Aubry et Patrick Garabedian, merci pour la confiance et l'autonomie accordée pendant ma thèse. Je remercie également la personne qui m'a recruté pour la première fois chez Thales et qui m'a par la suite fait confiance pour cette thèse chez Thales Research & Technology, Shailendra Bansropun.

Un grand merci également à mon premier mentor en date chez Thales, Paolo Martins, le plus frais d'entre nous, pour tous ses conseils et son aide dans mes réalisations technologiques. Même si ce texte ne sera probablement pas lu par grand monde, il m'en voudrait de ne pas faire mention de nos interminables parties de tennis de table, je souhaite donc remercier Raphaël Guillemet pour toutes ces parties endiablées, que j'ai principalement perdues, RIP la table de ping-pong. Je me dois également de remercier Etienne Eustache qui, outre son piètre niveau de pongiste, m'a beaucoup aidé pendant ma thèse. Je remercie également le doyen de notre laboratoire, Bernard Servet, pour son partage de savoir et d'expériences.

Je remercie naturellement les autres « jeunes » du laboratoire, Doriane, Julie, Vincent et Lorenzo pour leur convivialité et leur bonne humeur au quotidien. Je remercie aussi les autres membres du laboratoire, Patrick, Frédéric, Yves, Gaëlle et Dominique pour leur contribution et leur aide dans la réalisation de ma thèse.

Je souhaite par ailleurs témoigner de ma reconnaissance envers Victor et Florian avec lesquels j'ai passé de nombreuses heures sur des essais technologiques pas toujours fructueux. Je souhaite également remercier les autres membres de l'UMR avec lesquels j'ai interagi pendant ces 3 ans, Marie-Blandine, Karim, Fayçal, Cécile, Sophie, Marta et Regina.

Je souhaite également dire un mot pour toutes ces autres personnes qui m'ont aidé et apporté leur savoir et leur savoir-faire sur différents aspects, Matthieu Le Baillif, Louiza Hamidouche, Pierre Legagneux, Afshin Ziaei, Laurent Divay et Grégory Pognon. Un petit mot pour mon équipe de foot à TRT, notamment Paolo Bortolotti, Juan Trastoy et Paolo Bondavalli même si cette aventure s'est arrêtée pour moi sur une rupture des ligaments croisés...

J'adresse un mot pour mes parents, mon frère et ma sœur ainsi que tous mes amis avec lesquels je passe toujours de bons moments. Et enfin un dernier mot pour ma petite amie, Eva qui m'apporte au quotidien son amour et son soutien inconditionnel.





## Table des acronymes

AC	Armchair.
AES	Spectroscopie par électrons d'Auger (en anglais <i>Auger Electron Spectroscopy</i> ).
AFM	Microscopie à force atomique (en anglais <i>Atomic Force Microscopy</i> ).
ALD	Déposition de couche mince (en anglais <i>Atomic Layer Deposition</i> ).
BLG	Bicouche de graphène (en anglais <i>BiLayer Graphene</i> ).
BP	Phosphore noir (en anglais <i>Black Phosphorus</i> ).
bP	Phosphore bleu (en anglais <i>Blue Phosphorus</i> ).
BPC	Carbure de phosphore noir (en anglais <i>Black Phosphorus Carbide</i> ).
CCD	Capteur à couplage de charge (en anglais <i>Charge Coupled Device</i> ).
CCM	Mode de compression (respiration) collectif (en anglais <i>Collective Compression Mode</i> ).
CHP	N-cyclohexyl-2-pyrrolidone.
CMOS	Technologie complémentaire de l'électroniques métal/oxyde/semi-conducteur (en anglais <i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i> ).
CVD	Déposition en phase vapeur (en anglais <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).
DC	Régime de courant continu (en anglais <i>Direct Current</i> ).
DMSO	Diméthylsulfoxyde.
EDI	Eau Déionisée.
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie (en anglais <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> ).
EFM	Microscopie à force électrostatique (en anglais <i>Electrostatic Force Microscopy</i> ).
EOT	Épaisseur d'oxyde équivalent (en anglais <i>Equivalent Oxyde Thickness</i> ).
FET	Transistors à effet de champ (en anglais <i>Field Effect Transistor</i> ).
FOM	Figure de mérite (en anglais <i>Figure of Merit</i> ).
FWHM	Largeur à mi-hauteur (en anglais <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
GFET	Transistor à effet de champ à base de graphène (en anglais <i>Graphene Field Effect Transistor</i> ).
GNR	Nanorubans de graphène (en anglais <i>Graphene NanoRibbons</i> ).
h-BN	Nitride de Bore hexagonal (en anglais <i>hexagonal Boron Nitride</i> ).
HR	Hautement résistif.
HUD	Affichage tête haute (en anglais <i>Head Up Display</i> ).
HWN	Nombre d'onde élevé (en anglais <i>High Wave Number</i> ).
IBE	Gravure par bombardement ionique (en anglais <i>Ion Beam Etching</i> ).
ICP	Plasma à couplage inductif (en anglais <i>Ion Coupled Plasma</i> ).
IGZO	Indium Gallium Zinc Oxide.
IMEC	<i>Interuniversity Microelectronics Centre</i>
IoT	Internet des objets (en anglais <i>Internet of Things</i> ).
IPA	Isopropanol (en anglais <i>IsoPropyl Alcohol</i> ).
IR	Infrarouge.
IRDS	Roadmap internationale pour les dispositifs et les systèmes (en anglais <i>International Roadmap for Devices and Systems</i> ).
LEED	Diffraction d'électrons lents (en anglais <i>Low Energy Electron Diffraction</i> ).
LWN	Nombre d'onde faible (en anglais <i>Low Wave Number</i> ).

---

MBE	Épitaxie par jet moléculaire (en anglais <i>Molecular-Beam Epitaxy</i> ).
MEMS	Microsystème électromécanique (en anglais <i>Micro Electro Mechanical Systems</i> ).
MIBK	Méthylisobutylcétone.
MOS	Métal-Oxyde-Semi-conducteur
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone.
PCM	Dispositifs de test (en anglais <i>Process Control Monitor</i> ).
PDMS	Polydiméthylsiloxane.
PEN	Polynaphtalate d'éthylène.
PET	Polyéthylène téréphtalate.
PL	Photoluminescence.
PLD	Déposition par ablation laser (en anglais <i>Pulsed Laser Deposition</i> ).
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVA	Alcool polyvinylique (en anglais <i>PolyVinyl Alcohol</i> ).
PVD	Technique de déposition physique (en anglais <i>Physical Vapor Deposition</i> ).
RF	Radio fréquence.
RF-FET	Transistor à effet de champ radiofréquence (en anglais <i>Radio Frequency Field Effect Transistor</i> ).
RIE	Gravure ionique réactive (en anglais <i>Reactive Ion Etching</i> ).
RP	Phosphore rouge (en anglais <i>Red Phosphorus</i> ).
SC 2D	Semi-conducteur bidimensionnel.
SDS	Laurylsulfate de sodium.
SEM	Microscopie électronique à balayage (en anglais <i>Scanning Electron Microscopy</i> ).
SNR	Rapport signal sur bruit (en anglais <i>Signal Noise Ratio</i> ).
STM	Microscopie à effet tunnel (en anglais <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ).
SWAP-C	Politique de réduction de la taille, du poids, de la puissance et du coût de fabrication des composants électroniques (en anglais <i>Size, Weight, Power and Cost</i> ).
T/R	Transmission/Réception.
TEM	Microscopie électronique en transmission (en anglais <i>Transmission Electron Microscopy</i> ).
TLM	Mesure de longueur de transfert (en anglais <i>Transfer Length Method</i> ).
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium.
TMDC	Dichalcogénures de métaux de transition (en anglais <i>Transition Metal DiChalcogenides</i> ).
TRT	Scotch thermique (en anglais <i>Thermal Release Tape</i> ).
UV	Ultraviolet.
WP	Phosphore blanc (en anglais <i>White Phosphorus</i> ).
XPS	Spectrométrie photoélectronique X (en anglais <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ).
ZZ	Zigzag.

# Table des matières

Remerciements .....	2
Table des acronymes .....	4
Table des matières.....	6
Introduction générale.....	8
Chapitre 1 Les matériaux bidimensionnels : une nouvelle plateforme pour l'électronique hyperfréquence.....	10
1.1. Les matériaux bidimensionnels pour l'électronique .....	10
1.1.1. Du graphène aux semi-conducteurs bidimensionnels .....	10
1.1.2. ... vers une intégration technologique .....	12
1.2. Les matériaux 2D pour l'électronique hyperfréquence .....	14
1.3. Comparaison des propriétés des matériaux 2D d'intérêt pour cette étude .....	18
1.4. Position du problème et but de la thèse .....	21
Chapitre 2 Présentation des SC 2D d'intérêt .....	22
2.1. Disulfure de molybdène (MoS <sub>2</sub> ).....	22
2.1.1. MoS <sub>2</sub> : du matériau massif au mono-feuillet.....	22
2.1.2. Méthodes d'obtention du MoS <sub>2</sub> sous sa forme 2D .....	24
2.1.3. Vieillessement et dégradation.....	27
2.1.4. Caractérisation du MoS <sub>2</sub> .....	27
2.2. Phosphore noir .....	36
2.2.1. BP : du matériau massif au mono-feuillet.....	36
2.2.2. Méthode d'obtention du phosphore noir .....	39
2.2.3. Vieillessement et dégradation .....	41
2.2.4. Caractérisation du phosphore noir.....	42
Chapitre 3 Etat de l'art : Technologie de fabrication de dispositifs à base de SC 2D .....	54
3.1. La passivation/encapsulation des SC 2D.....	55
3.2. Gravure des SC 2D .....	57
3.3. Réalisation de contacts métalliques.....	58
3.4. Evaluation de la qualité d'un procédé de fabrication .....	62
Chapitre 4 Obtention et caractérisation des SC 2D d'intérêt.....	68
4.1. Choix et préparation du substrat .....	68
4.2. Exfoliation des SC 2D d'intérêt.....	70
4.2.1. Exfoliation de plateformes de MoS <sub>2</sub> .....	70

---

4.2.2. Exfoliation du phosphore noir.....	72
4.3. Caractérisation des SC 2D d'intérêt.....	75
4.3.1. Caractérisation du MoS <sub>2</sub> .....	75
4.3.2. Caractérisation du phosphore noir.....	83
4.4. Conclusion du chapitre .....	88
Chapitre 5 Stabilisation compatible grande surface : une plateforme de semi-conducteurs bidimensionnels pour les dispositifs .....	90
5.1. Description du procédé de protection/passivation pour nos dispositifs.....	90
5.2. Caractérisation du MoS <sub>2</sub> au cours du procédé de protection/passivation.....	94
5.3. Design et extraction des propriétés du dispositif.....	95
5.4. Caractérisation électrique DC d'un dispositif test (mesure 4-pointes).....	99
5.5. Conclusion du chapitre .....	104
Conclusion et perspectives .....	106
Conclusion.....	106
Perspectives.....	107
Annexe A Graphiques en toile d'araignée présentant les propriétés de matériaux d'intérêt .....	108
Annexe B Autres méthodes d'obtention des SC 2D d'intérêt.....	110
Annexe C Autres techniques de caractérisation .....	120
Annexe D Influence de l'état de contrainte et du dopage sur les techniques de caractérisation usuelles pour les SC 2D d'intérêt .....	122
Annexe E Les figures de mérite.....	130
Annexe F Description des structures de tests (designs, dispositifs, structures) .....	132
Annexe G Techniques de caractérisation et conditions expérimentales.....	144
Annexe H Proposition d'une nouvelle méthode pour caractériser le BP par spectroscopie Raman ..	148
Annexe I Procédé de fabrication adapté au phosphore noir.....	150
Bibliographie.....	160

## Introduction générale

La miniaturisation de l'électronique a permis à l'industrie d'offrir des composants électroniques toujours plus performants et moins encombrants. Depuis la fin des années 1940 qui a vu les transistors puis les circuits intégrés remplacer les tubes électroniques, la taille pour un même composant électronique n'a fait que décroître.

En 1965, Gordon Moore fait le constat selon lequel le nombre de transistors contenus sur un même circuit intégré croît de façon exponentielle depuis plusieurs années. Il affirme même que par la suite, le nombre de ces composants électroniques par puce sera amené à doubler tous les deux ans pour un coût énergétique et économique sensiblement identique, c'est ce qu'on appelle la « loi de Moore ». Depuis son énoncé, cette loi est restée valable et résulte principalement des progrès de la recherche et de la technologie de production industrielle des semi-conducteurs. Néanmoins, elle pourrait très prochainement atteindre ses limites. Des problèmes techniques de dissipation de chaleur et de consommation énergétique ou encore la barrière de la taille atomique sont les principales causes de cette prévision.

Pour pallier ces limites, on cherche des alternatives à la technologie classique CMOS (en anglais *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) qui limite la densité de composants pour une même puce ainsi que la vitesse d'exécution de ceux-ci. « Beyond CMOS » est d'ailleurs l'un des 10 sujets adressés dans l'IRDS 2020 (en anglais *International Roadmap for Devices and Systems*).<sup>1</sup> L'une des approches du « Beyond CMOS » est de s'intéresser à de nouveaux matériaux permettant de dépasser les limites thermo-ioniques imposées par les technologies CMOS.

Cet intérêt pour les nouveaux matériaux pour l'électronique explique en grande partie l'engouement récent de la communauté scientifique pour le graphène : c'est un matériau bidimensionnel facile à isoler depuis 2004<sup>2</sup> qui possède de nombreuses propriétés prometteuses<sup>3-5</sup> (e.g. flexible, transparent, mécaniquement très solide, fortes mobilités de porteurs, etc...), son absence de bande interdite (gap) limite ses applications électroniques. La communauté scientifique s'est alors tournée vers des matériaux bidimensionnels (2D) semi-conducteurs présentant un gap non-nul. En particulier, le disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>), ou encore le phosphore noir (BP), dont la taille du gap est ajustable en fonction de leur épaisseur<sup>6,7</sup> (1,3-1,9 eV pour le MoS<sub>2</sub>, 0,3-2,0 eV pour le BP), permettraient de pallier les limitations du graphène.

Pour un groupe comme Thales qui fait partie des leaders mondiaux pour les technologies de pointe dans différents domaines (aéronautique, spatial, transport, défense et sécurité), la collaboration avec des entités académiques (CNRS, Université Paris-Saclay, Ecole polytechnique, etc...) qui dure depuis de nombreuses années est un aspect essentiel pour fournir à ses unités opérationnelles un avantage technologique sur le moyen-long terme. Thales accorde un intérêt certain au développement de technologies d'intégration de nouveaux matériaux pour des applications phares du groupe. En particulier, dans le domaine des communications, les avancées technologiques récentes poussent vers le « tout connecté », et il est crucial de réduire la taille, le poids, la puissance et le coût de fabrication<sup>a</sup>

---

<sup>a</sup> Cette politique s'appelle SWAP-C<sup>22</sup> (en anglais *Size, Weight, Power and Cost*).

---

des composants électroniques hyperfréquence utilisés. C'est dans cette optique que l'utilisation des matériaux 2D, et en particulier des semi-conducteurs 2D MoS<sub>2</sub> et BP, est particulièrement prometteuse.

**Le but de cette thèse consiste à développer des briques technologiques et un savoir-faire technologique sur les semi-conducteurs 2D, MoS<sub>2</sub> et BP, dans le but de de les intégrer dans des composants électroniques hyperfréquences sur de grandes échelles (plateformes de 300 mm).**

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous définissons le contexte de l'étude des matériaux 2D pour un industriel comme Thales. Dans le deuxième chapitre, nous dresserons un état de l'art sur les matériaux 2D d'intérêt pour ce manuscrit (MoS<sub>2</sub> et phosphore noir). Le troisième chapitre est consacré à l'état de l'art sur les technologies de fabrication associées à ces matériaux (passivation, gravure et dépôt de contacts métalliques). Dans le quatrième chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour obtenir ces matériaux sous forme de plateformes bidimensionnelles avec des surfaces exploitables pour le développement des briques technologiques. Nous présenterons ensuite les caractérisations réalisées sur ces matériaux. Enfin dans le cinquième chapitre, nous décrirons la stabilisation compatible grande surface d'une plateforme de MoS<sub>2</sub> en vue de l'intégration dans des dispositifs hyperfréquences, ce qui constitue le résultat majeur de cette thèse.

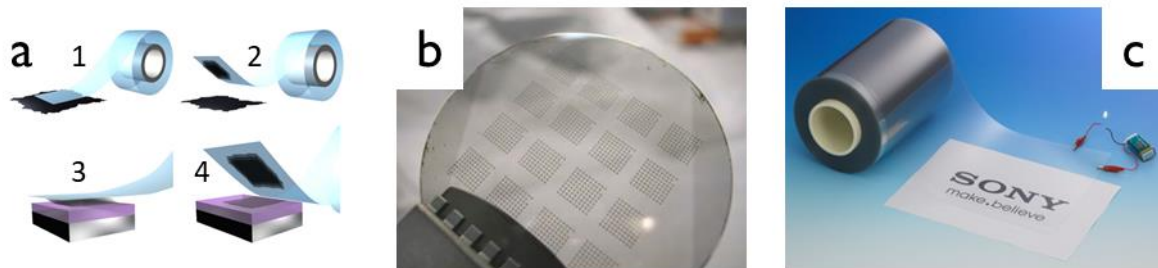
La contribution majeure résultant du travail de l'auteur est présentée en Chapitre 4 et Chapitre 5.

# Chapitre 1 Les matériaux bidimensionnels : une nouvelle plateforme pour l'électronique hyperfréquence

## 1.1. Les matériaux bidimensionnels pour l'électronique

### 1.1.1. Du graphène aux semi-conducteurs bidimensionnels

Les matériaux dits de van der Waals sont des matériaux cristallins massifs organisés en monocouches atomiques empilées les unes sur les autres.<sup>8</sup> Dans ces matériaux, les forces qui relient les atomes dans le plan (liaisons ioniques/covalentes) sont largement supérieures aux forces qui relient les monocouches cristallines entre elles (hors du plan, forces de van der Waals). Une telle particularité permet notamment d'isoler d'une à quelques monocouches atomiques, pour former ce qu'on appelle les matériaux bidimensionnels (2D). Les matériaux 2D sont donc des matériaux qui s'inscrivent dans un à quelques plans atomiques. L'exemple le plus célèbre est le graphène, monocouche de carbone arrangée en hexagone et d'une épaisseur d'un atome (environ 0,335 nm), qui a été isolée en 2004 par exfoliation mécanique (FIG. 1-1.a). Depuis, il est possible d'obtenir ce matériau avec une très bonne qualité grâce à la sublimation de SiC<sup>9,10</sup> qui permet d'obtenir ce matériau sur un wafer de 2 pouces (FIG. 1-1.b), et même sur de grandes surfaces, via des techniques de croissance, par exemple sous forme de rouleau<sup>11</sup> (FIG. 1-1.c).



**FIG. 1-1. a) Représentation schématique des principales étapes de l'exfoliation mécanique d'un cristal 2D, (1) Un morceau de ruban adhésif est pressé sur le cristal pour arracher les empilements supérieurs de monocouches du monocristal. (2) Les empilements de monocouches sont ainsi reportés sur le ruban adhésif (3) puis sur le substrat choisi. (4) En retirant le ruban, la ou les couches inférieures sont déposées sur le substrat.<sup>12</sup> b) Photo d'un wafer de graphène sur SiC (2 pouces) issu de la sublimation du SiC.<sup>10</sup> c) Photo d'un rouleau de graphène sur une résine Epoxy et du PET (Polyéthylène téréphtalate) flexible.<sup>11</sup>**

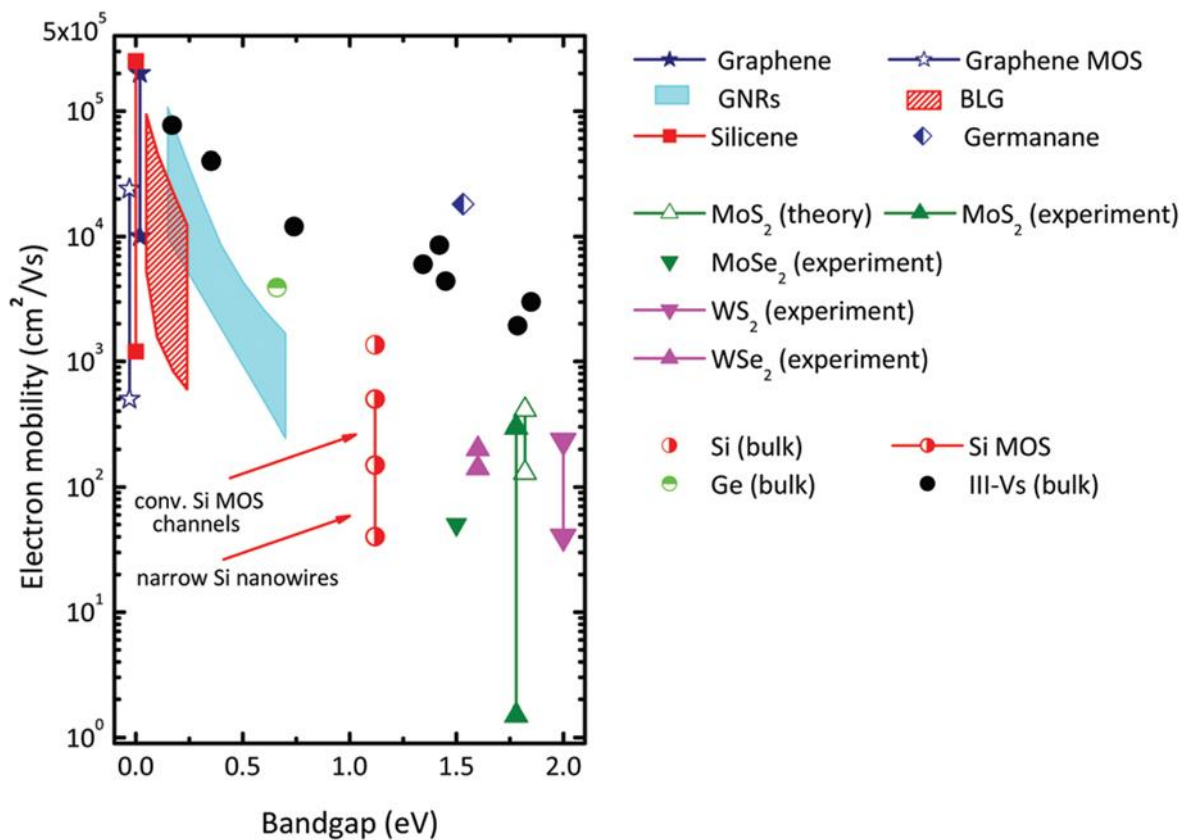
Ce matériau présente des propriétés extraordinaires, par exemple il a une mobilité électronique d'environ  $200\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,<sup>3</sup> un module d'Young de  $1\text{ TPa}$ <sup>4</sup> et une transparence de  $97,7\%$ <sup>5</sup> dans le visible. Il a ainsi été envisagé pour de multiples applications. Par exemple, sa structure de bande en cône de Dirac unique le rend très intéressant pour les applications optoélectroniques,<sup>13</sup> et sa forte mobilité électronique est utile pour de nouveaux concepts de transistor de spin,<sup>14,15</sup> pour des photodétecteurs large bande<sup>16,17</sup> ou encore pour des capteurs d'environnement.<sup>18</sup>



Cependant, s'il possède de nombreuses propriétés prometteuses, sa structure de bande unique en cône de Dirac, implique une absence de gap, ce qui réduit son domaine d'application. En particulier, des fonctions d'interrupteur, omniprésentes en électronique, requièrent des matériaux avec un gap non-nul.

Depuis l'émergence du graphène, l'intérêt de la communauté scientifique s'est donc aussi tourné vers la recherche d'autres matériaux 2D comme le nitrure de bore (h-BN, en anglais *hexagonal Boron Nitride*) qui est un matériau avec un gap très grand et qui est utilisé principalement pour l'encapsulation des matériaux 2D, et notamment des semi-conducteurs présentant un gap exploitable.

La FIG. 1-2 présente un graphique qui montre la mobilité électronique à température ambiante en fonction de la taille du gap pour différents matériaux. Ce graphique permet ainsi de comparer les matériaux 2D aux semi-conducteurs massifs (Si, Ge, III-V) utilisés dans les technologies actuelles. Ce graphique met en évidence qu'il faut trouver un compromis entre la taille du gap et la mobilité électronique. En effet, la tendance principale qui semble se dégager de ce graphique est que plus on gagne en ouverture dans le gap, plus la mobilité sera faible. Il est intéressant de constater que les TMDC (en anglais *Transition Metal DiChalcogenides*) semblent avoir une mobilité comparable à celle du silicium MOS (technologies Métal-Oxyde-Semi-conducteur) avec des tailles de gap plus élevées, ce qui en font des candidats idéaux pour l'électronique. Il est tout de même évident que les matériaux III-V semblent avoir, à l'heure actuelle, des propriétés supérieures aux matériaux 2D, ce qui doit être tempéré par le fait que les matériaux 2D sont nettement moins volumineux (contenus dans un plan) et qu'ils ont un niveau de maturité nettement plus faible que les III-V présentés sur ce graphique.



**FIG. 1-2. Graphique présentant la mobilité électronique à température ambiante en fonction de la taille du gap pour différents matériaux. Ce graphique permet ainsi de comparer les semi-conducteurs massifs classiques (Si, Si MOS, Ge), les matériaux III-V (de gauche à droite : InSb, InAs, In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, InP, GaAs,**

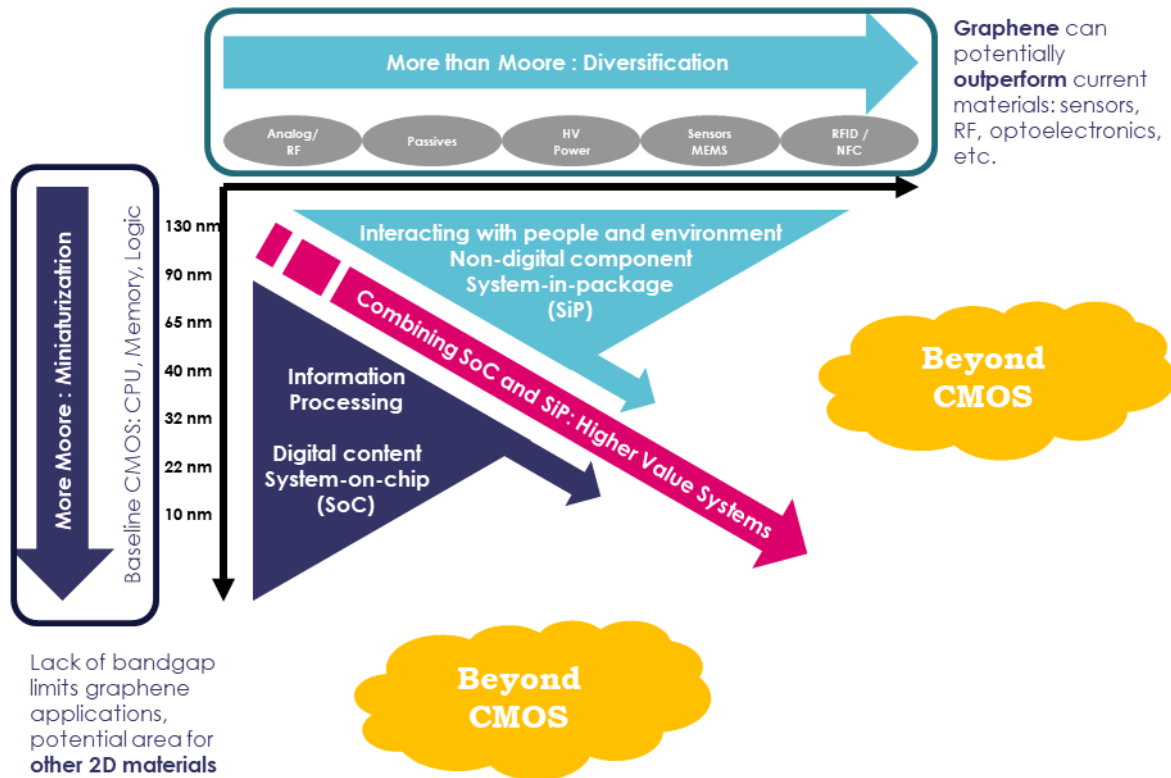
**In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As, Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, Ga<sub>0.51</sub>In<sub>0.49</sub>P) et différents matériaux 2D en partant de résultats expérimentaux pour le graphène, et de résultats simulés pour le GNRs (en anglais *Graphene NanoRibbons*), le BLG (en anglais *BiLayer Graphene*), le silicene et le germanane, et enfin, des résultats théoriques et expérimentaux pour plusieurs TMDCs (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>) qui présentent des bandes interdites plus grandes pour des mobilités plus faibles.<sup>19</sup>**

Parmi ces semi-conducteurs 2D (notés SC 2D dans la suite), le MoS<sub>2</sub>, ou encore le phosphore noir, qui font l'objet de la présente thèse, sont des exemples prototypiques. Ces matériaux présentent la particularité d'avoir des propriétés modulables en fonction du nombre de couches qui les constituent. C'est le cas de leur gap qui varie entre 1,3 eV (pour une couche mince de plus de 6 monocouches) et 1,9 eV (pour une monocouche) pour le MoS<sub>2</sub>,<sup>6</sup> et entre 0,3 (pour une couche mince de plus de 15 nm d'épaisseur) et 2,0 eV (pour une monocouche) pour le phosphore noir,<sup>7</sup> mais aussi de leur mobilité qui peut atteindre jusqu'à 500 cm<sup>2</sup>/V.s pour le MoS<sub>2</sub><sup>20</sup> et 20 000 cm<sup>2</sup>/V.s pour le phosphore noir.<sup>21</sup> Cette propriété remarquable permet d'envisager des composants aux propriétés sur mesure.

### **1.1.2. ... vers une intégration technologique**

La majorité des applications technologiques repose sur la technologie CMOS, qui peine aujourd'hui à suivre la loi de Moore en raison de ses limites. La R&D suit donc actuellement deux approches différentes. L'approche « More Moore » repose uniquement sur les technologies CMOS, et vise à continuer de miniaturiser les composants principaux de l'électronique digitale, c'est-à-dire les processeurs, les transistors logiques et les mémoires. L'approche « More than Moore » consiste quant-à-elle à conserver une base CMOS avec une optique de miniaturisation, mais à diversifier les applications via l'incorporation sélective de nouvelles technologies et/ou matériaux là où ils sont plus performants. C'est ici que la famille des matériaux 2D, qui inclue le graphène et les SC 2D, présente de nombreux avantages par rapport aux matériaux usuels utilisés dans les technologies actuelles (Si, III-V...).

La FIG. 1-3 illustre ces concepts. Si on retrouve le graphène dans l'approche « More than Moore » uniquement, la famille des matériaux 2D dans son ensemble permet quant à elle d'adresser les deux approches. Les matériaux 2D s'inscrivent dans une politique globale de réduction de la taille, du poids, de la puissance et du coût de fabrication des composants dite SWAP-C<sup>22</sup> (en anglais *Size, Weight, Power and Cost*), mais aussi dans une politique de diversification des applications. Ils ont un coût de fabrication relativement faible, et offrent l'opportunité de créer des hétérostructures dites « hétérostructures de van der Waals » donnant accès à de nouvelles fonctionnalités.<sup>23</sup>



**FIG. 1-3. Roadmap incluant les matériaux 2D et mettant en perspective les concepts « More Moore » (de haut en bas) et « More than Moore » (de gauche à droite). Figure inspirée de.<sup>24</sup>**

Le Graphene Flagship,<sup>25</sup> initiative de recherche scientifique de l'Union européenne doté d'un budget d'un milliard d'euros, représente une nouvelle forme d'initiative de recherche conjointe et coordonnée à une très grande échelle. Ce groupe de recherche à l'échelle européenne a pour objectif de faire avancer la recherche autour des matériaux 2D vers une industrialisation des composants sur le moyen-long terme. Au travers de celui-ci, différents groupes de recherche collaborent, ce qui a permis de dresser une roadmap d'intégration de ces matériaux dans différentes applications.<sup>25</sup> Cette roadmap est présentée sur la FIG. 1-4, on retrouve des applications dans divers domaines :

- Composite, où ces matériaux sont utilisés pour leurs propriétés structurales et mécaniques.
- Energie, où ces matériaux sont utilisés pour leurs capacités de stockage mais aussi de récupération d'énergie.
- Communication, pour les communications sans fil qui utilisent les matériaux 2D comme élément d'émission ou de réception d'ondes (optiques, hyperfréquences, etc...).
- Electronique où les matériaux 2D présentent notamment l'avantage d'être flexibles et contenus dans un plan. Ils peuvent être utilisés dans des applications de type mémoires,<sup>26-28</sup> et sont pressentis comme étant des candidats idéaux pour des domaines tels que l'électronique digitale,<sup>29</sup> l'électronique analogique,<sup>30</sup> l'optoélectronique,<sup>31</sup> la spintronique.<sup>32</sup>
- Capteurs et photodétecteurs (on peut citer les capteurs de gaz<sup>33-40</sup> ou encore les jauges de contraintes.<sup>41-43</sup>), qui utilisent le fait que ces matériaux sont très sensibles à leur environnement.

- Biomédicales (biocapteurs, administration de médicaments « intelligente », etc...).

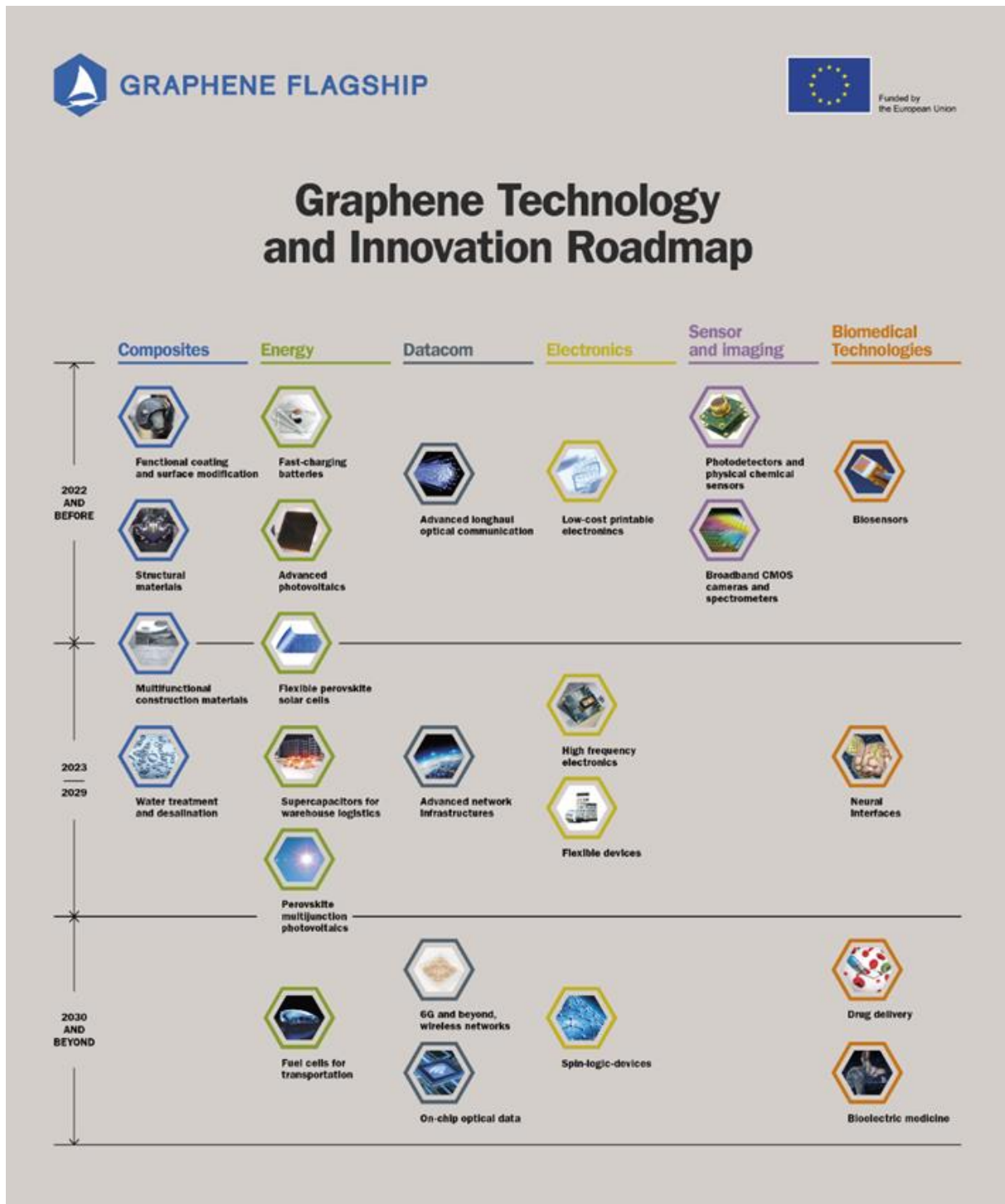


FIG. 1-4. Roadmap européenne pour l'intégration des matériaux 2D dans différentes applications.<sup>25</sup>

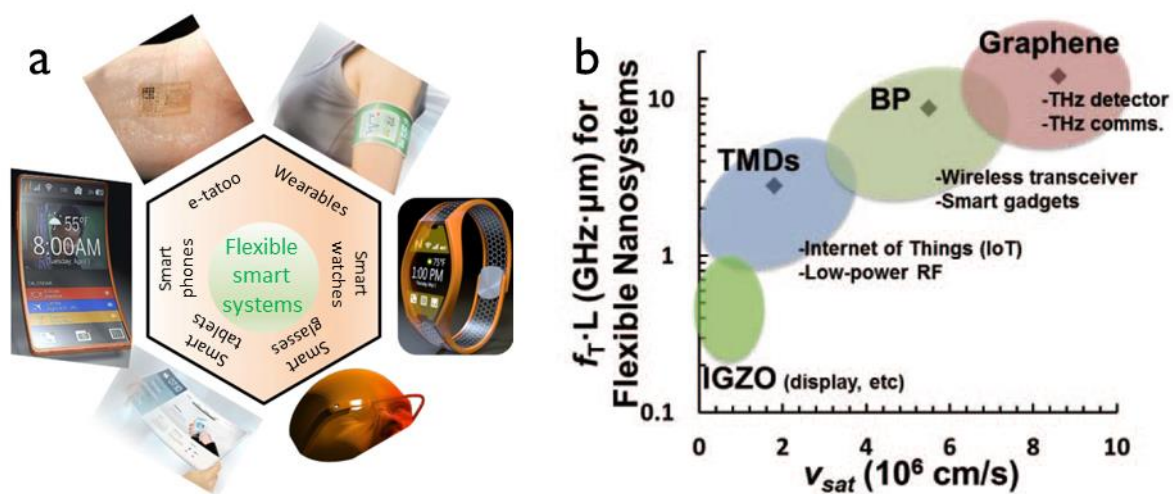
## 1.2. Les matériaux 2D pour l'électronique hyperfréquence

Aujourd'hui, les circuits analogiques, constituent la colonne vertébrale des technologies de l'information contemporaines. Ils permettent la communication sans fils pour de nombreuses applications, parmi lesquelles on peut citer les téléphones portables, l'internet des objets (IoT, en anglais *Internet of Things*), les infrastructures de télécommunications, les applications médicales ou encore les radars. Dans le

monde, on compte à l'heure actuelle déjà environ 42 milliards d'objets connectés,<sup>44</sup> ce qui correspond à environ 6 objets connectés par individu.

Les matériaux 2D sont particulièrement appropriés pour ces applications, et permettent de les couvrir dans leur ensemble (voir FIG. 1-5.b). Leur faible épaisseur permet d'envisager une réduction de la taille, du poids mais aussi du coût de fabrication des circuits (SWAP-C). En comparaison des matériaux III-V, ils sont sans reprise d'épitaxie, avec un faible budget thermique ce qui permet de les transférer sur différents substrats, les rendant potentiellement compatibles avec les technologies CMOS actuelles.

De plus, leur atout majeur est leur compatibilité avec les technologies flexibles et conformes (e.g. HUD, en anglais *Head Up Display*) grâce à leur stabilité mécanique (voir FIG. 1-5.a). En effet, ces matériaux ont pour la plupart une résistance aux contraintes relativement élevée, ils sont transparents et ils peuvent permettre une connectivité sans fil dans le domaine des hyperfréquences sur des substrats flexibles<sup>b,45,46</sup>



**FIG. 1-5. a) Exemples de systèmes intelligents (« smart systems ») flexibles pour lesquels les matériaux 2D peuvent remplir de nombreuses fonctions électroniques, optiques et mécaniques.<sup>45</sup> b) Graphique présentant les gammes de fréquences en fonction de la vitesse pour différents matériaux 2D (TMDC, phosphore noire – BP et graphène) ainsi que pour l'IGZO (Indium Gallium Zinc Oxide) qui est utilisé pour les écrans. Des exemples d'applications sont donnés pour chacun de ces matériaux.<sup>47</sup>**

Les circuits électroniques principalement utilisés dans les technologies de communications actuelles pour émettre et recevoir des informations sont les modules T/R (en anglais *Transmit/Receive modules*, voir FIG. 1-6 en haut). Ils sont constitués de divers composants RF, dont les équivalents à base de matériaux 2D ont été démontrés dans la littérature (voir FIG. 1-6 en bas).

<sup>b</sup> Pour plus d'informations sur les technologies flexibles à base de 2D, le lecteur pourra se référer aux références<sup>357-359</sup>, qui passent en revue différentes applications (RF, optoélectroniques et thermoélectriques)



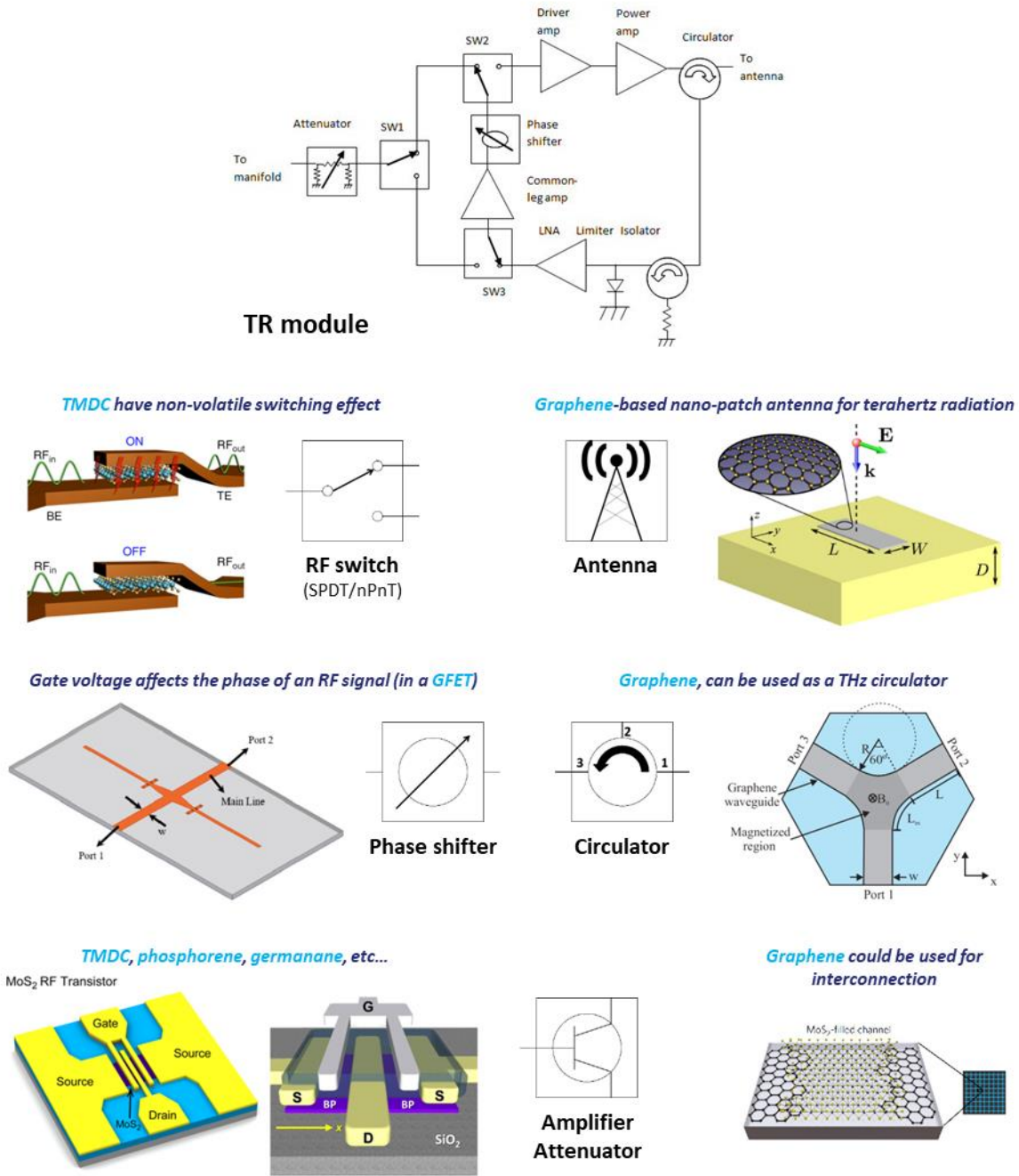
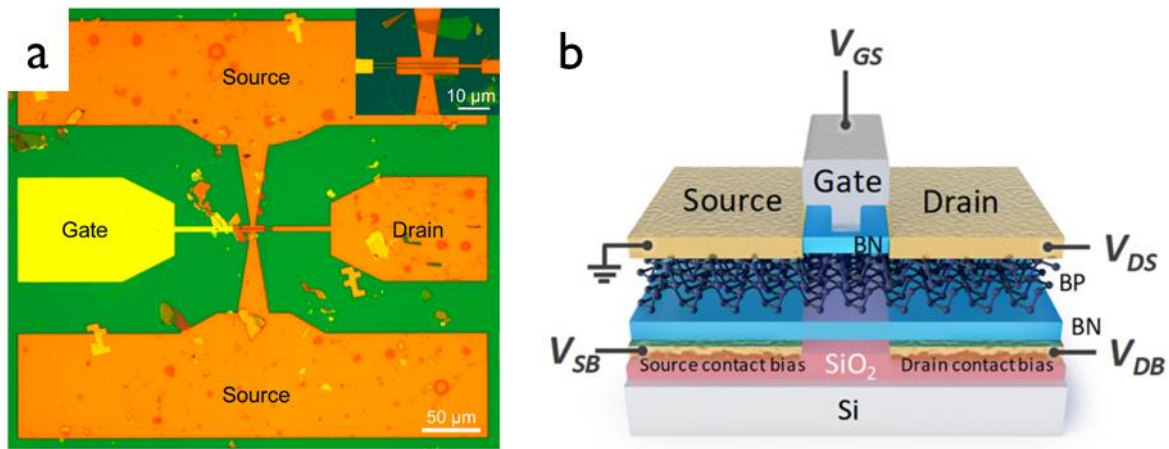


FIG. 1-6. En haut : schéma électrique d'un module T/R.<sup>48</sup> Les principaux composants sont présentés de manière non exhaustive. En bas : exemples de composants RF (radiofréquence) à base de matériaux 2D : un switch RF à base des TMDCs,<sup>49</sup> une antenne patch avec du graphène,<sup>50</sup> un déphaseur en graphène,<sup>51</sup> un circulateur THz à base de graphène,<sup>52</sup> des transistors RF à effet de champ (pouvant être utilisés comme amplificateur ou atténuateur) à base de MoS<sub>2</sub> et de phosphore noir,<sup>53,54</sup> ainsi que des interconnexions réalisés avec du graphène.<sup>55</sup>

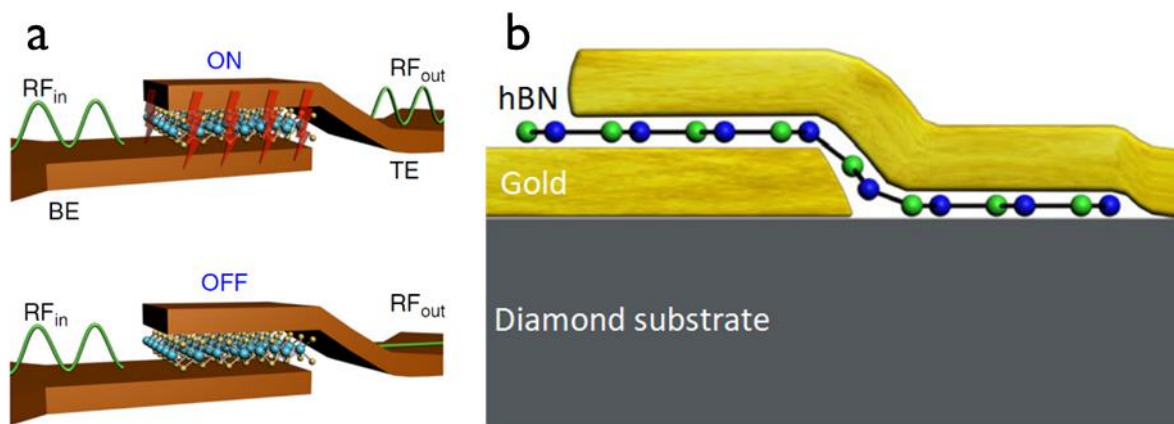
Le composant le plus démontré dans la littérature est le transistor RF à effet de champ (RF-FET). Ces RF-FET peuvent servir à de multiples applications et notamment pour des fonctions d'amplification et de filtre du signal. Les propriétés des matériaux 2D permettent une ajustabilité des paramètres de ces RF-FET, non seulement par le matériau, mais aussi par son épaisseur, en fonction du besoin en fréquences. On retrouve par exemple des RF-FET à base de graphène, de MoS<sub>2</sub> ou encore de phosphore noir dont

les fréquences de fonctionnement varient en fonction du nombre de couches.<sup>53,54,56-62</sup> La FIG. 1-7.a et b présentent des transistors RF à base de MoS<sub>2</sub> et de phosphore noir respectivement.



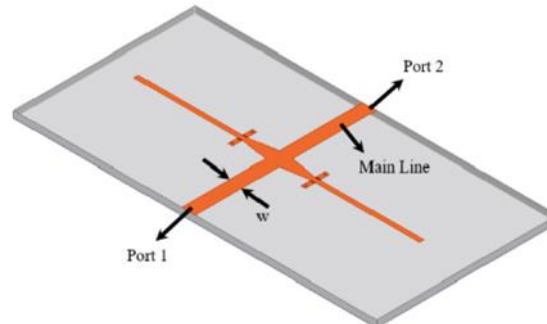
**FIG. 1-7.a) Image optique d'un RF-FET à base de MoS<sub>2</sub>.<sup>53</sup> b) Schéma d'une vue transversale d'un RF-FET à base de phosphore noir.<sup>61</sup>**

Plus récemment, des interrupteurs (« switch ») RF à base de MoS<sub>2</sub>, de TMDC et de h-BN ont été reportés.<sup>49,63,64</sup> Contrairement aux transistors présentés précédemment, ces switch RF sont fabriqués verticalement comme l'illustre la FIG. 1-8. Ce dispositif présente l'avantage d'avoir un mécanisme de switch non-volatile, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une tension nominale en continue pour maintenir un état (passant « ON » ou bloquant « OFF »). Les tensions nominales (+1V pour passer à l'état ON, -1 V pour passer à l'état OFF) sont très faibles par rapport aux tensions utilisées dans les technologies MEMS-RF (en anglais *Micro Electro Mechanical Systems*) utilisées pour les switch-RF (10-100 V) et la transition d'état se fait très rapidement (~30 ns pour le MoS<sub>2</sub> et ~15 ns pour le h-BN). De plus un tel dispositif présente une résistance à l'état ON faible ( $R_{ON} \sim 4 \Omega$  pour le MoS<sub>2</sub> et  $\sim 2.8 \Omega$  pour le h-BN) et une capacité à l'état OFF faible ( $C_{OFF} \sim 28 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$  pour le MoS<sub>2</sub> et  $\sim 1,3 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$  pour le h-BN). Il reste néanmoins des facteurs à améliorer, par exemple l'endurance du dispositif (> 20 cycles pour ces deux matériaux) ou encore les pertes d'insertion (~0.3 dB pour ces deux matériaux).



**FIG. 1-8. Illustrations simplifiées de switch RF à base de a) MoS<sub>2</sub> à l'état ON et OFF,<sup>49</sup> et b) de h-BN.<sup>64</sup>**

Il est aussi possible de réaliser des déphaseurs et des modulateurs de phase à partir de ces matériaux, principalement dans le domaine optique,<sup>65,66</sup> mais aussi dans le domaine RF.<sup>51,67,68</sup> Un exemple de design pour un déphaseur RF à base de graphène est présenté sur la FIG. 1-9. Un tel design permet un contrôle dynamique de la phase en fonction de la tension appliquée.



**FIG. 1-9. Représentation géométrique d'un déphaseur à base de graphène.**<sup>51</sup>

Enfin, concernant les circulateurs, on trouve à l'heure actuelle quelques exemples dans la littérature, mais pour l'heure aucun circulateur à base de matériaux 2D n'adresse des fréquences dans le domaine RF, et les exemples issus de la littérature concernent des circulateurs optiques.<sup>52,69</sup>

En se basant sur la littérature, on peut donc imaginer à moyen-long terme un module T/R intégrant des matériaux 2D de façon monolithique sur des substrats compatibles des technologies CMOS. D'autres fonctions RF, en dehors du module T/R, peuvent en outre être adressées avec les matériaux 2D. On trouve par exemple des mixeurs optoélectroniques à base de graphène,<sup>70</sup> qui permettent de convoluer un signal optique avec un signal RF passant dans le graphène. On retrouve également des antennes patch réalisées avec du graphène,<sup>50</sup> des diodes Schottky à base de MoS<sub>2</sub>,<sup>71</sup> des absorbants micro-ondes à base d'hétérostructures MoS<sub>2</sub>/graphène<sup>72</sup> (microwave absorbers) ou encore des dispositifs pour le blindage électromagnétique à base de graphène<sup>73</sup> (electromagnetic shielding).

### 1.3. Comparaison des propriétés des matériaux 2D d'intérêt pour cette étude

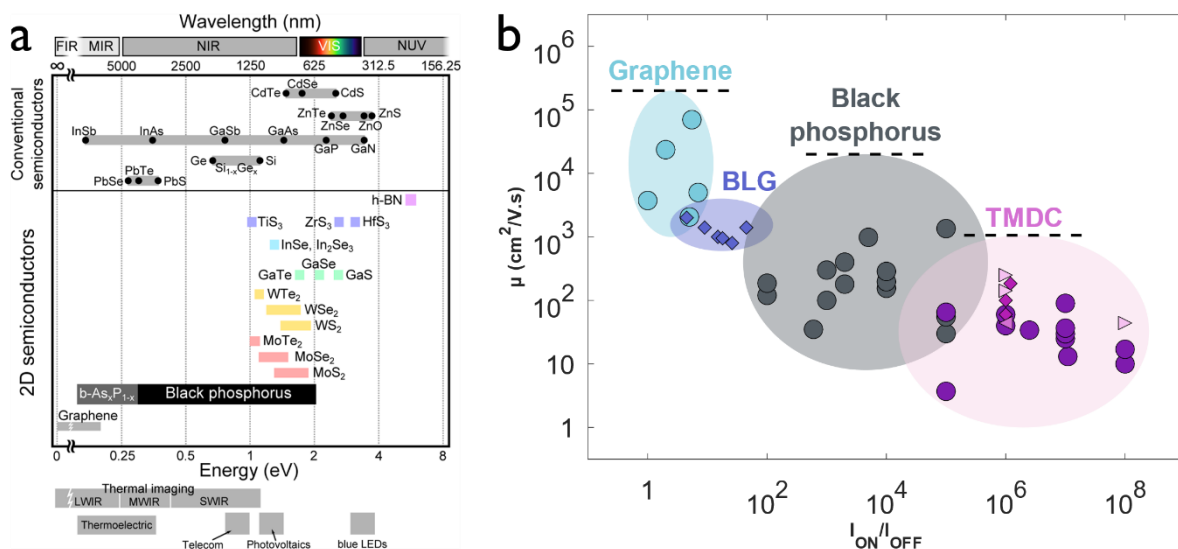
En comparant les SC 2D identifiés pour cette étude entre eux et avec le graphène, on constate que chacun aura ses spécificités, si on prend par exemple la taille du gap comme le montre la FIG. 1-10.a, on constate que les TMDC sont plutôt des matériaux ayant un gap élevé, par opposition, le graphène a un gap nul. Le BP est un matériau très intéressant car il permet d'avoir un intermédiaire entre le graphène et les TMDC en termes de gap.

Si on regarde maintenant les FOM (en anglais *Figure of Merit*) d'intérêt pour ce manuscrit, ce sont la mobilité électronique et le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  qui vont nous intéresser. Le graphique sur la FIG. 1-10.b présente ainsi la mobilité électronique en fonction du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  pour le graphène, le BP et les TMDC. Dans le cas des TMDC, qui ont toujours un gap de taille relativement élevée, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  restera toujours relativement élevé, dans la gamme  $10^5$ - $10^8$ ,<sup>74-94</sup> ce qui est parfaitement adapté aux applications que nous visons comme nous l'avons précédemment souligné.<sup>19,95</sup> C'est plutôt la mobilité électronique qui est, pour l'instant, relativement faible comparée à sa limite théorique qui est d'environ  $500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour le MoS<sub>2</sub>,<sup>20</sup> et de  $1060 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour le WS<sub>2</sub><sup>96,97</sup> qui est le TMDC du groupe VI (c'est-à-



dire à base de molybdène ou de tungstène) qui présente la mobilité théorique la plus élevée. Le BP quant à lui présente des rapports  $I_{ON}/I_{OFF}$  plus faibles, de l'ordre de  $10^2$ - $10^5$ ,<sup>7,54,98-106</sup> mais avec des mobilités électroniques plus élevées, allant jusqu'à  $5\,200\text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,<sup>107</sup> ce qui approche la limite théorique de  $20\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ .<sup>21</sup> Dans le cas du graphène, le facteur limitant, comme explicité précédemment, est le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  qui dans le meilleur des cas atteint environ 10 tout en conservant des mobilités élevées.<sup>108-112</sup> Ce rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  peut parfois être augmenté, mais c'est au détriment de la mobilité électronique, par exemple avec une bicouche de graphène qui permet d'obtenir un rapport de  $10^2$ ,<sup>113,114</sup> ou encore avec des traitement permettant de créer un gap dans celui-ci, avec lesquels on avoisine  $10^3$  pour des mobilités de l'ordre de  $1000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ .<sup>115,116</sup> La mobilité de hall la plus élevée reportée pour la bicouche de graphène s'élève à  $40\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,<sup>117</sup> mais l'ouverture du gap reportée pour cet échantillon est de 15 meV, ce qui est nettement inférieur aux spécifications présentées précédemment.

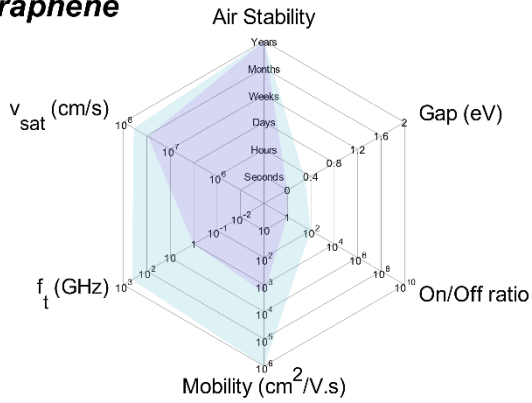
Ainsi, avec ces trois matériaux, il est possible de couvrir une grande gamme de propriétés électroniques, et ainsi selon le besoin (mobilité élevée, rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  élevé, etc...) de sélectionner le matériau adéquate.



**FIG. 1-10. a) Comparaison des bandes interdites pour différents SC 2D ainsi que pour le graphène. Les valeurs des bandes interdites pour les semi-conducteurs classiques ont été incluses à titre de comparaison. En bas de cette image, les bandes de fréquences correspondant certaines applications ont été affichées pour illustrer le potentiel de ces matériaux 2D.** **b) Graphique présentant la mobilité des porteurs de charge en fonction du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  pour le graphène,<sup>108-112</sup> la bicouche de graphène (BLG, en anglais *BiLayer Graphene*),<sup>113,114</sup> le BP<sup>7,54,98-106</sup> et différents TMDC (MoS<sub>2</sub> monocouche,<sup>74-77,86,88-94</sup> MoS<sub>2</sub> multicouches,<sup>78-80</sup> WS<sub>2</sub><sup>81</sup> et WSe<sub>2</sub><sup>82,83</sup>). Des ellipses sont tracées autour des différentes familles de matériaux pour mettre en avant les différences entre ces différents matériaux. Des lignes en pointillées sont dessinées en haut de chacune de ces ellipses, ces lignes correspondent aux limites théoriques pour le graphène ( $200\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ ),<sup>3</sup> le BP ( $20\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ )<sup>21</sup> et le WS<sub>2</sub> ( $\sim 10^3\text{ cm}^2/\text{V.s}$ )<sup>96,97</sup> qui est le TMDC du groupe VI (à base de molybdène ou de tungstène) avec la limite théorique la plus élevée. Ce graphique reprend le graphique de A. Castellanos-Gomez.<sup>118</sup>**

Nous avons donc dessiné sous forme de graphiques en toile d'araignée ces différents matériaux (graphène, BP, MoS<sub>2</sub>) pour permettre une vision plus globale des propriétés de chacun. Ces graphiques sont présentés sur la FIG. 1-11, pour plus de clarté, ces graphiques sont représentés en plus grand en Annexe A.

**Graphene**



**Avantages**

**Limites**

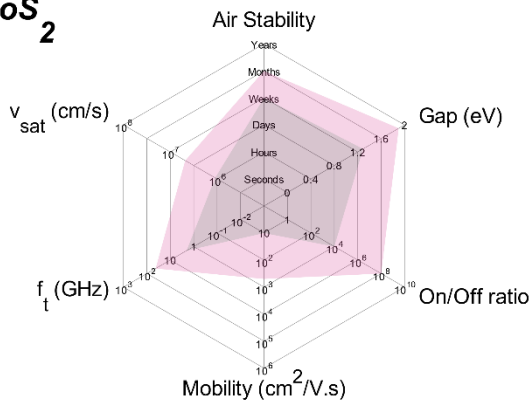
Stable dans l'air

Absence de gap

Mobilité très élevée

Rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  très faible

**MoS<sub>2</sub>**



**Avantages**

**Limites**

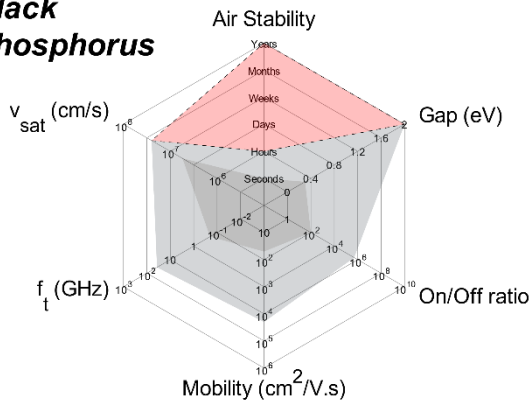
Gap élevé

Mobilité faible

Rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  élevé

Sensible à l'environnement

**Black Phosphorus**



**Avantages**

**Limites**

Gap modulable

Instable dans l'air  
Compensée par la passivation développée à TRT<sup>119</sup>

Mobilité satisfaisante

Difficile à obtenir

**FIG. 1-11.** Graphiques en toile d'araignée pour le graphène, le MoS<sub>2</sub>, et le BP. Ces graphiques relatent de la stabilité dans l'air, la taille du gap, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , la mobilité électronique, la fréquence de coupure et la vitesse de saturation des porteurs de charge. Pour chacun d'entre eux, nous avons essayé de dresser un panel pour ces propriétés en indiquant des valeurs limites permettant de voir la variabilité de chacun de ces paramètres. La partie en rouge pour le BP correspond à ce même matériau avec une couche de passivation développée au cours de cette thèse<sup>119</sup> permettant d'améliorer sa stabilité dans l'air.

Ainsi, nous avons décidé de concentrer cette étude sur les deux matériaux pour lesquels nous avons dressé cet état de l'art, le MoS<sub>2</sub> et le BP. Ces deux matériaux étant deux exemples prototypiques des SC 2D, nous souhaitons tout de même que les procédés développés soient compatibles des autres SC 2D. D'un point de vue applicatif, le MoS<sub>2</sub> est aux antipodes du graphène, il présente un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  nettement plus élevé, mais sa mobilité est relativement faible. Le BP quant à lui permet un compromis

entre le graphène et le MoS<sub>2</sub>, il garde un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  acceptable, pour une mobilité relativement élevée.

## 1.4. Position du problème et but de la thèse

Au vu de l'état de l'art de la littérature, les matériaux 2D suscitent un très grand intérêt de la part de l'industrie de l'électronique RF. On retrouve parmi ces industriels Thales, Samsung,<sup>120</sup> GlobalFoundries<sup>121</sup> ou encore l'IMEC (*Interuniversity Microelectronics Centre*)<sup>122,123</sup>, qui ont tous communiqué sur ce sujet.

C'est pour cette raison que Thales Research & Technology développe depuis une dizaine d'années un axe de recherche destiné à maîtriser les matériaux 2D de manière aussi bien scientifique que technologique afin de les intégrer dans des dispositifs. L'objectif à long terme est de valider le potentiel de ces matériaux pour des applications à l'échelle du groupe, notamment les télécoms, l'aérospatial et la défense et sécurité. Un premier travail dans ce sens avait été effectué sur le graphène lors des thèses de S. Mzali (2016) qui consistait à développer des transistors à base de graphène (GFET) et A. Montanaro qui consistait à développer des mélangeurs optoélectroniques pour des applications dans le domaine RF (2018).<sup>124,125</sup> Néanmoins, l'absence de gap du matériau est préjudiciable pour les applications RF. La littérature estime ainsi que, pour des applications de commutation RF, un gap de 360 meV,<sup>126</sup> 400 meV<sup>127</sup> voire 500 meV<sup>128</sup> est nécessaire. Il est possible d'ouvrir le gap du graphène, en utilisant un dopage,<sup>129,130</sup> ou encore des jeux de contrainte.<sup>131</sup> Toutefois, les tentatives intéressantes rapportées dans la littérature demeurent insuffisantes.

Dans cette thèse, nous nous intéressons donc aux SC 2D, qui ont à la fois un gap non-nul et une bonne mobilité électronique. Malgré leurs propriétés très intéressantes pour les applications RF, leur intégration dans des dispositifs pose toutefois un certain nombre de contraintes qu'il convient de lever.

En particulier, un des principaux problèmes posés à l'heure actuelle est que les procédés ne sont pas compatibles de la fabrication grande surface de dispositifs. Ainsi, de manière générale, les preuves de principes de composants RF rapportées dans la littérature sont réalisées sur de faibles dimensions (typiquement de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^2$ ) avec des procédés souvent spécifiques.

Par opposition, le but de cette thèse est de développer les procédés technologiques grande surface nécessaires à l'utilisation des SC 2D dans des dispositifs RF.

Plus spécifiquement, nous avons identifié différents défis technologiques pour lesquels nous souhaitons proposer une, voire plusieurs solutions. Le premier défi que nous avons choisi d'adresser est l'obtention de couches minces de SC 2D stables (i.e., protégées de l'environnement) sur des grandes surfaces afin de s'affranchir des limites de géométries actuelles. Le second défi concerne la caractérisation des couches 2D obtenues. Le troisième défi que nous adressons concerne la fabrication de composants pour lequel nous souhaitons développer des briques technologiques compatibles grande échelle permettant d'intégrer ces matériaux dans différents composants.

Les résultats seront présentés en Chapitre 4 et Chapitre 5.

## Chapitre 2 Présentation des SC 2D d'intérêt

Comme nous l'avons décrit précédemment, pour cette étude, nous souhaitons nous intéresser à des SC 2D présentant à la fois un gap non-nul et une forte mobilité électronique. On s'intéressera pour cela à deux exemples parmi les plus prototypiques des SC 2D : le MoS<sub>2</sub> et le phosphore noir (BP), communément appelé phosphorène sous sa forme 2D. Comme présenté précédemment sur la FIG. 1-2, la FIG. 1-10 et la FIG. 1-11, ces deux matériaux sont complémentaires et permettent de couvrir une grande variété de gap, tout en offrant des mobilités intéressantes. Ces deux matériaux vont nous permettre de développer des technologies de caractérisation et de fabrication qu'on pourra par la suite appliquer à bon nombre d'autres SC 2D similaires.

Nous allons présenter dans ce chapitre ces deux matériaux. Pour chacun d'eux, i) nous présenterons de façon succincte leur morphologie et leur propriétés, ii) nous présenterons ensuite les méthodes permettant de les obtenir sous leur forme 2D, iii) puis nous dresserons une présentation des différentes techniques permettant de les caractériser et enfin, iv) nous parlerons de leur stabilité dans des conditions ambiantes ainsi que de leur dégradation.

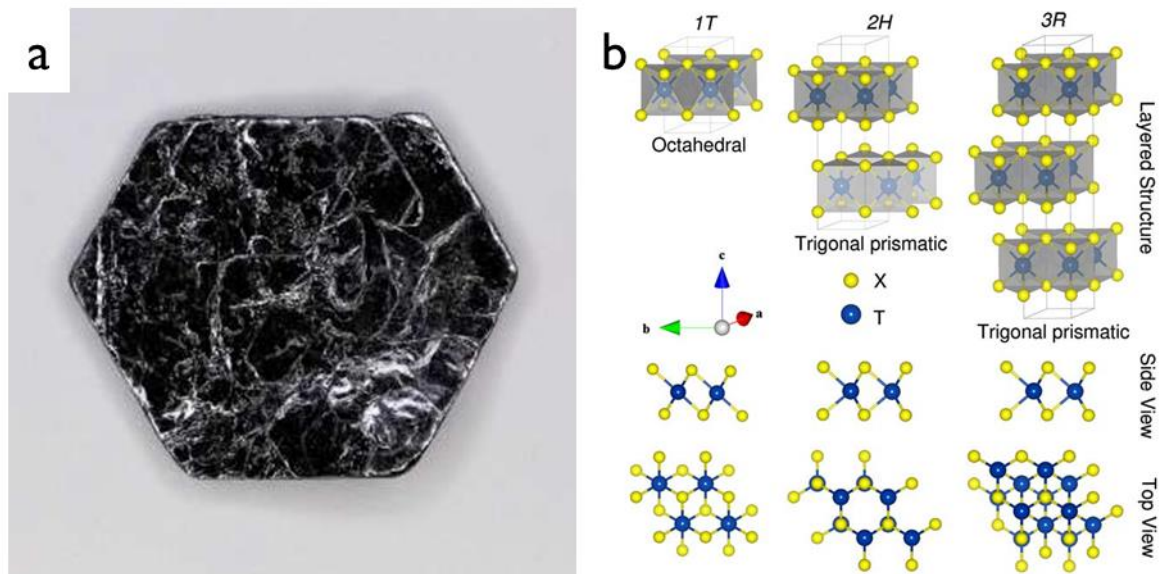
### 2.1. Disulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>)

Le MoS<sub>2</sub> fait partie de l'ensemble des TMDC, une famille de matériaux qu'il est possible de décliner sous la forme 2D dont les propriétés dépendent de leur composition chimique. La formule générale de ces matériaux est MX<sub>2</sub>, où M est un métal de transition (groupe IV à X dans la table de Mendeleïev) et X un chalcogène (S, Se ou Te). Parmi ces matériaux, on retrouve des métaux (ex : NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, etc.), des semi-métaux (ex : WTe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, etc.) ou encore des semi-conducteurs (ex : MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, etc.). Les propriétés de ces matériaux peuvent être ajustées en fonction de leur structure cristalline et du nombre de couches les constituant. Ils peuvent également être empilés pour former une hétérostructure de van der Waals.

#### 2.1.1. MoS<sub>2</sub> : du matériau massif au mono-feuillet

Le MoS<sub>2</sub> dans sa forme massive est un solide noir cristallisé comme présenté sur la FIG. 2-1.a. Sa monocouche a une épaisseur théorique de 0,615 nm<sup>132</sup> et est constituée de trois plans atomiques : deux plans hexagonaux de soufre (S) et un plan intermédiaire de molybdène (Mo) reliés entre eux par des liaisons covalentes. Le MoS<sub>2</sub> peut se présenter sous différents polytypes, comme illustré sur la FIG. 2-1.b, octahedral (1T et 1T') et trigonal prismatique (2H et 3R).<sup>133,134</sup> Les polytypes 1T, 1T' et 3R sont métastables alors que le polytype 2H est stable, c'est sous cette forme qu'on trouve généralement le MoS<sub>2</sub> à l'état naturel.

Sous sa forme bidimensionnelle, seuls les polytypes 1T, 1T' et 2H sont possibles, le polytype 3R se différenciant du polytype 2H par un empilement différent des couches. Les polytypes 1T et 1T' sont métalliques alors que le polytype 2H est semi-conducteur,<sup>134,135</sup> c'est pourquoi cette thèse porte sur le polytype 2H de ce matériau.

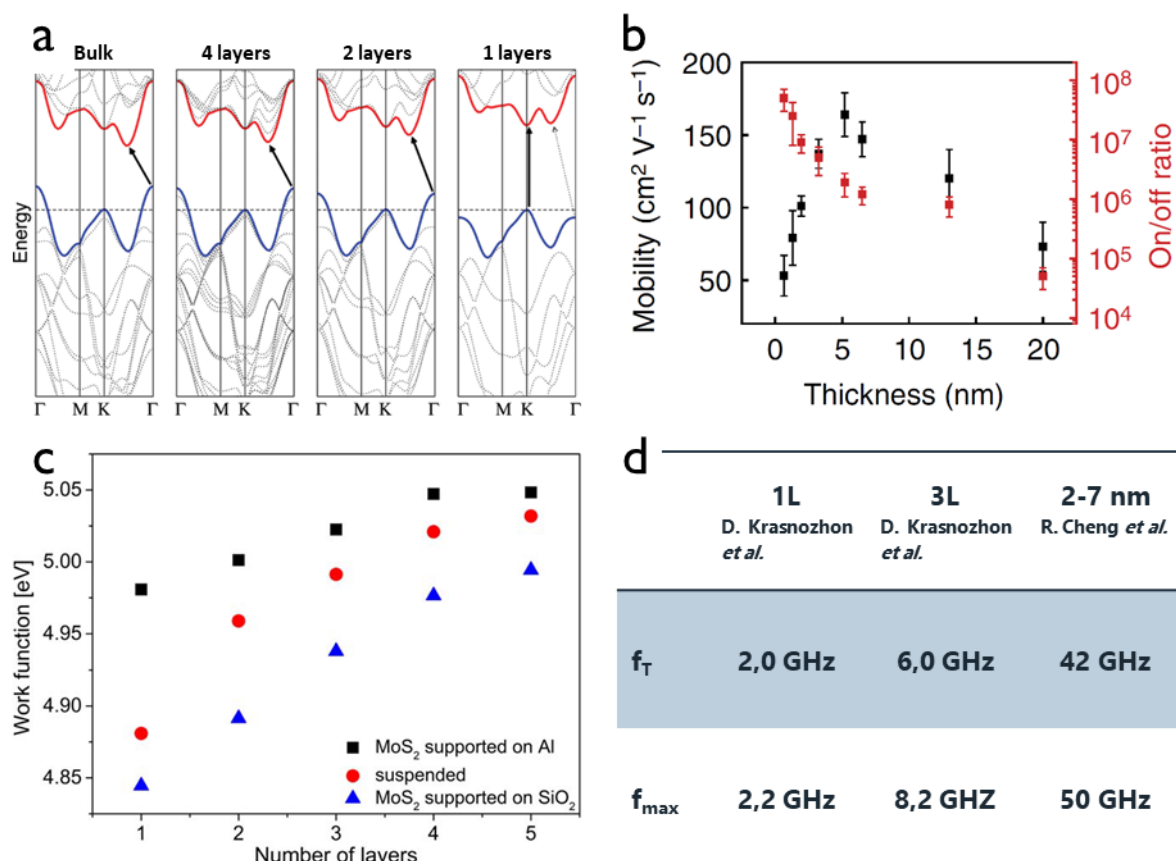


**FIG. 2-1.a) Photo d'un cristal de MoS<sub>2</sub>.<sup>136</sup> b) Représentation schématique des trois polytypes du MoS<sub>2</sub>.<sup>133</sup>**

Ce matériau, comme la plupart des SC 2D, présente un intérêt particulier car ses propriétés mécaniques, électroniques ou encore optiques peuvent être ajustées avec le nombre de couches qui le constituent.<sup>137-139</sup> Nous présentons dans la suite les propriétés les plus pertinentes en vue des applications électroniques hautes fréquences, les références<sup>140-143</sup> présentent quant à elles des revues exhaustives des propriétés du MoS<sub>2</sub>.

La FIG. 2-2 présente les variations de différentes propriétés du MoS<sub>2</sub> en fonction de son épaisseur. On retrouve dans un premier temps le diagramme de bandes du MoS<sub>2</sub> (FIG. 2-2.a). Sous sa forme 2D, celui-ci présente, pour des épaisseurs supérieures à la monocouche, un gap indirecte.<sup>6</sup> La largeur de ce gap augmente en diminuant le nombre de feuillets, jusqu'à la limite d'une monocouche, qui présente un gap direct de 1,9 eV (contre 1,29 eV pour du MoS<sub>2</sub> massif). Cette variation s'accompagne d'une modulation de la mobilité des électrons,<sup>56</sup> selon une tendance non-monotone encore sujette à controverse (FIG. 2-2.b), ainsi que du travail de sortie<sup>144</sup> (FIG. 2-2.c).

De plus, elle se traduit par des variations de caractéristiques de composants types RF-FET<sup>53,56</sup> : notamment, leur rapport ON/OFF (rapport entre le courant à l'état passant et à l'état bloquant en fonctionnement DC, proportionnel à la taille du gap du matériau utilisé<sup>19</sup> par la relation  $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} \propto \exp\left(\frac{E_G}{mk_B T}\right)$ , FIG. 2-2.b), la nature du contact métal-SC 2D ou des fréquences de coupures, en courant ( $f_T$ ) et en puissance ( $f_{max}$ ) (FIG. 2-2.d).

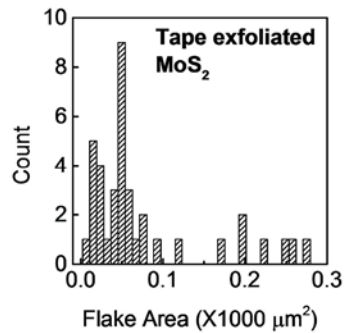


**FIG. 2-2.** a) Diagrammes de bande calculés pour le MoS<sub>2</sub> sous sa forme massive et pour quatre, deux et une monocouche(s) de MoS<sub>2</sub>.<sup>145</sup> b) Mobilité et rapport ON/OFF de RF-FETs à base de MoS<sub>2</sub> en fonction du nombre de couches.<sup>56</sup> c) Variation du travail de sortie pour le MoS<sub>2</sub> en fonction du nombre de couches qui le constitue sur différents substrats.<sup>144</sup> d) Tableau récapitulatif de la variation de la fréquence de coupure en courant et en puissance de RF-FET à base de MoS<sub>2</sub> en fonction du nombre de couches qui constituent le canal. Les données pour 1 et 3 couches ont été extraites de la référence D. Krasnozhan *et al.*<sup>53</sup> et les données correspondant à des feuillets de 2-7 nm de la référence R. Cheng *et al.*<sup>56</sup>

Pour cette thèse, nous avons choisi dans un premier temps de développer des briques technologiques pour la fabrication de dispositifs utilisant des monocouches. Cependant, ces procédés restent compatibles des multicouches, permettant de conserver les propriétés modulables offertes par le MoS<sub>2</sub> en vue de la fabrication de dispositifs reconfigurables.

### 2.1.2. Méthodes d'obtention du MoS<sub>2</sub> sous sa forme 2D

La technique la plus largement utilisée pour obtenir des matériaux sous leur forme 2D est l'exfoliation mécanique, présentée dans le Chapitre 1. Malgré ses qualités, cette technique présente cependant certaines limites : c'est une méthode très fastidieuse, il faut replier plusieurs fois le ruban adhésif sur lui-même afin de séparer les couches, et on ne connaît à l'avance ni l'emplacement, ni la morphologie, ni la quantité de feuillets qui sera obtenue.



**FIG. 2-3. Histogramme des surfaces de feuillets monocouches de MoS<sub>2</sub> obtenus par le biais de l'exfoliation classique.**<sup>146</sup>

Dans le cas du MoS<sub>2</sub>, la plupart des feuillets sont en général épais, et très peu des feuillets réellement 2D obtenus sont de dimensions supérieures à 100 μm<sup>2</sup> (FIG. 2-3),<sup>147</sup> ce qui a tendance à rendre la fabrication de dispositifs compliquée.

Des variantes de l'exfoliation mécanique ont ainsi été développées. On trouve notamment des techniques « Top down » qui utilisent des cristaux massifs, comme l'exfoliation en phase liquide,<sup>148-153</sup> l'exfoliation assistée à l'or,<sup>146,147,154,155</sup> ou encore la gravure couche par couche.<sup>156-161</sup> Ces techniques sont plutôt utilisées en recherche et permettent d'extraire des propriétés de référence de MoS<sub>2</sub>.

Pour des besoins de production sur de grandes surfaces, la communauté s'est rapidement tournée vers des techniques de croissance/dépôt (« Bottom up »), permettant d'obtenir ce matériau sur des wafers entiers au détriment de la qualité cristalline du matériau. On peut notamment citer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais *Chemical Vapor Deposition*),<sup>162-167</sup> qui est la technique la plus avancée, la MBE (en anglais *Molecular Beam Epitaxy*),<sup>168,169</sup> la sulfuration de films de molybdène,<sup>170-172</sup> l'ALD (en anglais *Atomic Layer Deposition*),<sup>173,174</sup> et la PLD (en anglais *Pulsed Laser Deposition*).<sup>175-179</sup> La FIG. 2-4 répertorie les types, les tailles typiques de feuillets ainsi que certains avantages et inconvénients pour ces différentes méthodes, dont nous présentons une vision plus détaillée en Annexe B.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons pour objectif de développer les briques technologiques autour du MoS<sub>2</sub> dans le but d'une intégration de celui-ci dans des applications hyperfréquences. Nous avons décidé de travailler sur du matériau exfolié, qui est le matériau de référence en termes de propriétés. Nous nous affranchissons ainsi des étapes de croissance et de transfert du matériau pouvant avoir un impact sur ces performances.

Précisément, pour obtenir un rendement meilleur qu'en exfoliation mécanique classique, l'approche qui a retenu notre attention est l'utilisation d'une couche sacrificielle d'or. Elle repose sur le fait que les forces de liaison entre l'or et le soufre contenu dans MoS<sub>2</sub>, sont supérieures à la fois aux forces de liaison entre le soufre et la silice (SiO<sub>2</sub>) et aux forces de van der Waals entre les couches de MoS<sub>2</sub>.<sup>147,154,180</sup> Le MoS<sub>2</sub> est ensuite transféré sur un substrat isolant.<sup>155</sup> Une variante consiste d'ailleurs à utiliser directement l'or comme substitut de ruban adhésif pour venir déposer le MoS<sub>2</sub> directement sur n'importe quel substrat.<sup>146</sup>



	<i>Top down vs. Bottom up</i>	<i>Taille des feuilletts (actuels)</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>	<i>Ref.</i>
<b>Exfoliation</b>	Top down	< 10 $\mu\text{m}$	Matériau de référence, de très bonne qualité : peu de défauts, pas de joints de grains Extensible à d'autres matériaux 2D Facile à mettre en place	Surfaces trop faibles Problème de contrôle (taille, morphologie, nombre de couches, etc...)	146,147
<b>Exfoliation assistée à l'or</b>	Top down	~100 $\mu\text{m}$	Feuillets de dimensions compatibles avec la réalisation de dispositifs	Exposition à un procédé de transfert du matériau	146,147,154,155
<b>Exfoliation en phase liquide</b>	Top down	~0,1 $\mu\text{m}$	Matériau de référence	Dimensions trop faibles	148–153
<b>Affinement couche par couche</b>	Top down	~30 $\mu\text{m}$	Compatible multi- matériaux Facile à mettre en place	Exposition du matériau aux plasmas utilisés	156–161
<b>Croissance CVD</b>	Bottom up	> 100 $\mu\text{m}$	A long terme compatible pleine plaque (> 1 $\text{cm}^2$ )	Adaptation spécifique pour chaque matériau Développé principalement sur la monocouche Couches Polycristallines	162–167
<b>Croissance MBE</b>	Bottom up	10-100 $\mu\text{m}$	A long terme compatible pleine plaque (> 1 $\text{cm}^2$ )	Couches Polycristallines	168,169
<b>Sulfuration de films de Mo</b>	Bottom up	10-100 $\mu\text{m}$	A long terme compatible pleine plaque (> 1 $\text{cm}^2$ )	Couches Polycristallines	170–172
<b>Croissance ALD</b>	Bottom up	?	A long terme compatible pleine plaque (> 1 $\text{cm}^2$ )	Peu développé, pas encore de monocouches	173,174
<b>Croissance PLD</b>	Bottom up	~1 cm	<b>A long terme compatible pleine plaque (&gt; 1 <math>\text{cm}^2</math>) Extensible aux autres TMDC<sup>178</sup> Possibilité de croissance d'hétérostructures<sup>179</sup></b>	<b>Couches Polycristallines</b>	175–179

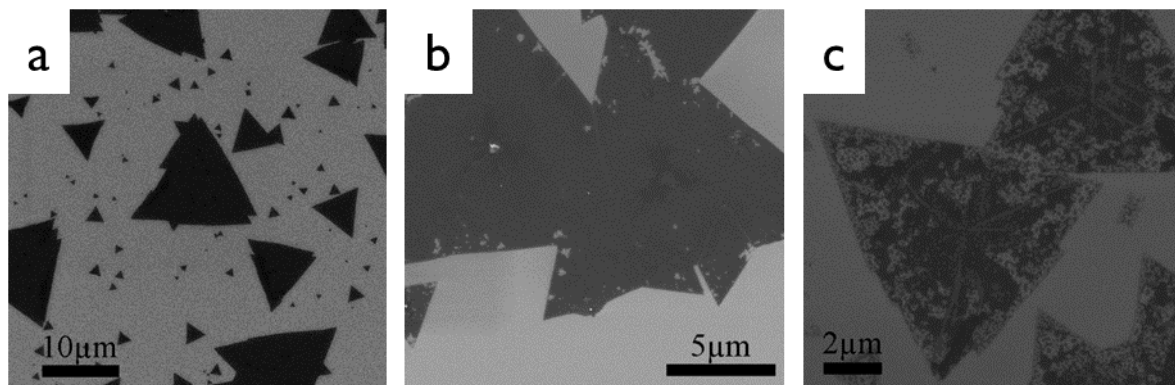
FIG. 2-4. Tableau récapitulatif des différentes méthodes citées pour obtenir du  $\text{MoS}_2$  sous sa forme 2D (liste non exhaustive), les résultats obtenus en croissance PLD encadrés dans ce tableau correspondent à des résultats obtenus pendant cette thèse.



### 2.1.3. Vieillessement et dégradation

Bien que nous travaillions sur le matériau de référence, c'est-à-dire avec la meilleure qualité disponible, d'autres paramètres peuvent affecter ses performances. C'est notamment le cas lorsque le matériau subit un vieillissement ou une dégradation dues à son environnement. La stabilité des matériaux bidimensionnels dans des conditions ambiantes est donc un paramètre à maîtriser. Sous la forme d'une monocouche, la dégradation a lieu plus rapidement que dans le cas d'un matériau massif. Les FIG. 2-5.a, b et c présentent des images réalisées avec un microscope électronique à balayage (SEM en anglais *Scanning Electron Microscopy*) du MoS<sub>2</sub> monocouche au fil du temps. Force est de constater que la dégradation du MoS<sub>2</sub> se produit en premier au niveau des bords et des joints de grain. Au bout d'un an, le matériau n'est plus utilisable pour réaliser des composants électroniques.

Le mécanisme de dégradation se produit de la manière suivante : des atomes d'oxygène viennent substituer les atomes de soufre. En effet, au fil du temps, le rapport Mo/S passe de 1/2 pour l'échantillon après croissance à 1/1,05 après un an, en contrepartie, le pourcentage de molybdène oxydé (liaison Mo-O) augmente au cours du temps (~14,4% après six mois, ~34,8% après un an).<sup>181</sup>



**FIG. 2-5. Images SEM du MoS<sub>2</sub>, a) après croissance, b) après 6 mois et c) après 1 an, conservé dans une salle blanche classe 100.**<sup>181</sup>

La dégradation du MoS<sub>2</sub> exfolié est plus lente que celle du matériau issu de la croissance CVD,<sup>181</sup> cependant elle a tout de même lieu.<sup>182</sup> Cela peut s'expliquer par le fait qu'un feuillet exfolié a une plus faible quantité de défauts (lacunes de soufre, joints de grains, etc...). Sur un feuillet relativement épais (~60 nm), des « bulles » peuvent apparaître à la surface du MoS<sub>2</sub> après 240 jours conservé à l'air.<sup>182</sup> Ces bulles correspondent à du Mo oxydé qui, à cause de sa nature hygroscopique, va absorber l'humidité ambiante et donc gonfler pour former ces « bulles ». Ces « bulles » peuvent atteindre jusqu'à 60 nm de hauteur, soit environ l'épaisseur du feuillet.

### 2.1.4. Caractérisation du MoS<sub>2</sub>

Comme nous l'avons précisé précédemment, différents paramètres ont un impact sur les caractéristiques du MoS<sub>2</sub>. C'est notamment le cas du nombre de couches et l'état de vieillissement/dégradation du matériau, mais également des contraintes ou du dopage. Ainsi, il est important de pouvoir quantifier ces paramètres de manière précise. Pour la caractérisation de matériaux 2D, les outils les plus fréquemment utilisés sont des outils de caractérisation permettant une analyse non-destructive de ces matériaux, ce qui exclut les techniques de microscopie électronique. Par exemple, utiliser un SEM, dans lequel un

faisceau d'électrons va balayer la surface de l'échantillon, peut induire un changement de phase du MoS<sub>2</sub> de sa phase 2H vers 1T le rendant ainsi métallique.<sup>183</sup>

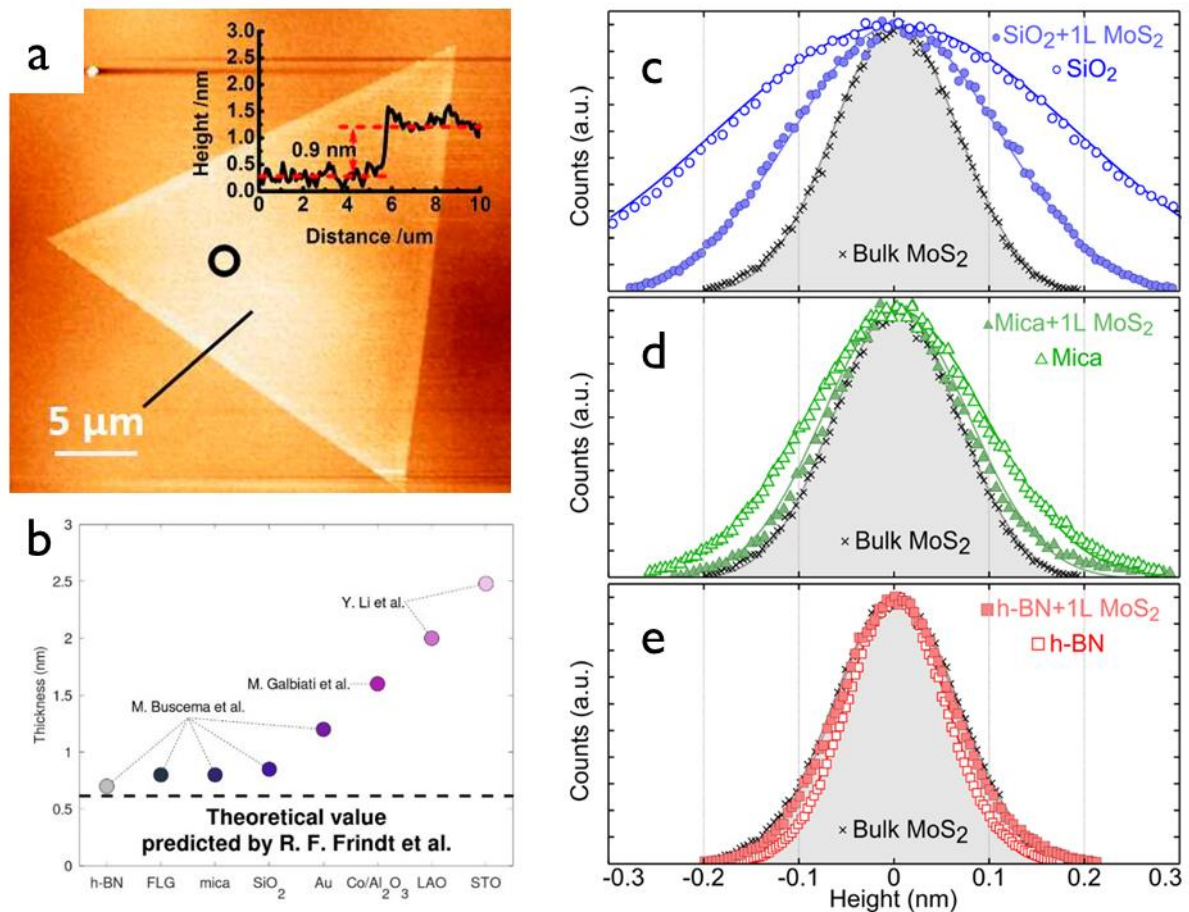
Les techniques de caractérisation non destructives les plus utilisées pour l'étude du MoS<sub>2</sub> sont, la micro-spectroscopie Raman, la micro-spectroscopie en photoluminescence (PL), la microscopie à force atomique (AFM en anglais *Atomic Force Microscopy*) ainsi que la spectrométrie photoélectronique X (XPS en anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Il existe également d'autres techniques de caractérisation pour une appréciation plus locale, moins fréquemment utilisées, parmi lesquelles on peut citer la microscopie à effet tunnel (STM en anglais *Scanning Tunneling Microscopy*) ou encore le SEM (*Scanning Electron Microscopy*) et le TEM (*Transmission Electron Microscopy*) ; ces autres techniques sont présentées de manière succincte en Annexe C.

#### 2.1.4.1. Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie à sonde locale utilisée pour visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Pour l'étude des matériaux 2D, on utilise souvent cette technique afin de connaître l'épaisseur,<sup>184-188</sup> mais aussi la rugosité du matériau.<sup>189,190</sup> La FIG. 2-6.a présente une image AFM d'un feuillet monocouche de MoS<sub>2</sub>, avec le profil extrait donnant ainsi accès à l'épaisseur du feuillet.

On constate dans un premier temps que l'épaisseur d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> varie en fonction du matériau sur lequel il est déposé,<sup>187,191</sup> La FIG. 2-6.b présente sous forme de graphique une liste non exhaustive d'épaisseurs de monocouches mesurées en fonction du substrat. Les résultats obtenus, pour la plupart, varient autour de 0,8-1 nm voire plus dans certains cas. On constate qu'ils sont toujours supérieurs à la valeur prédite par la littérature.<sup>132</sup> Ceci peut être expliqué par différentes raisons : tout d'abord, par la rugosité du substrat,<sup>189</sup> par les interactions qui lient le MoS<sub>2</sub> au substrat, par la présence d'absorbants à la surface du MoS<sub>2</sub>,<sup>192</sup> ou encore par la différence de forces d'attraction substrat-pointe et MoS<sub>2</sub>-pointe.<sup>193,194</sup>

La rugosité est un paramètre qui dépend fortement du substrat.<sup>189</sup> En effet, la rugosité initialement présente sur le substrat aura une influence directe sur la rugosité de la monocouche de MoS<sub>2</sub>, comme le montre la FIG. 2-6.c, d et e. La rugosité minimale qui devrait être obtenue est celle obtenue sur le matériau massif, or on constate que la rugosité d'un substrat de SiO<sub>2</sub> ou encore de mica est plus dispersée que celle du MoS<sub>2</sub> massif. Ainsi, la rugosité obtenue pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> déposée sur ces substrats est supérieure à celle du MoS<sub>2</sub> massif, bien qu'elle soit inférieure à celle du substrat seul. Que cela soit en termes d'épaisseur mesurée ou de rugosité, le meilleur substrat semble être le substrat h-BN. En effet, un tel matériau, de par sa nature en feuillet, préserve la planéité du matériau 2D déposé à sa surface.<sup>195</sup>



**FIG. 2-6.** a) Image topographique AFM d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> issu de croissance CVD.<sup>186</sup> b) Graphique présentant l'épaisseur d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> en fonction du substrat sur lequel il est déposé. La valeur théorique donnée est celle prédite par F. Frindt *et al.*<sup>132</sup>; les données sur h-BN (en anglais *Hexagonal Boron Nitride*), sur FLG (en anglais *Few Layers Graphene*), sur mica, sur SiO<sub>2</sub> et sur l'or (Au) ont été extraites par M. Buscema *et al.*<sup>191</sup>; la donnée sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été extraite de M. Galbiati *et al.*<sup>187</sup>; les données sur LAO et STO ont été extraites par Li *et al.*<sup>196</sup> c), d) et e) Histogrammes des hauteurs obtenues avec des images topographiques AFM 100 nm x 100 nm pour des monocouches de MoS<sub>2</sub> sur c) SiO<sub>2</sub>, d) mica, e) h-BN comparé au MoS<sub>2</sub> massif et au substrat seul. Cette distribution des hauteurs est directement liée à la rugosité.<sup>189</sup>

L'épaisseur étant mesurée, il faut ensuite réaliser des caractérisations supplémentaires, afin de clairement identifier le nombre de couches, l'état de vieillissement/dégradation mais également le niveau de dopage et de contrainte présent au sein des feuillets de MoS<sub>2</sub> obtenus.

### 2.1.4.2. Micro-spectroscopie Raman à nombre d'onde élevé

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse locale, non destructive permettant de mettre en évidence les vibrations ioniques dans un matériau. Selon un modèle classique simple, les forces électrostatiques entre les ions adjacents peut être approximées par des forces de rappel de constante élastique K, auquel cas les fréquences  $\omega$  des modes de vibrations suivront la tendance suivante :

$$\omega \sim \sqrt{K/m} \quad (2.1)$$

Avec m la masse réduite du groupe d'ions impliqués. Ainsi, le nombre d'onde d'un mode est dépendant de la force de rappel impliquée. Dans le cas d'un matériau 2D, on aura donc des modes correspondants

aux liaisons entre les atomes au sein d'une monocouche (liaisons covalentes ou ioniques) et des modes correspondant aux forces de liaisons entre les couches (forces de van der Waals). Les liaisons entre les atomes dans une monocouche correspondant à des forces élevées, ces modes seront dits à nombre d'onde élevé. Par opposition, les forces de van der Waals qui relient les monocouches entre elles étant relativement faibles, les modes correspondants à ces forces seront dits à faible nombre d'onde.

- **Modes de vibration**

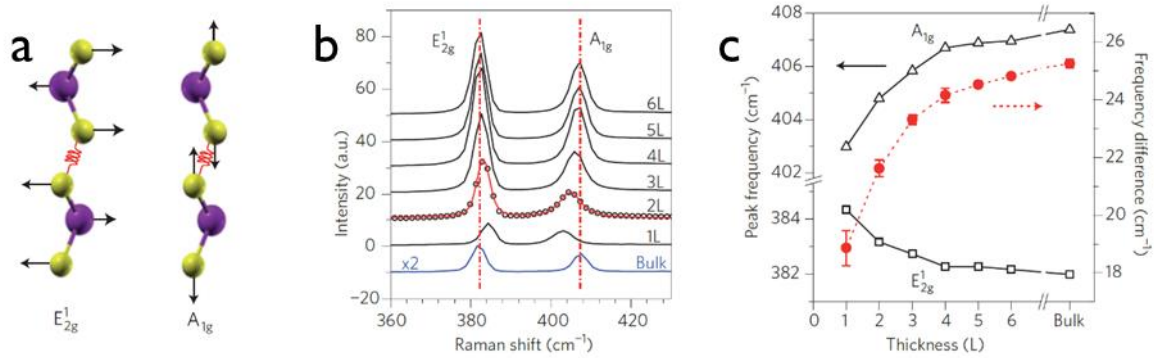
En spectroscopie Raman, hors résonance et à nombre d'onde élevé (HWN en anglais *High Wave Number*), 2 modes de vibration actifs du premier ordre sont utilisés pour caractériser le MoS<sub>2</sub>. La FIG. 2-7.a illustre ces modes de vibration. Le mode  $E_{2g}^1$  (associé au mode  $E'$  pour un nombre de couches impair avec des symétries différentes)<sup>197</sup> est un mode correspondant à la vibration dans le plan des atomes de soufre en opposition de phase avec les atomes de molybdène. Le mode  $A_{1g}$  (associé au mode  $A'_1$  pour un nombre de couches impair avec des symétries différentes)<sup>197</sup> est un mode correspondant aux vibrations hors plan des atomes de soufre.

- **Effet du nombre de couches**

Contrairement au graphène,<sup>198</sup> les rapports d'intensités de ces modes en fonction du nombre de couches constituant un feuillet ne seront pas utilisables pour déterminer le nombre de couches.<sup>192</sup> En effet, les variations d'intensité observées en fonction du nombre de couches ne sont pas uniformes même sur une région de même épaisseur. Cela peut s'expliquer par différentes raisons parmi lesquelles la stabilité de l'intensité du laser, la présence ou non d'adsorbat en surface de l'échantillon, etc...

Afin d'identifier le nombre de couches constituant un feuillet, on utilise les décalages Raman de ces deux modes de vibrations.<sup>140</sup> La FIG. 2-7.b montre les spectres Raman obtenus pour du MoS<sub>2</sub> constitué de 1 à 6 monocouches ainsi que le spectre pour le matériau massif. Les décalages Raman pour ces modes varient de façon monotone en fonction du nombre de couches avec un niveau de dopage et de contrainte constant. Lorsque l'épaisseur diminue de 6 à 1 monocouche, le décalage Raman pour le mode  $E_{2g}^1$ ,  $\omega(E_{2g}^1)$ , augmente, passant d'environ 382 cm<sup>-1</sup> à 385 cm<sup>-1</sup> et par opposition, le décalage Raman pour le mode  $A_{1g}$ ,  $\omega(A_{1g})$  diminue, passant d'environ 407 cm<sup>-1</sup> à 403 cm<sup>-1</sup>. Ces décalages Raman sont amenés à être légèrement modifiés en fonction de la longueur d'onde du laser incident.<sup>199</sup> Dans le cadre de cette étude, nous sommes équipés d'un laser dont la longueur d'onde est de 514,5 nm, et les résultats présentés ici correspondent à des spectres Raman obtenus à cette même longueur d'onde.

Ainsi, si on considère que le MoS<sub>2</sub> n'est pas dégradé, à dopage et contrainte constants, la différence de nombre d'onde entre ces deux modes,  $\Delta\omega = \omega(A_{1g}) - \omega(E_{2g}^1)$ , permet de déterminer précisément le nombre de couches qui constituent un feuillet comme illustré sur la FIG. 2-7.c. Cette technique est très efficace pour identifier le nombre de couches constituant un feuillet de 1 à 4 couches,<sup>192</sup> au-delà de 5 couches, il devient très compliqué de distinguer la variation de ces décalages Raman. Cet écart entre les nombres d'onde varie d'environ 18 cm<sup>-1</sup> pour une monocouche, 21 cm<sup>-1</sup> pour une bicouche, 23 cm<sup>-1</sup> pour une tricouche, 24 cm<sup>-1</sup> pour quatre couches et environ 25 cm<sup>-1</sup> pour 5 monocouches et plus.



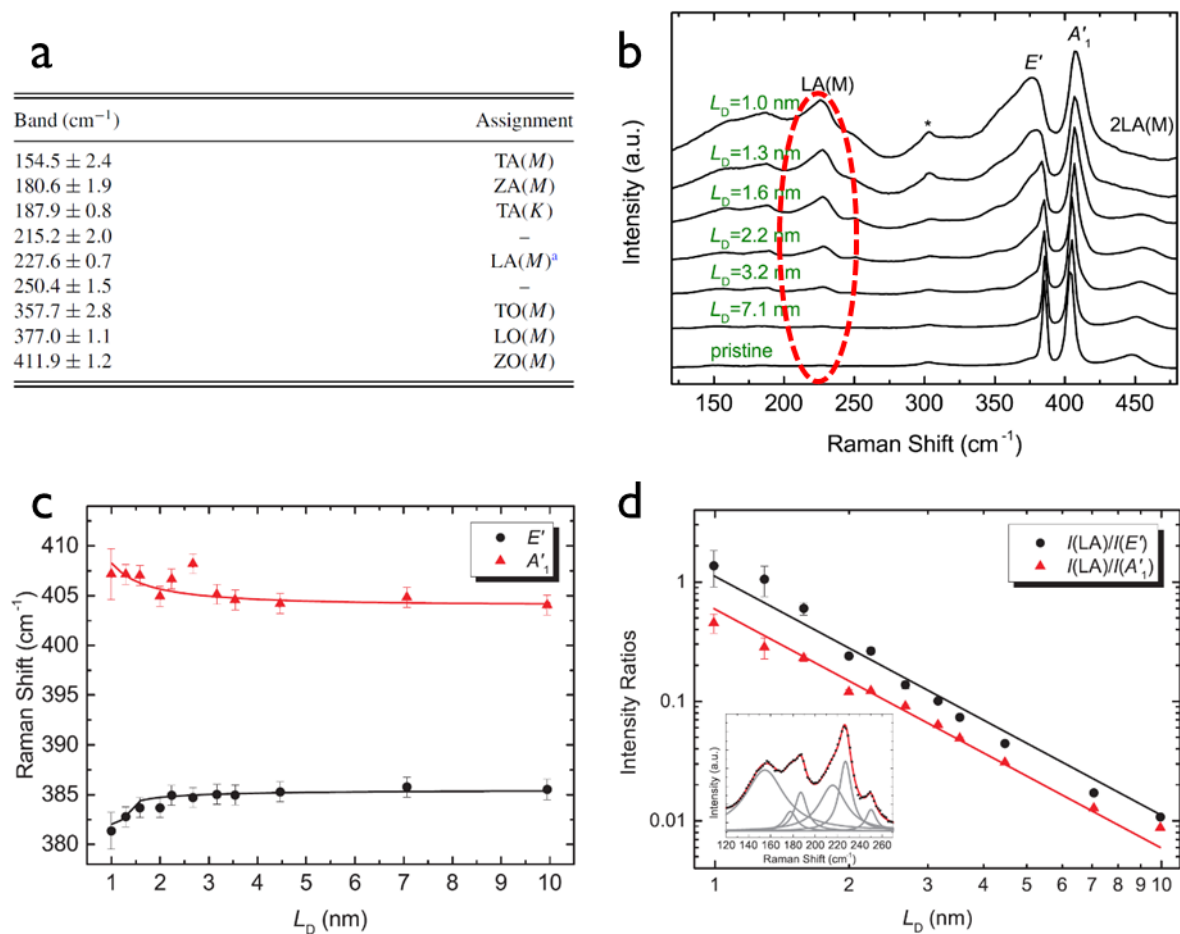
**FIG. 2-7.** a) Illustration schématique des modes de vibrations visibles aux Raman pour les modes dans le plan ( $E_{2g}^1$ ) et hors du plan ( $A_{1g}$ ) pour le MoS<sub>2</sub>. Le ressort rouge symbolise la liaison de vdW inter-couches. b) Spectres Raman du MoS<sub>2</sub> et c) écart fréquentiel  $\Delta\omega = \omega(A_{1g}) - \omega(E_{2g}^1)$  en fonction du nombre de couches constituant un feuillet.<sup>140</sup> Le nombre de couches a été déterminé indépendamment par AFM.

- **Effet de l'état de contrainte et du dopage**

Outre le nombre de couches, la spectroscopie Raman est aussi une technique qui permet, de manière indirecte, d'obtenir des informations concernant la contrainte ainsi que le dopage présent au sein d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>.<sup>188,200–204</sup> Ainsi, une contrainte en tension appliquée sur le matériau induira une diminution des décalages Raman pour les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  et par opposition, une contrainte en compression augmentera les décalages Raman de ces modes de vibrations. Quant au dopage, il affecte principalement le mode de vibration  $A_{1g}$  et très peu le mode  $E_{2g}^1$ . Un dopage de type « n » entrainera une diminution de la fréquence correspondant au mode  $A_{1g}$  (et dans une moindre mesure du mode  $E_{2g}^1$ ), tandis qu'un dopage de type « p » entrainera une augmentation de la fréquence de ces modes. Ces variations permettent donc une vision qualitative de l'état de contrainte et de dopage présent dans le matériau, ce qui permet notamment de voir comment un procédé de fabrication impactera les caractéristiques de celui-ci. Une vision plus détaillée, ainsi que des détails sur les expériences menant vers ces résultats sont présentés en Annexe D.

- **Effet de la dégradation/du vieillissement**

La spectroscopie Raman permet aussi de déterminer une quantité de défauts à partir d'une mesure de la distance entre deux défauts dans le MoS<sub>2</sub>, comme démontré par S. Mignuzzi *et al.*<sup>205</sup> Les défauts induisent de nouveaux modes Raman, listés sur la FIG. 2-8.a. Un de ces modes en particulier est utilisé pour quantifier la distance entre deux défauts dans le MoS<sub>2</sub> : le mode LA(M). La FIG. 2-8.b présente les spectres Raman pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> avec différentes distances inter-défauts ( $L_D$ ), qui est déterminée à partir de la densité de défauts induite par l'expérimentation ( $\sigma$  en  $cm^{-2}$ ) comme suit :  $L_D = \frac{1}{\sqrt{\sigma}}$ . Comme on peut le constater, plus la distance séparant deux défauts est courte, plus ce mode est intense par rapport aux modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$ . On constate aussi sur la FIG. 2-8.c que les fréquences correspondant aux modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  varient légèrement avec la distance inter-défauts, néanmoins cette variation n'est significative que pour des distances inter-défauts inférieures à 3 nm. La donnée intéressante concerne le rapport d'intensité entre le mode LA(M) et les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  présenté sur la FIG. 2-8.d. En effet, grâce à ces rapports d'intensité, il est possible d'identifier la distance inter défauts jusqu'à environ 10 nm.



**FIG. 2-8.a)** Tableau présentant les différents modes Raman activés par la présence de défauts et leurs assignement respectifs. **b)** Spectres Raman pour une monocouche de  $\text{MoS}_2$  avec différentes quantités de défauts ( $L_D$  : Longueur inter-Défauts) déterminées par grâce à la densité de défauts induite volontairement. Le mode LA(M) relatif de la quantité de défauts présent dans le  $\text{MoS}_2$  est entouré en rouge sur cette image. **c)** Décalages Raman des modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  en fonction de la longueur entre les défauts. **d)** Ratios d'intensité du mode LA(M) par rapport aux modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  en fonction de la distance entre les défauts.<sup>205</sup>

Une distance inter-défauts de 10 nm correspond à une densité de défauts moyennée sur la surface sur laquelle la spectroscopie Raman est réalisée de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Pour un spot laser de diamètre de  $1 \mu\text{m}$ , cette surface correspond à environ  $0,8 \mu\text{m}^2$ . Cette méthode ne permet donc pas d'évaluer des défauts ponctuels tels que des vacances de soufre, mais des quantités de défauts relativement grandes, c'est-à-dire au minimum à 8000 défauts sur cette surface pour 18,5 millions d'atomes de soufre.

La quantité de défauts, lorsqu'elle est relativement élevée ( $L_D < 3 \text{ nm}$ ,  $\sigma > 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) induit une augmentation légère de l'écart entre les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$ . Le vieillissement quant à lui a la tendance inverse.<sup>182</sup> La fréquence correspondant au mode  $E_{2g}^1$  semble augmenter tandis que celle correspondant au mode  $A_{1g}$  semble diminuer au cours du vieillissement.

Il est donc difficile de faire la différence entre l'effet d'une variation du nombre de couches, du dopage, de contraintes, du vieillissement et de la dégradation dans l'écart entre ces modes. Il est donc intéressant d'utiliser les modes à faible nombre d'onde en complément des modes HWN pour avoir une idée plus

précise sur ces différents paramètres. Bien que peu discutés dans la littérature, les modes faible nombre d'onde sont, à priori sensibles à la contrainte, au dopage et à la dégradation du matériau.

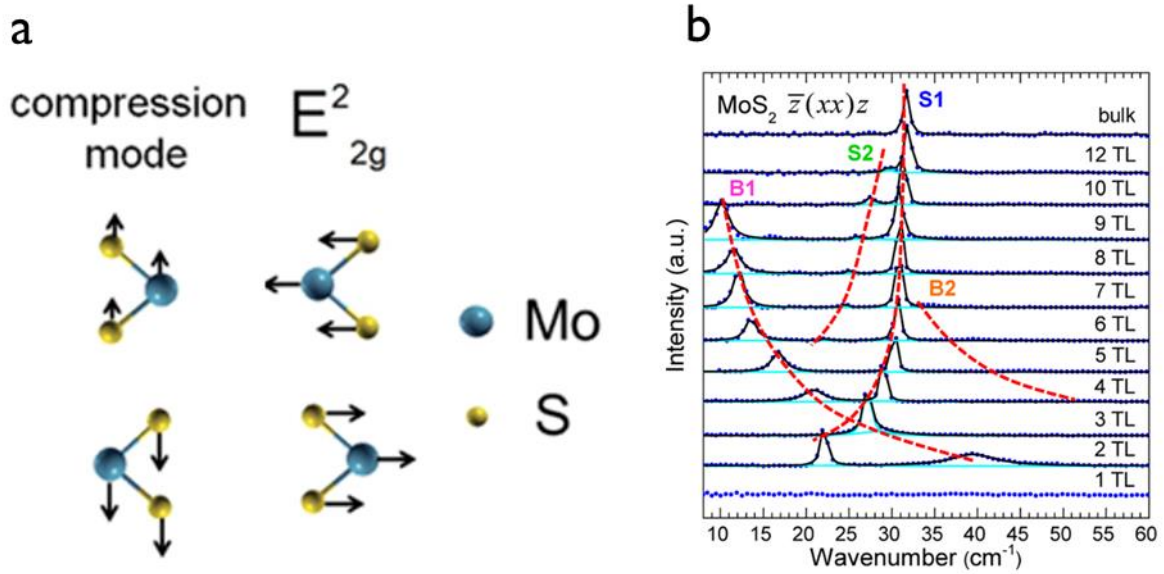
### 2.1.4.3. Micro-spectroscopie Raman à faible nombre d'onde

La spectroscopie Raman HWN permet une identification du nombre de couches constituant un feuillet si celui-ci est inférieur à 5. Cependant, les variations pour les modes de vibration HWN du MoS<sub>2</sub> lorsque le nombre de couches augmente au-delà de 5 sont trop faibles pour permettre une identification précise de celui-ci. En complément de la spectroscopie Raman HWN, il est intéressant d'utiliser la spectroscopie Raman à faible nombre d'onde (LWN en anglais *Low Wave Number*), correspondant aux modes de vibrations des ions d'une couche en opposition de phase avec les ions d'une couche adjacente.

La FIG. 2-9.a présente les modes de vibrations LWN correspondant au MoS<sub>2</sub>. À faible nombre d'onde, il sera donc possible d'observer le mode  $E_{2g}^2$ , dit « shear mode »<sup>206</sup> (S1 mode), qui correspond à la vibration dans le plan d'un feuillet par rapport aux feuillets voisins. Il sera aussi possible d'observer un mode de compression/respiration dit « compression mode » ou « breathing mode »<sup>206</sup> (B1 mode) qui correspond à la vibration hors du plan d'une couche par rapport aux couches voisines. Il est important de noter que pour une monocouche, ces modes n'existent pas car cette monocouche unique ne peut pas vibrer par rapport à d'autres monocouches. De plus, ces modes de vibrations sont typiquement moins intenses que les modes HWN<sup>207</sup> ce qui implique que l'acquisition de spectres sera plus longue.

Les modes S et B vont être grandement affectés par le nombre de couches qui constituent un feuillet.<sup>207</sup> Même si la littérature discute peu de ce sujet, les modes LWN sont, à priori sensibles à la contrainte, au dopage et à la dégradation du matériau, même si nous considérons ici un matériau non dégradé avec des niveaux de dopage et de contrainte constants. La FIG. 2-9.b montre les spectres Raman LWN de feuillets de MoS<sub>2</sub> pour différents nombres de couches. Le mode S1 verra ainsi sa fréquence augmenter lorsque le nombre de couches constituant un feuillet augmente. A l'inverse, le mode B1 verra sa fréquence diminuer avec l'augmentation du nombre de couches. De cette façon, il est possible d'identifier le nombre de couches relativement facilement jusqu'à 7 couches.<sup>199,207</sup> On trouve dans la littérature des spectres présentant jusqu'à 12 couches,<sup>208</sup> voire même 19 couches<sup>206</sup> cependant l'identification précise du nombre de couches nécessite une caractérisation croisée avec la photoluminescence et la microscopie à force atomique. On constate aussi que des modes S2 et B2 apparaissent, avec des intensités beaucoup plus faibles, ce qui rend leur observation plus compliquée.





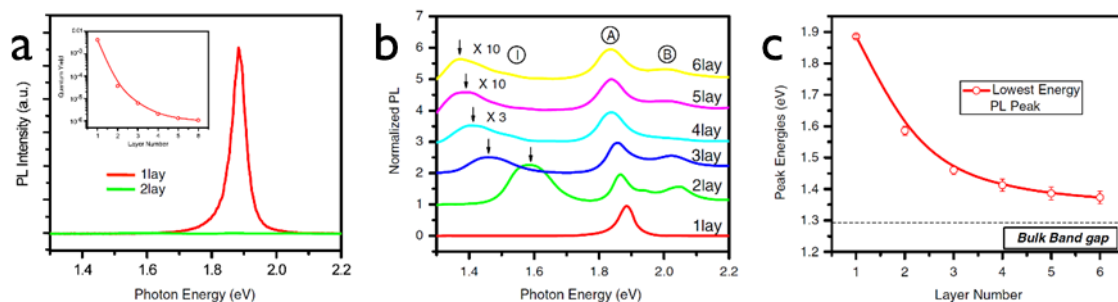
**FIG. 2-9.a)** Schémas des différents modes de vibrations actifs au Raman présents dans le MoS<sub>2</sub>.<sup>207</sup> **b)** Spectres Raman LWN du MoS<sub>2</sub> pour 1 à 12 couches, les « shear modes » sont dénotés S<sub>n</sub> et les « breathing modes » sont dénotés B<sub>n</sub>.<sup>208</sup>

#### 2.1.4.4. Micro-spectroscopie en photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie, utilisée notamment pour les semi-conducteurs, qui permet de mesurer la taille ainsi que la nature (directe ou indirecte) du gap. Il est intéressant d'utiliser cette technique pour des SC 2D, notamment pour estimer des rapports  $I_{ON}/I_{OFF}$  via la relation présentée précédemment :  $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} \propto \exp\left(\frac{E_G}{mk_B T}\right)$ .

- **Effet du nombre de couches**

Dans les cas où le gap est directe, l'intensité d'un signal de PL sera nettement supérieure par rapport aux cas où ce gap est indirecte.<sup>6</sup> Ainsi, on pourra facilement distinguer une monocouche (gap directe) des feuillets constitués de deux couches ou plus (gap indirecte) grâce à l'intensité du signal de PL comme l'illustre la FIG. 2-10.a. De plus, la PL permet notamment de connaître, en plus de sa nature, la taille du gap présente dans le matériau. Celle-ci diminue pour un nombre de couches croissant comme on peut le voir sur les FIG. 2-10.b et c.



**FIG. 2-10.a)** Spectre PL pour une mono- et une bicouche de MoS<sub>2</sub>. Encart : Rendement quantique de la photoluminescence en fonction du nombre de couches constituant un feuillet de MoS<sub>2</sub>. **b)** Spectres PL



normalisés par l'intensité du pic à environ 1,9 eV pour 1 à 6 couches de MoS<sub>2</sub>. c) Energie du plus pic de PL de plus basse énergie, correspondant au gap, dans le MoS<sub>2</sub> en fonction du nombre de couches (la ligne en pointillés donne la valeur du gap indirect pour le matériau massif).<sup>6</sup>

- **Effet de l'état de contrainte et du dopage**

Comme pour la spectroscopie Raman, la PL est aussi affectée par la contrainte et le dopage présent dans le matériau.<sup>188,200–203,209</sup> L'application d'une contrainte en compression (respectivement en tension) augmente (resp. diminue) la taille du gap. En PL, cela se traduit de la manière suivante : une contrainte biaxiale en compression (resp. en tension) entraîne une augmentation (resp. une diminution) de l'énergie et de l'intensité du signal obtenu. Le dopage aura aussi une influence sur la PL du MoS<sub>2</sub>. Un dopage de type n (resp. p) induira une diminution (resp. une augmentation) de la taille du gap. Ceci implique donc une diminution de l'énergie et de l'intensité du signal obtenu en PL. Une vision plus détaillée, ainsi que des détails sur les expériences menant vers ces résultats sont présentés en Annexe D.

- **Effet de la dégradation/du vieillissement**

La dégradation du MoS<sub>2</sub> entrainera une modification du spectre de PL. En effet, il a été constaté que lorsqu'une faible quantité de défauts est induite dans le matériau, le signal obtenu en PL semble augmenter,<sup>210</sup> comme le montre la FIG. 2-11.a. Cette augmentation est a priori due à un niveau de dopage, entraîné par les conditions ambiantes, qui augmente. Si cette quantité de défauts est amenée à augmenter encore plus, l'intensité va finalement diminuer<sup>211</sup> comme le montre le graphique de la FIG. 2-11.b, car la quantité de matériau va diminuer. Cette différence observée dans le spectre PL reste qualitative, et aucune étude ne donne de données quantitatives quant à la variation du spectre de PL en fonction de la quantité de défauts. Dans le cas du vieillissement, on retrouve également cette tendance.<sup>181</sup>

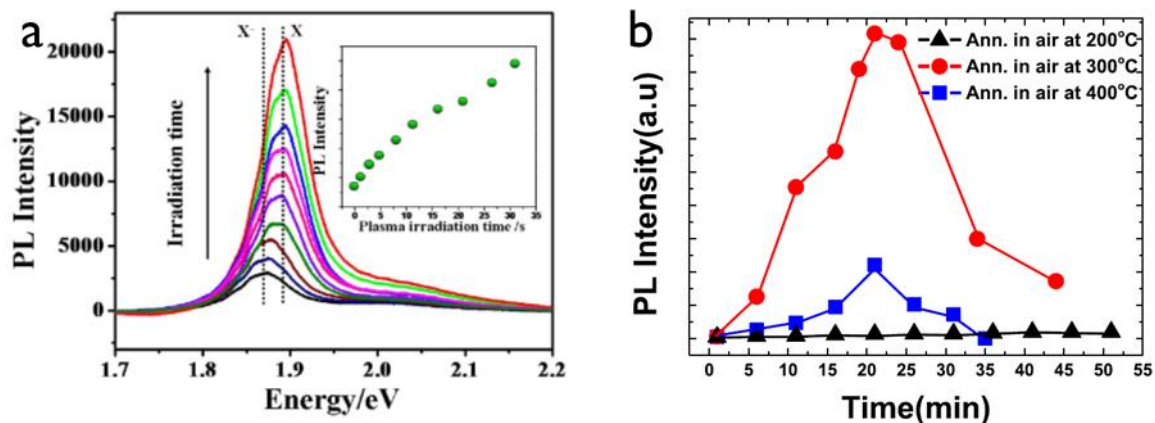


FIG. 2-11.a) Spectres PL d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> irradiée avec différents temps d'irradiation d'un plasma d'oxygène. L'encart montre la variation d'intensité en fonction du temps d'irradiation.<sup>210</sup> b) Intensité du signal de PL d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> traité avec des recuits à l'air en fonction du temps de recuit pour différentes températures de recuit.<sup>211</sup>

### 2.1.4.5. Conclusion

Nous avons ainsi répertorié les techniques d'intérêt pour ce manuscrit. Une discussion concernant les techniques non exploitées dans cette étude est donnée en Annexe C. Nous avons ainsi dressé un tableau

récapitulatif des techniques citées dans cette parties ainsi que les caractéristiques sur lesquelles elles rendent compte (FIG. 2-12).

Ces 5 méthodes de caractérisation sont complémentaires les unes des autres, et elles permettent de dresser un panel relativement complet des propriétés d'intérêt quant à la réalisation de dispositifs électroniques. Il est donc important de les utiliser toutes les unes en complément des autres pour bien appréhender le matériau avant la réalisation d'un dispositif.

*QI. = qualitative*  
 ✓ = OUI  
 X = NON  
 + = à priori OUI

	Nombre de couches / Epaisseur	Rugosité	Contrainte	Qualité (défauts / oxydation)	Gap	Dopage
Raman HWN	1 à 4	X	QI.	✓	X	QI.
Raman LWN	2 à 7	X	+	+	X	+
PL	1 à 5	X	QI.	QI.	✓	QI.
AFM	✓	✓	X	X	X	X

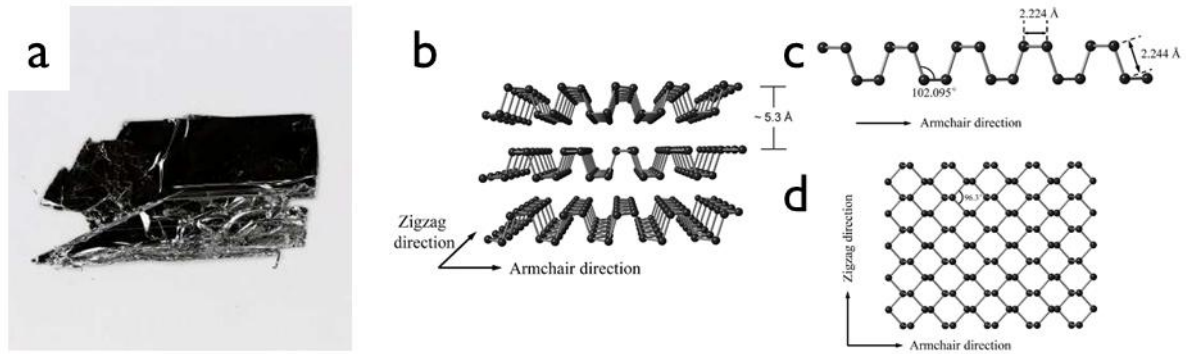
FIG. 2-12. Tableau récapitulatif des différentes techniques de caractérisation citées pour caractériser le MoS<sub>2</sub> ainsi que ce qu'elles permettent de déterminer (liste non exhaustive).

## 2.2. Phosphore noir

### 2.2.1. BP : du matériau massif au mono-feuillet

- **Structure du BP**

Le phosphore noir (BP en anglais *Black Phosphorus*) est une variété allotropique du phosphore qui se présente, dans sa forme massive, comme un solide noir cristallisé (FIG. 2-13.a). Il possède une structure orthorhombique (FIG. 2-13.b), avec une structure hexagonale vue de dessus (FIG. 2-13.d), comme le graphène, à la différence que les atomes de phosphore dans une couche ne sont pas organisés de façon planaire (FIG. 2-13.c).<sup>98,212</sup> L'espacement entre deux couches étant de 0.53 nm, l'épaisseur d'une monocouche devrait s'approcher de cette valeur.<sup>212</sup>



**FIG. 2-13.** a) Photo d'un cristal de BP.<sup>136</sup> b) Structure atomique du BP multicouches. c) Structure atomique d'une monocouche de phosphore vue de côté. d) Structure atomique d'une monocouche de phosphore noir vue du dessus.<sup>213</sup>

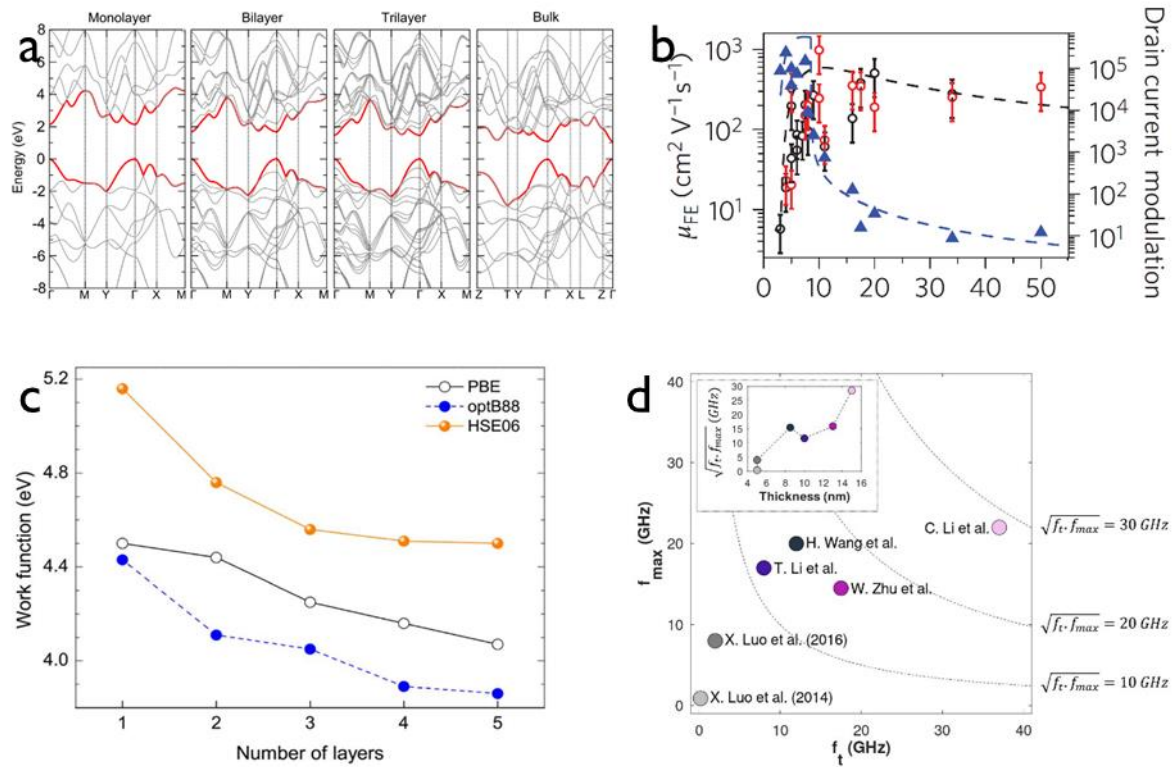
- **Propriétés ajustables**

Comme le MoS<sub>2</sub> et bon nombre de SC 2D, le diagramme de bande du BP dépend du nombre de couches qui constitue un feuillet. La FIG. 2-14.a présente les structures de bandes calculées pour une mono-, bi- et tricouche de BP ainsi que pour le BP massif. Contrairement au MoS<sub>2</sub>, la nature de ce gap est toujours directe, et seule la taille du gap est affectée par le nombre de couches (0,3 eV pour le matériau massif et différentes valeurs comprises entre 1,3 et 2 eV selon les différentes expériences menées pour la monocouche).<sup>7,98,214-217</sup> De même que pour les TMDC, cette variation de la taille du gap implique une variation du rapport ON/OFF de FETs (FIG. 2-14.b) qui diminue avec l'épaisseur du BP, de  $\sim 5 \times 10^5$  pour 2 nm de BP,<sup>98,212</sup> jusqu'à des valeurs inférieures à  $10^4$  pour des épaisseurs supérieures à 10 nm.<sup>100</sup>

Le troisième paramètre qui nous intéresse pour cette étude est la mobilité des porteurs de charge. Le BP possède la particularité d'être ambipolaire, avec des caractéristiques de transport dominées par les trous contrairement au MoS<sub>2</sub>.<sup>218,219</sup> La FIG. 2-14.b présente la mobilité à effet de champs du BP en fonction de l'épaisseur. Contrairement au rapport ON/OFF, la mobilité augmente avec l'épaisseur de BP pour des épaisseurs inférieures à 10 nm. Ainsi, la mobilité des trous sera d'environ 50 cm<sup>2</sup>/V.s pour 2 nm, 205 cm<sup>2</sup>/V.s pour 5 nm,<sup>212</sup> et 1000 cm<sup>2</sup>/V.s pour 10 nm,<sup>98</sup> et semble rester dans cette gamme pour des épaisseurs supérieures à 10 nm.<sup>100</sup>

La FIG. 2-14.c montre le travail de sortie du BP en fonction du nombre de couches avec différentes méthodes de simulation. Quelle que soit la méthode utilisée, la tendance montre que le travail de sortie du phosphore diminue lorsque le nombre de couches de BP augmente.<sup>220</sup> Enfin, la FIG. 2-14.d présente, pour différentes études, la fréquence de coupure en puissance en fonction de la fréquence de coupure en courant de transistors RF. De même que pour le MoS<sub>2</sub>, lorsque l'épaisseur de BP augmente, ces fréquences semblent augmenter bien que d'autres facteurs affectent ces fréquences.<sup>54,57-61</sup>

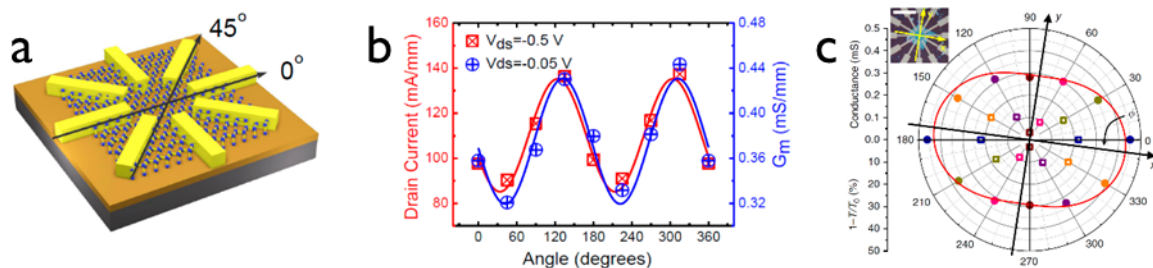
<sup>c</sup> A titre de comparaison, les TMDCs affichent des valeurs expérimentales allant jusqu'à  $\sim 250$  cm<sup>2</sup>/V.s (WSe<sub>2</sub>)<sup>273</sup> et une valeur théorique de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$  cm<sup>2</sup>/V.s (WS<sub>2</sub>),<sup>96,97</sup> tandis que la mobilité des trous dans le silicium s'élève à 505 cm<sup>2</sup>/V.s.<sup>360</sup> La valeur expérimentale de 1000 cm<sup>2</sup>/V.s obtenue pour 10 nm de BP est donc déjà très élevée ; de plus ce sont des résultats exploratoires et on prédit des valeurs encore plus élevées pour l'avenir allant jusqu'à 20 000 cm<sup>2</sup>/V.s.<sup>21</sup>



**FIG. 2-14.** a) Structure de bande du phosphore noir calculée pour une monocouche, bicouche, tricouche et le matériau massif.<sup>7</sup> b) Mobilité à effet de champs (cercles ouverts noirs pour mesure 4-pointes et rouges pour mesure 2-pointes) et modulation du courant dans le drain correspondant au rapport ON/OFF (triangles bleus pleins) en fonction de l'épaisseur du phosphore noir.<sup>100</sup> c) Travail de sortie du BP, en fonction du nombre de couches qui le constitue, issu de différentes simulations.<sup>220</sup> d) Graphique présentant la fréquence de coupure en puissance ( $f_{max}$ ) en fonction de la fréquence de coupure en courant ( $f_t$ ). L'encart montre la racine du produit de ces fréquences en fonction du nombre de couches qui constituent un feuillet. Les données sont issues des publications suivantes, H. Luo *et al.*,<sup>57,58</sup> H. Wang *et al.*,<sup>54</sup> T. Li *et al.*,<sup>59</sup> W. Zhu *et al.*<sup>60</sup> et C. Li *et al.*<sup>61</sup> Le graphique est inspiré du graphique présenté dans.<sup>61</sup>

- **Anisotropie**

Le BP possède la particularité d'être un matériau anisotrope dans le plan. Il existe dans ce matériau 2 directions cristallographiques principales : armchair (souvent définie comme x) et zigzag (souvent définie comme y), qui présenteront des propriétés différentes.<sup>98,212,214,221</sup> L'orientation de ce matériau dans un dispositif est donc à prendre en considération. La FIG. 2-15.a présente un dispositif électronique permettant de quantifier l'intensité du courant en fonction de l'orientation du BP et les FIG. 2-15.b et c présentent les mesures de courant et de transconductance pour différentes orientations de BP. Ceci illustre bien l'effet de l'orientation du BP sur le transport électronique, le courant sera plus élevé si le transport électronique a lieu le long de l'axe x, ce qui aura aussi un effet sur le rapport ON/OFF. La mobilité en sera de même affectée, il a été constaté sur un feuillet de 15 nm de BP une mobilité électronique d'environ  $650 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  selon l'axe y et  $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  selon l'axe x.<sup>212</sup>



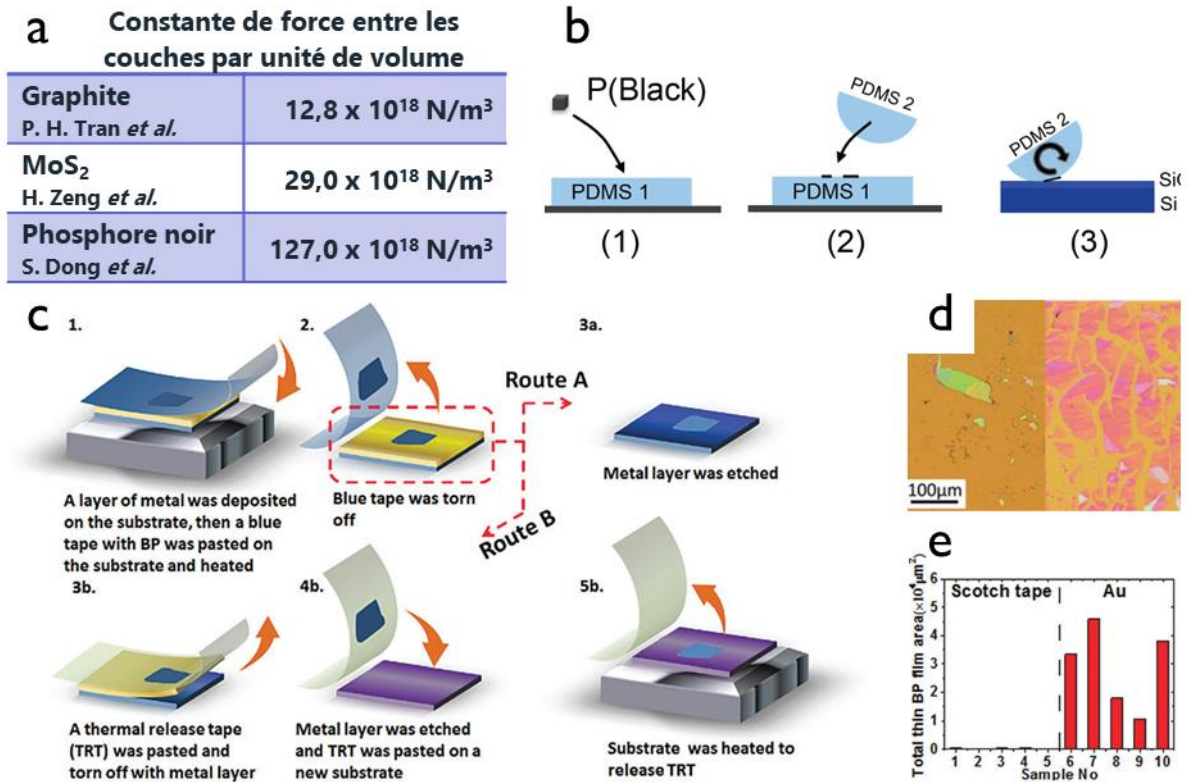
**FIG. 2-15.** a) Dispositif permettant de mesurer le transport électronique en fonction de l'orientation du BP. b) Mesure du courant et de la transconductance pour 10 nm de BP en fonction de l'orientation du BP. L'angle correspond au dispositif et non à l'angle selon un repère (x,y) du cristal de BP.<sup>98</sup> c) Conductance DC du BP (cercles pleins) et extinction infrarouge relative (carrés ouverts) à  $2700\text{ cm}^{-1}$  résolues en angle.<sup>212</sup>

## 2.2.2. Méthode d'obtention du phosphore noir

De même que pour le  $\text{MoS}_2$  et le graphène, l'exfoliation mécanique est souvent utilisée pour obtenir le phosphore noir sous sa forme 2D.<sup>7,54,58-61,100,212,213,220</sup> Pour éviter que le matériau ne se dégrade (voir partie 2.2.3), l'exfoliation est ainsi réalisée dans l'obscurité ou dans une atmosphère inerte, comme par exemple dans une boîte à gants.<sup>119,222-224</sup> Cependant, cette technique donne des rendements très faibles en termes de surface et peu exploitables en termes d'épaisseurs.<sup>219,225</sup> Pour expliquer cette tendance, on compare les constantes de force par unité de volume reliant les couches entre elles pour le graphène, le  $\text{MoS}_2$  et le phosphore noir (FIG. 2-16.a). Bien que le BP soit décrit comme un matériau constitué de couches empilées et reliées par des forces de Van der Waals, ces forces sont environ 10 (resp. 4) fois plus élevées pour le phosphore noir que pour le graphène (resp.  $\text{MoS}_2$ ).<sup>207,226-228</sup>

Certaines équipes ont proposé des solutions pour obtenir de meilleurs résultats. La FIG. 2-16.b présente une technique d'exfoliation consistant à remplacer le scotch par du polydiméthylsiloxane (PDMS) (en 2 étapes). Grâce à cette technique, A. Favron *et al.*<sup>223</sup> ont pu décoller le phosphore noir en mono- et bicouches de dimensions encore relativement faibles ( $< 1\ \mu\text{m}$ ). La FIG. 2-16.c présente une technique d'exfoliation assistée par un métal développée par L. Guan *et al.*<sup>225</sup> Cette technique consiste à réaliser l'exfoliation classique sur un substrat d'or ou d'argent. Ces substrats semblent appropriés pour améliorer l'adhérence du phosphore noir sur leur surface, par rapport au  $\text{SiO}_2$ . Une fois ces feuillets de phosphore noir obtenus, il faut tout de même les transférer sur un substrat compatible des applications électroniques. Un tel transfert reste compliqué à réaliser car il implique de graver le métal, et dans le cas de l'or, il faut donc exposer le phosphore noir à une solution de  $\text{KI}/\text{I}_2$  diluée dans de l'eau. La FIG. 2-16.d montre des images optiques pour un échantillon issu de l'exfoliation classique et un échantillon issu de l'exfoliation assistée à l'or. Les feuillets obtenus par le biais de l'exfoliation assistée à l'or semblent plus fins et plus nombreux. La FIG. 2-16.e montre une étude statistique comparant les deux techniques, l'exfoliation assistée à l'or donne des surfaces environ 100 fois supérieures à l'exfoliation classique.





**FIG. 2-16.** a) Tableau récapitulatif des constantes de force entre les monocouches par unité de volume pour différents matériaux 2D.<sup>207,226,227</sup> b) Exfoliation spécifique du phosphore noir. Étape 1 : exfoliation classique sur un tampon de PDMS. Étape 2 : les feuillets obtenus sont ensuite reportés sur un second tampon de PDMS semi-sphérique. Étape 3 : le tampon est déroulé sur le substrat cible (SiO<sub>2</sub>/Si) avec une vitesse estimée à 0.1 cm/s.<sup>223</sup> c) Illustration d'un procédé d'exfoliation assisté à l'or pour le phosphore noir. d) Images optiques, à gauche d'un feuillet obtenu l'exfoliation classique, à droite d'un feuillet obtenu par l'exfoliation assisté à l'or. e) Comparaison des surfaces des feuillets obtenus avec l'exfoliation assisté à l'or (5 échantillons) par rapport à l'exfoliation classique (5 échantillons).<sup>225</sup>

De même que pour le MoS<sub>2</sub>, d'autres techniques sont développées à l'heure actuelle pour la synthèse du BP en 2D. On retrouve l'exfoliation en phase liquide<sup>229-234</sup> et la gravure couche par couche de matériau relativement épais.<sup>235-237</sup> Concernant des techniques plus adaptées à l'industrie, on retrouve également la MBE,<sup>238,239</sup> la PLD,<sup>240</sup> l'évaporation de phosphore rouge qui est par la suite transformé en BP,<sup>241,242</sup> et la CVD.<sup>d,243</sup> La FIG. 2-17 répertorie les avantages et inconvénients pour ces différentes méthodes, Une vision plus détaillée est donnée en Annexe B.

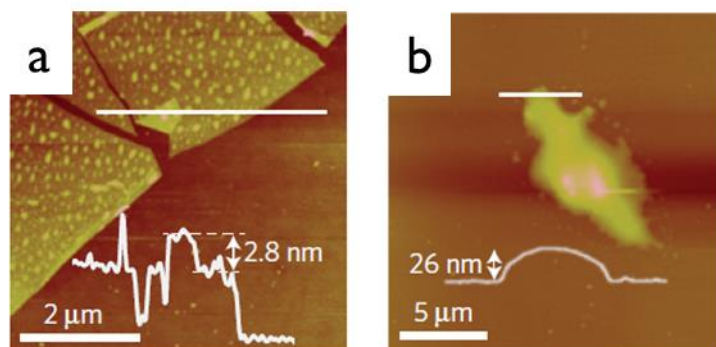
<sup>d</sup> Des études théoriques prédisent pour la croissance/dépôt que certains substrats sont plus propices à la croissance de BP, néanmoins la tendance principale de ces études montre qu'il est plus probable d'obtenir du phosphore bleu (BP), comme c'est le cas en MBE.<sup>342-345</sup>

	<i>Top down vs. Bottom up</i>	<i>Taille des feuillets (actuels)</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>	<i>Ref.</i>
<b>Exfoliation</b>	Top down	~1 $\mu\text{m}$	Matériau de référence, de très bonne qualité : peu de défauts, pas de joints de grains Extensible à d'autres matériaux 2D Facile à mettre en place	Surfaces trop faibles Non reproductible (taille, morphologie, nombre de couches, etc...)	7,54,58– 61,100,212,213,220
<b>Exfoliation sur substrat d'or</b>	Top down	~10-100 $\mu\text{m}$	Feuillets de dimensions compatibles avec la réalisation de dispositifs	Substrats conducteurs, incompatibles des dispositifs électroniques, retrait de la couche d'or complexe	225
<b>Exfoliation en phase liquide</b>	Top down	~0,1 $\mu\text{m}$	Matériau de référence	Dimensions trop faibles	229–234
<b>Affinement couche par couche</b>	Top down	~1-10 $\mu\text{m}$	Compatible multi-matériaux Facile à mettre en place	Exposition du matériau aux plasmas utilisés	235–237
<b>Croissance MBE, PLD, CVD</b>	Bottom up	10 nm-1 $\mu\text{m}$	A long terme compatible pleine plaque (> 1 $\text{cm}^2$ )	Adaptation spécifique pour chaque matériau Couches Polycristallines Compromis à trouver entre surface et épaisseur	238–243

FIG. 2-17. Tableau récapitulatif des différentes méthodes citées pour obtenir du BP sous sa forme 2D (liste non exhaustive).

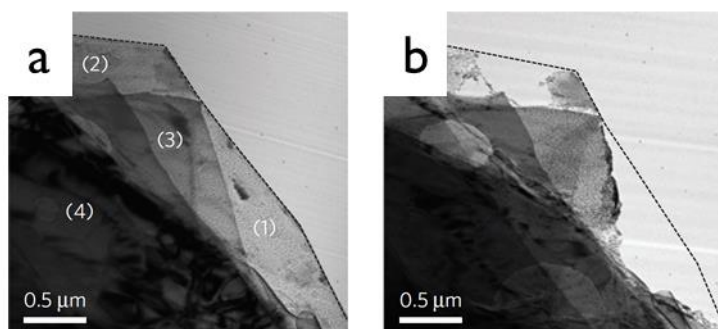
### 2.2.3. Vieillessement et dégradation

Par rapport au  $\text{MoS}_2$ , le BP se dégrade beaucoup plus rapidement dans des conditions ambiantes. La FIG. 2-18.a montre une image AFM d'un feuillet de BP juste après exfoliation : à la surface de ce feuillet, des bulles, correspondant à du phosphore oxydé ( $\text{P}_x\text{O}_y$ ) avant qu'il ne se transforme en acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), sont apparentes dès cette étape, ce qui signifie que le BP a déjà commencé à se dégrader. Sur la FIG. 2-18.b, présentant ce même feuillet quelques jours après, on peut voir que le feuillet a totalement disparu, laissant un résidu épais en forme de gouttelette. Lors de la dégradation, un feuillet de BP peut atteindre plus de 200% de son volume initial,<sup>244</sup> ce qui peut s'expliquer par le fait que c'est un matériau hydrophile<sup>7</sup> et qu'il condense l'humidité ambiante à sa surface.



**FIG. 2-18. a) Image AFM d'un feuillet exfolié de BP juste après exfoliation. b) Image AFM d'un feuillet de BP après avoir été conservé quelques jours dans des conditions ambiantes.**<sup>223</sup>

Plus l'échantillon est fin, plus la dégradation se fait rapidement.<sup>223</sup> Par exemple, comme on peut le voir sur la FIG. 2-19.a et b, la région la plus fine du feuillet (dénotee (1)) a totalement disparu après 20 secondes dans l'air. Pour des feuillets plus épais (> 20 couches), la dégradation se fait de façon plus progressive, et des bulles de  $P_xO_y$  se forment localement, avant de réagir avec l'humidité ambiante pour donner, après quelques jours, de l'acide phosphorique. De plus même lorsque la dégradation ne semble pas avoir commencé d'un pont de vue morphologique, les propriétés électroniques du matériau sont déjà impactées par cette dégradation.<sup>245</sup>



**FIG. 2-19. Evolution de la photo-oxydation du BP dans des conditions ambiantes. a-b) Images TEM d'un feuillet de BP, a) juste après l'exfoliation et b) 20 secondes après exposition dans l'air.**<sup>223</sup>

Une étude menée par A. Favron *et al.*<sup>223</sup> a mis en évidence le fait que la dégradation du BP est induite par la présence simultanée de 3 facteurs : l'oxygène, l'eau et la lumière. La présence de ces trois facteurs est primordiale pour la dégradation du BP ; il suffit d'en supprimer un pour ralentir fortement la vitesse de dégradation et si on en supprime deux, la dégradation ne semble plus avoir lieu. Le BP étant très hydrophile, il est tout de même préférable de s'affranchir de l'eau (ou l'humidité ambiante) pour éviter tout impact d'un résidu d'eau sur ce matériau.

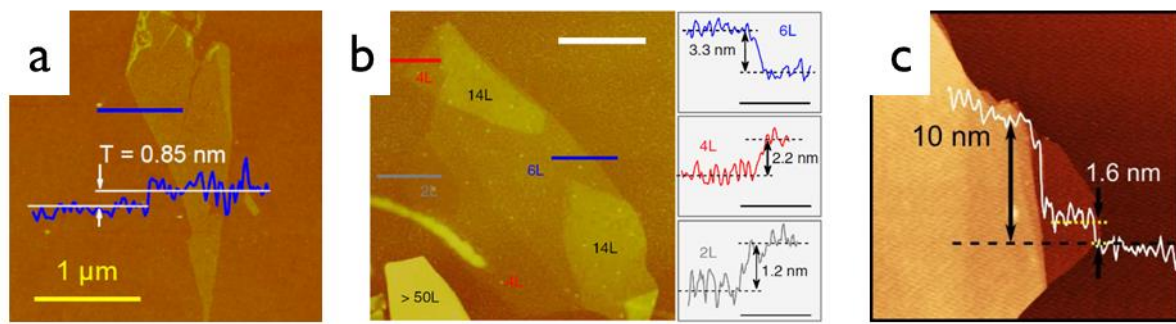
#### 2.2.4. Caractérisation du phosphore noir

De même que pour le  $MoS_2$ , les outils de caractérisation les plus fréquemment utilisés sont la micro-spectroscopie Raman, la PL et l'AFM.



### 2.2.4.1. Microscopie à force atomique (AFM)

De manière similaire au MoS<sub>2</sub>, l'AFM est un bon moyen d'estimer le nombre de couches constituant un feuillet de BP, en ramenant l'épaisseur mesurée à l'épaisseur d'une monocouche. On constate que plus le feuillet est fin, plus l'incertitude quant à son épaisseur est grande. Par exemple, A. Favron *et al.*<sup>223</sup> ont mesuré une première monocouche d'une épaisseur de 1,1 nm et une seconde d'une épaisseur de 0,8 nm. H. Liu *et al.*<sup>98</sup> ont quant à eux mesuré une épaisseur de 0,85 nm comme le montre la FIG. 2-20.a, pour une épaisseur théorique de 0,53 nm. Dans le cas de la bicouche, l'épaisseur mesurée par A. Favron *et al.*<sup>223</sup> est de 1,4 nm, tandis que celle mesurée par F. Xia *et al.*<sup>212</sup> et A. Castellanos-Gomez *et al.*<sup>7</sup> sont respectivement de 1,2 nm et 1,6 nm, comme le montre la FIG. 2-20.b et c. De même que pour le MoS<sub>2</sub>, les principaux facteurs d'incertitude sont liés aux interactions entre la monocouche inférieure d'un feuillet de BP avec le substrat ou de la monocouche supérieure avec ce qui se trouve au-dessus (passivation, adsorbat, etc...). Ainsi, plus il y a de monocouches moins ces incertitudes seront répercutées sur l'épaisseur d'un feuillet dans sa totalité.

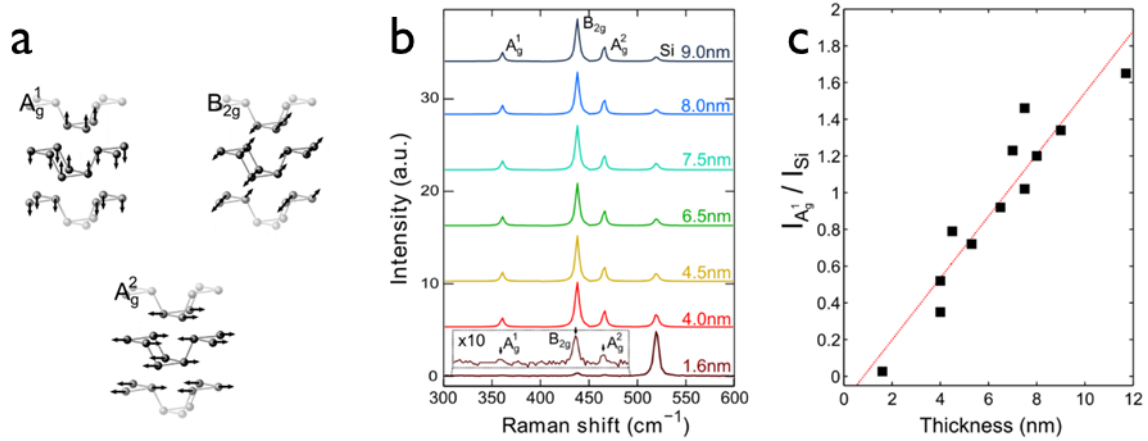


**FIG. 2-20.** a) Image AFM d'une monocouche de BP.<sup>98</sup> b) A gauche, une image AFM de feuillets de BP de différentes épaisseurs (la barre d'échelle en blanc représente 1 μm), à droite, les profils correspondant aux différents traits présents sur l'image de gauche avec une approximation des épaisseurs extraites.<sup>212</sup> c) Image AFM d'un feuillet de BP d'épaisseur d'environ 1,6 nm.<sup>7</sup>

### 2.2.4.2. Micro-spectroscopie Raman à nombre d'onde élevé

- **Modes de vibration et détermination du nombre de couches**

En spectroscopie Raman HWN hors résonance, 3 modes de vibration actifs du premier ordre sont visibles pour le BP, ils sont présentés sur la FIG. 2-21.a. Ces modes, nommés  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ , se situent approximativement à 362,1 cm<sup>-1</sup>, 439,5 cm<sup>-1</sup> et 467,7 cm<sup>-1</sup>.<sup>7</sup> La FIG. 2-21.b présente les spectres Raman pour du BP exfolié de différentes épaisseurs. Contrairement au cas du MoS<sub>2</sub>, les nombre d'ondes correspondant à ces modes ne varient que très peu en (~0,5 cm<sup>-1</sup>) fonction de l'épaisseur d'un feuillet, et ne sont donc pas suffisants pour déterminer avec précision le nombre de couches. La technique préconisée par A ; Castellanos-Gomez *et al.*<sup>7</sup> pour déterminer l'épaisseur d'un feuillet de BP est l'utilisation du ratio d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode correspondant au silicium comme le montre la FIG. 2-21.c.



**FIG. 2-21. Spectroscopie Raman de feuillets de BP exfolié.** a) Schéma des trois modes de vibration actifs au Raman pour le BP. b) Spectres Raman pour des feuillets de BP de différentes épaisseurs obtenus avec un laser à 514 nm (le mode situé autour de 520,5 correspond au substrat de silicium). c) Ratio d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode de vibration correspondant au silicium en fonction de l'épaisseur de BP.<sup>7</sup>

Cette méthode présente tout de même certaines limites, tout d'abord elle implique l'utilisation d'un substrat de silicium. Aussi, le silicium étant un matériau anisotrope, l'intensité du mode présent à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  variera en fonction de l'orientation cristalline du substrat avec une polarisation linéaire pour le laser. Enfin, le BP est aussi un matériau anisotrope, ainsi, avec une polarisation linéaire pour le laser, l'intensité des modes de vibration propres au BP varient aussi en fonction de l'orientation cristalline du BP, de la longueur d'onde du laser utilisé, mais aussi de l'épaisseur du feuillet de BP.<sup>246</sup> Sans connaître l'orientation du BP par rapport à celle du silicium, il est relativement compliqué de se fier uniquement au rapport entre les intensités d'un mode de vibration propre au BP et un mode de vibration propre au silicium...

- **Anisotropie et détermination des angles cristallographiques**

Bien qu'elle complique l'estimation du nombre de couches, cette anisotropie dans le spectre Raman permet néanmoins de déterminer les directions cristallographiques d'un feuillet de BP. La FIG. 2-22 présente ainsi les variations d'intensités des modes Raman pour des feuillets de BP de différentes épaisseurs (5 nm, 65 nm, 70 nm et 90 nm) et deux longueurs d'onde différentes. On constate tout d'abord qu'avec un laser de longueur d'onde de 441,6 nm, l'épaisseur ne semble pas affecter significativement les diagrammes Raman, ce qui n'est pas le cas des modes  $A_g^1$ , et  $A_g^2$  à 514 nm. Néanmoins pour des épaisseurs inférieurs à 30 nm, ces variations ne semblent pas très importantes.<sup>246</sup>

Aussi, en combinant des mesures avec un axe d'analyseur parallèle et perpendiculaire à la polarisation incidente, il est possible de déterminer avec plus de précision les directions cristallographiques d'un feuillet de BP.<sup>224</sup> Ainsi, à l'aide d'un modèle mathématique défini par H. B. Ribeiro *et al.*<sup>247</sup> permettant de fitter l'intensité des différents modes en fonction de l'angle, il est relativement facile de déterminer les axes cristallographiques d'un feuillet de BP. Pour cela ils ont utilisé les tenseurs Raman des modes de type  $A_g$  et du mode  $B_{2g}$  :

$$\text{Tenseur Raman pour les modes de type } A_g : \begin{pmatrix} |a|e^{i\phi_a} & \cdot & \cdot \\ \cdot & |b|e^{i\phi_b} & \cdot \\ \cdot & \cdot & |c|e^{i\phi_c} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$\text{Tenseur Raman pour les modes de type } B_{2g} : \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & |f|e^{i\phi_f} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ |f|e^{i\phi_f} & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Dans un cristal présentant de l'absorption, les éléments de susceptibilité des tenseurs sont complexes. En considérant les directions des polarisations incidente ( $\hat{e}_i$ ) et diffusée ( $\hat{e}_s$ ), l'efficacité Raman est donnée comme suit :

$$S^k \propto |\hat{e}_i \cdot R^k \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (2.4)$$

Ensuite, pour une expérimentation dans laquelle la spectroscopie Raman est réalisée en tournant l'échantillon, avec une polarisation incidente et un analyseur fixe, les directions des polarisations incidente ( $\hat{e}_i$ ) et diffusée ( $\hat{e}_s$ ) peuvent être exprimés en fonction de leur angle par rapport à l'axe cristallographique armchair comme suit, pour une configuration parallèle :

$$\hat{e}_i = \hat{e}_s = (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) \quad (2.5)$$

Et pour une configuration perpendiculaire on aura :

$$\hat{e}_i = (\cos\theta \quad 0 \quad \sin\theta) \quad (2.6)$$

$$\hat{e}_s = (-\sin\theta \quad 0 \quad \cos\theta) \quad (2.7)$$

Ainsi, en reprenant l'équation de l'efficacité Raman on obtient :

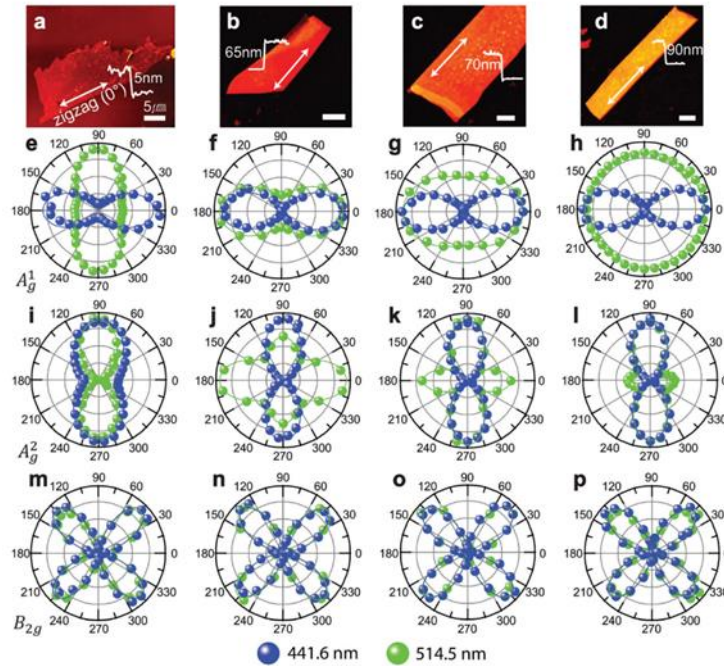
$$S_{//}^{A_g} = (|a| \cos^2 \theta + |c| \cos \phi_{ac} \sin^2 \theta)^2 + c^2 \sin^4 \theta \sin^2 \phi_{ac} \quad (2.8)$$

$$S_{\perp}^{A_g} = [(|a| - |c| \cos \phi_{ac})^2 + |c|^2 \sin^2 \phi_{ac}] \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (2.9)$$

$$S_{//}^{B_{2g}} = (|f| \sin 2\theta)^2 \quad (2.10)$$

$$S_{\perp}^{B_{2g}} = (|f| \cos 2\theta)^2 \quad (2.11)$$

Pour ces équations,  $S_{//}^X$  (resp.  $S_{\perp}^X$ ) correspond à l'efficacité de la diffusion Raman pour les modes X avec un axe d'analyseur parallèle (resp. perpendiculaire) à la polarisation incidente,  $|a|e^{i\phi_a}$  et  $|c|e^{i\phi_c}$  sont des éléments du tenseur Raman pour les modes de type  $A_g$  et  $|f|e^{i\phi_f}$  est un élément du tenseur Raman pour le mode  $B_{2g}$ . L'angle dénoté  $\theta$  correspond à l'angle entre l'axe armchair du BP et la polarisation du laser et  $\phi_{ac} = \phi_a - \phi_c$  est la phase relative entre la composante  $a$  et la composante  $c$  du tenseur Raman pour les modes de type  $A_g$ .



**FIG. 2-22. Images AFM (a-d), intensité du mode  $A_g^1$  (e-h), du mode  $B_{2g}$  (i-l) et du mode  $A_g^2$  (m-p) en fonction de l'angle entre le grand axe du feuillet (axe zigzag) et le vecteur et la polarisation linéaire du laser incident (observé en sortie avec un polariseur parallèle à la polarisation incidente) pour des feuillets de BP de 5, 65, 70 et 90 nm et des longueurs d'onde incidentes de 441,6 et 514 nm.**<sup>246</sup>

Il faut noter que cette méthode ne prend en compte l'anisotropie d'absorption du laser. Un modèle mathématique plus complexe prenant en compte notamment l'épaisseur du BP et la longueur d'onde du laser incident, permet de définir des facteurs d'exaltation en fonction de l'angle selon lequel le BP est orienté par rapport au laser incident. Ceci permet de modéliser cette anisotropie d'absorption pour s'en affranchir lors de la définition des axes cristallographiques des axes, rendant la mesure plus juste.<sup>246</sup>

La détermination des axes cristallographiques dans un feuillet de BP est très intéressante, surtout lorsqu'on cherche à développer des applications à partir de ce matériau. En effet, il permet de choisir la direction optimale lorsqu'on souhaite réaliser un canal, c'est à dire, selon l'axe cristallographique présentant la meilleure mobilité électronique (armchair).

- **Effet de l'état de contrainte et du dopage**

De même que pour le MoS<sub>2</sub>, les modes de vibrations Raman propres au BP seront affectés par la présence de contrainte et de dopage présents dans le matériau.<sup>248-253</sup>

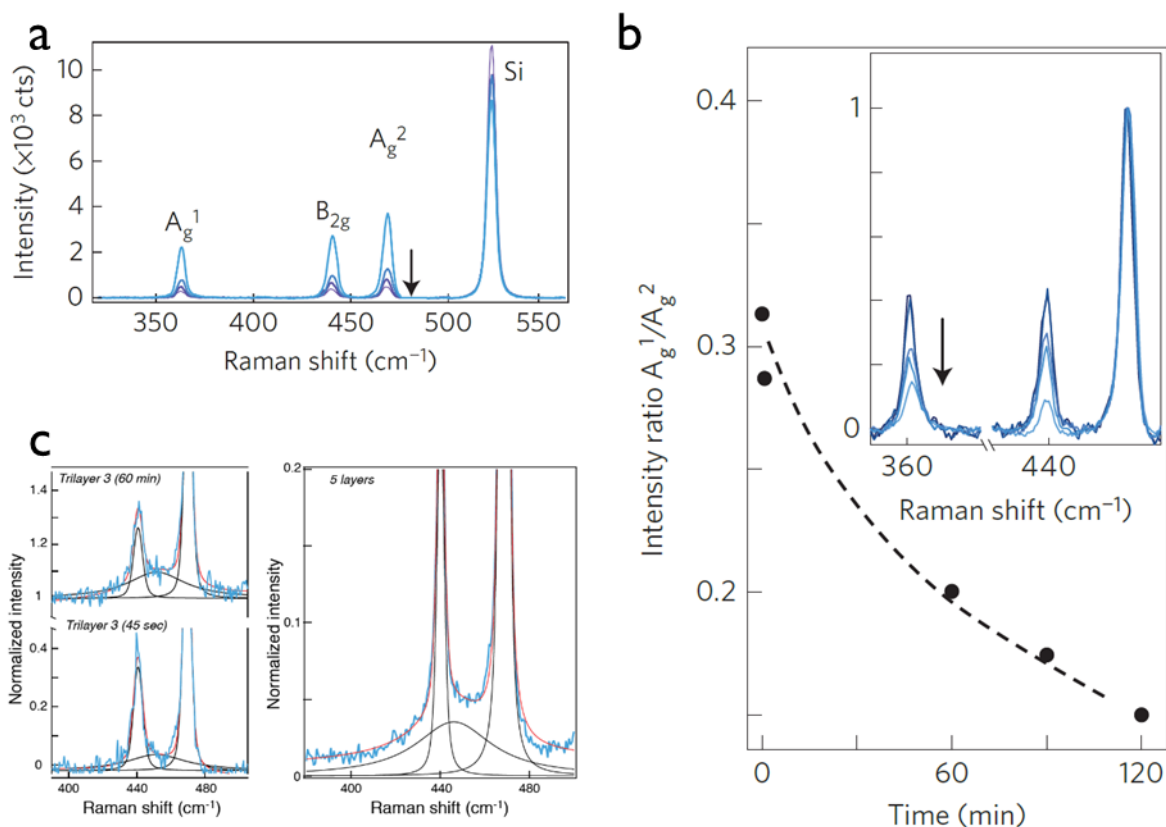
Une contrainte en compression (resp. en tension) selon l'axe cristallographique armchair entrainera une augmentation (resp. diminution) des décalages Raman pour les modes  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  et une diminution (resp. augmentation) pour le décalage Raman du mode  $A_g^1$ . Une contrainte en compression (resp. en tension) selon l'axe cristallographique zigzag quant à elle aura l'effet inverse, avec des taux de variation pour chacun des modes différents.

Les études concernant le dopage du BP sont bien moins précises : les informations qu'on en tire sont parfois diffuses et on ne connaît pas forcément la nature des variations observées. Par exemple, le dopage entraîne parfois une diminution du nombre de couches, et l'effet sur le spectre Raman n'est pas

forcément décorrélé de celui de l'affinement du BP. Les expériences menées et les résultats obtenus sont détaillés en Annexe D.

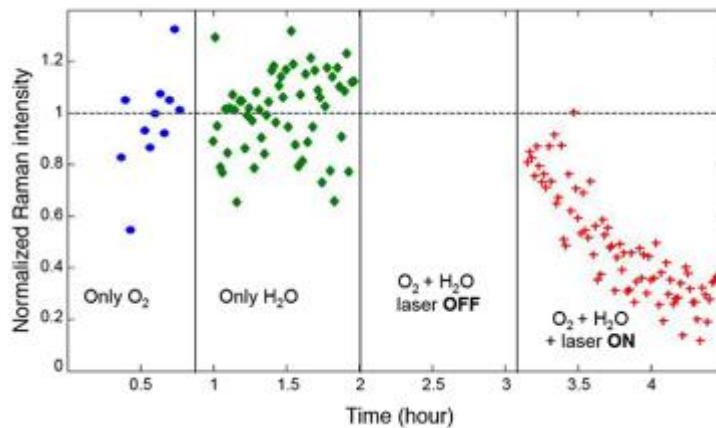
- **Effet de la dégradation/du vieillissement**

Enfin, la spectroscopie Raman est aussi un outil très intéressant pour évaluer la dégradation du BP, comme l'ont montré les travaux menés par A. Favron *et al.*<sup>223</sup> Ils ont constaté comme le montre les FIG. 2-23.a et c que les intensités des modes de vibration propres au BP diminuent et qu'une bande relativement large entre les modes  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  apparaît lors de la dégradation du matériau. Ils ont aussi remarqué que l'intensité du mode  $A_g^1$  diminue plus rapidement que celle du mode  $A_g^2$ . De ce fait, le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode  $A_g^2$ , diminue au cours de la dégradation (FIG. 2-23.b), et on obtient ainsi une bonne indication sur le degré de dégradation du BP. Pour conserver un BP relativement peu oxydé, ils ont déterminé que ce rapport d'intensité devait être supérieur à 0,2. Ils ont tout de même soulevé une limite de cette méthode : bien que cette méthode soit compatible de la monocouche, elle ne fonctionne pas dans le cas d'une bicouche pour laquelle ce rapport est d'environ 0,1, même quand le feuillet est de bonne qualité.



**FIG. 2-23.a) Spectres Raman d'un feuillet de BP de 5 nm d'épaisseur mesuré dans l'air après 24, 48, 96 et 120 minutes après exfoliation (une flèche noire indique la progression dans le temps). b) Evolution dans le temps du rapport entre l'intensité du mode  $A_g^1$  et  $A_g^2$  du spectre Raman dans l'encart, pris sur une tricouche dans des conditions ambiantes. c) Fit des spectres Raman pour 3 monocouches et 5 monocouches de BP. En haut à gauche, une tricouche après 60 minutes dans des conditions ambiantes, en bas à gauche, une tricouche après 45 secondes dans des conditions ambiantes et à droite, 5 couches de BP après dégradation dans l'air. Une bande large de faible intensité apparaît entre les modes  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  et semble augmenter en intensité lors de la dégradation du BP.<sup>223</sup>**

La FIG. 2-24 présente l'évolution de l'intensité du mode  $A_g^2$  en fonction du temps selon les conditions de conservation du BP. La première phase correspond à une exposition du BP à l'oxygène seul (avec le laser allumé). La seconde phase correspond à une exposition à l'eau seule (avec le laser allumé). La troisième phase correspond à une exposition à l'oxygène et l'eau en simultané, mais avec le laser éteint. Enfin, la dernière phase correspond à une exposition à l'oxygène et l'eau en simultané, avec le laser allumé. On constate ainsi que l'intensité du mode  $A_g^2$  se met à diminuer uniquement si les 3 facteurs identifiés pour la dégradation sont présents simultanément. Il n'est donc pas forcément nécessaire de s'affranchir de ces trois facteurs pour travailler avec ce matériau, la suppression de deux de ces facteurs est suffisante pour conserver un état correct pour ce matériau.



**FIG. 2-24. Evolution de l'intensité normalisée du mode  $A_g^2$  en fonction du temps selon l'environnement auquel il est exposé.**<sup>223</sup>

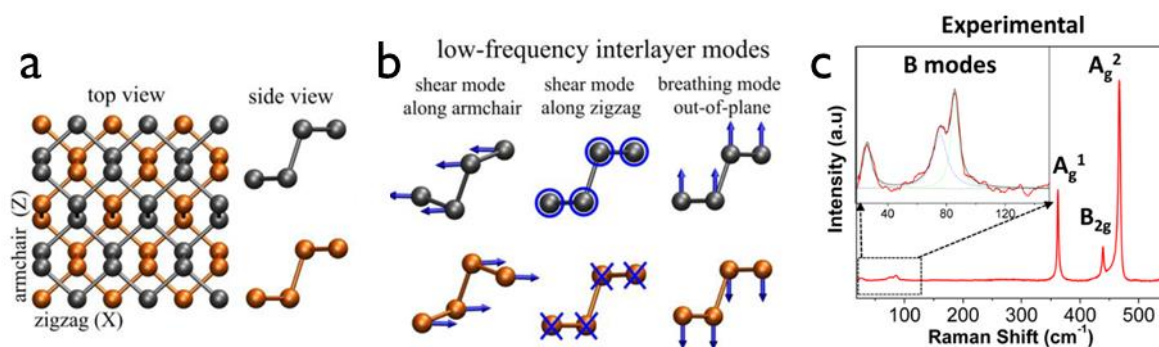
Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les intensités pour les modes Raman de ce matériau anisotrope dépendent de plusieurs facteurs (épaisseur, orientation cristalline du feuillet, longueur d'onde du laser utilisé). Il est relativement facile de mal interpréter des données lorsque les inconnues sont nombreuses.

### 2.2.4.3. Micro-spectroscopie Raman à faible nombre d'onde

- **Modes de vibration**

De même que pour le  $\text{MoS}_2$ , lorsque le nombre de monocouches composant un feuillet de BP est supérieur à un, des modes de vibration LWN apparaissent. Ces modes correspondent aux vibrations des monocouches les unes par rapport aux autres. La FIG. 2-25.a décrit de manière schématique l'empilement de deux feuillets de BP, et sur la FIG. 2-25.b on peut voir les 3 types de modes de vibration LWN présents dans le BP. Ces modes incluent des modes de cisaillement dit « shear modes » selon l'axe cristallographique armchair et selon l'axe cristallographique zigzag, et des modes de respiration dit « breathing modes » hors du plan.<sup>254</sup> Dans une configuration classique, c'est-à-dire avec une incidence normale en réflexion, seuls des modes de respiration peuvent être observés au Raman,<sup>247</sup> les autres modes étant actifs à l'infrarouge et par conséquent inactifs en spectroscopie Raman. Nous nous intéresserons donc principalement aux modes de respiration. La FIG. 2-25.c présente un spectre Raman pour quelques couches de BP. On retrouve donc les trois modes de vibration HWN présentés précédemment et des modes LWN présentés dans l'encart.





**FIG. 2-25.**a) Structure cristalline pour deux couches de BP, vue du dessus et de côté. Les deux monocouches sont représentées avec deux couleurs différentes (noir pour la couche du dessus, orange pour la couche de dessous) pour plus de clarté. b) Schéma présentant les modes de vibrations LWN typiques présents dans le BP avec deux modes de cisaillement dans le plan (« shear modes ») selon les deux axes cristallographiques du BP et un mode de respiration hors plan (« breathing mode »). c) Spectre Raman pour quelques couches de BP présentant les modes HWN et dans l'encart, un zoom sur les modes LWN du BP visibles au Raman.<sup>254</sup>

- **Détermination du nombre de couches**

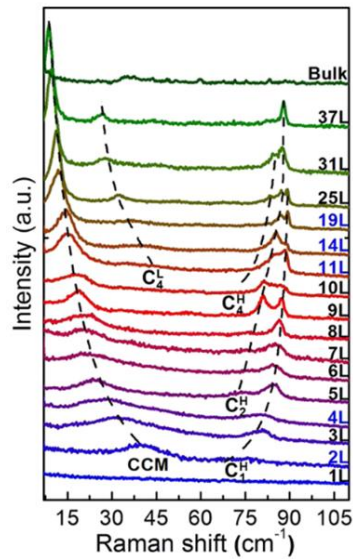
La FIG. 2-26 montre les fréquences calculées pour les modes de respiration pour 1 à 8 couches de BP, ainsi que pour le matériau massif. Pour  $N$  couches de BP, on trouve  $N - 1$  modes de respiration, dont seulement un sur deux est actif au Raman.<sup>254</sup> Les nombres écrits en rouge correspondent à ces modes. Le matériau massif quant à lui ne devrait pas présenter de modes de vibration actifs au Raman.

Layer number	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
2	62.7						
3	52.0	70.5					
4	36.2	63.1	75.6				
5	33.7	53.4	69.5	76.2			
6	31.9	42.1	55.1	71.0	78.6		
7	28.2	35.7	51.7	65.2	74.5	80.4	
8	24.8	31.0	47.8	60.9	71.4	77.6	83.2
bulk							86.1

**FIG. 2-26.**Fréquences calculées (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les modes de respiration du BP pour 2 à 8 couches de BP ainsi que pour le matériau massif. En rouge sont présentés les modes actifs au Raman et en noir les modes actifs à l'infrarouge.<sup>254</sup>

La FIG. 2-27 présente des spectres Raman LWN pour du BP allant de 1 à 37 couches ainsi que pour le matériau massif. Sur cette figure, on constate que, comme prédit, la monocouche et le matériau massif ne possèdent pas de modes de vibration LWN visibles au Raman. Pour des nombres de couches intermédiaires, les modes avec les fréquences les plus faibles (dénotés  $CCM$  et  $C_4^L$ ) voient leur nombre d'onde diminuer lorsque le nombre de couches augmente. Les modes avec des fréquences plus élevées (dénotés  $C_1^H$ ,  $C_2^H$  et  $C_4^H$ ) voient quant à eux leur fréquence augmenter lorsque le nombre de couches augmente.<sup>227</sup>

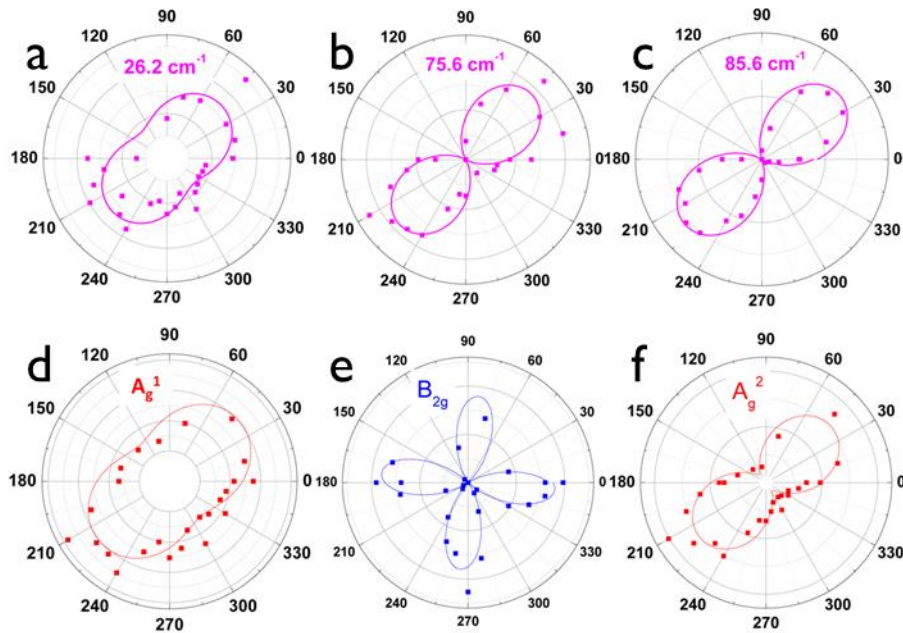




**FIG. 2-27.** Spectres Raman mesurés pour plusieurs feuillets de BP allant de la monocouche au matériau massif (les nombres de couches écrits en bleu ont été vérifiés par AFM). CCM (*Collective Compression Mode*) et  $C_n^H/C_n^L$  correspondent à des modes de respiration dénotés ici comme modes de compression (équivalent à respiration).<sup>227</sup>

- **Anisotropie et détermination des angles cristallographiques**

De même que pour la spectroscopie Raman HWN, les modes de vibrations LWN sont anisotropes. Leur intensité varie donc en fonction de la polarisation linéaire du laser.<sup>254</sup> La FIG. 2-28 présente la dépendance en angle pour l'intensité de trois modes de vibration LWN et pour les trois modes HWN en fonction de la polarisation du laser. Ces modes LWN sont donc assimilables aux modes de type  $A_g$  en HWN, car ils ont la même tendance angulaire et ont leur maximum pour une polarisation selon l'axe armchair.



**FIG. 2-28. Intensité des modes de vibration du BP avec un axe d'analyseur parallèle à la polarisation incidente en fonction de l'angle entre la polarisation du laser et l'échantillon. a-c) pour des modes LWN, respectivement situés à 26,2 – 75,6 et 85,6  $\text{cm}^{-1}$ , d-f) et pour les modes HWN décrits précédemment.<sup>254</sup>**

#### 2.2.4.4. Micro-spectroscopie en photoluminescence (PL)

- **Détermination de la taille et de la nature du gap**

Le gap du BP étant compris entre 0,3 (matériau massif) et 2,0 eV (monocouche), l'évaluation du nombre de couches par PL n'est possible qu'avec des montages spécifiques sensibles à l'IR (infrarouge). La FIG. 2-29.a présente les spectres en PL de feuillets de BP allant de 1 à 5 couches : comme escompté, la taille du gap diminue fortement lorsque le nombre de couches augmente. La FIG. 2-29.b présente l'évolution de l'énergie du pic de PL (gap optique<sup>e</sup>) en fonction du nombre de couches.

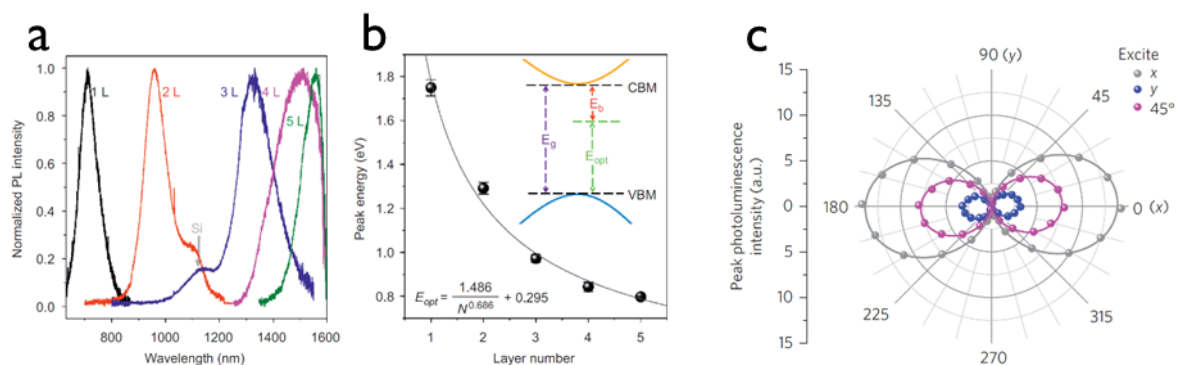
Une tendance en  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  ( $N$  correspondant au nombre de couches) pour l'évolution de la taille du gap optique, déterminée grâce au fit de ces données, démontre que la diminution de la taille du gap est très rapide lorsque le nombre de couche augmente.<sup>215</sup>

- **Anisotropie et influence sur la PL du BP**

L'anisotropie du BP aura une influence sur le signal mesuré en PL pour une excitation polarisée linéairement, comme on peut le voir sur la FIG. 2-29.c. En effet, l'intensité du signal est plus élevée selon

<sup>e</sup> Comme indiqué sur le schéma en encart de la FIG. 2-29.b, le gap optique, qui correspond au seuil d'énergie nécessaire pour qu'un photon soit absorbé, est inférieur au gap électronique, qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour créer une paire électron-trou dans un semi-conducteur. La différence entre le gap électronique et le gap optique est appelée énergie de liaison de l'exciton ( $E_b$  en anglais *exciton binding energy*). Dans le BP, cette énergie peut atteindre des valeurs relativement élevées, ce qui implique que l'énergie du signal de PL obtenu sur des monocouches de BP est très variable.<sup>98,216</sup>

l'axe armchair, que l'axe de détection soit parallèle ou perpendiculaire à l'excitation du laser et quelle que soit l'épaisseur du feuillet. Cette intensité du signal de PL plus élevée selon l'axe armchair correspond aussi à une mobilité plus élevée selon ce même axe cristallographique. Ainsi, avec une polarisation d'excitation selon l'axe zigzag, l'intensité du signal de PL obtenu correspond à environ à 3% de l'intensité du signal obtenu avec une polarisation normale à cet axe, qu'on soit dans une configuration parallèle ou perpendiculaire entre la polarisation d'excitation et la polarisation de détection.<sup>214</sup> E. Carré, *et al.*<sup>255</sup> ont pu mettre en évidence que cette dépendance angulaire était même présente lorsque le BP est relativement épais avec un gap de 0,287 eV.



**FIG. 2-29. Caractéristiques en PL pour le BP. a) Spectres en PL normalisés pour 1 à 5 couches de BP. b) Evolution de l'énergie du pic de PL en fonction du nombre de couches. Encart : Schéma énergétique du gap d'un point de vue électronique ( $E_g$ ) et d'un point de vue optique ( $E_{opt}$ ) séparés par l'énergie de liaison de l'exciton ( $E_b$ ).<sup>215</sup> c) Intensité du signal de PL en fonction de l'angle entre la polarisation incidente et l'axe de détection pour une polarisation d'excitation selon x (gris), y (bleu) et à 45° (magenta).<sup>214</sup>**

- **Effet de l'état de contrainte et du dopage**

De même que pour la spectroscopie Raman, une contrainte appliquée sur ce matériau aura une influence sur son gap.<sup>98,256–258</sup> Une contrainte en compression (resp. en tension), augmente (resp. diminue) la taille du gap. Ces informations sont plus détaillées en Annexe D.

- **Effet de la dégradation/du vieillissement**

Concernant l'influence de la dégradation sur le gap, la littérature manque de sources. Néanmoins, de même que pour le MoS<sub>2</sub> il semble évident que celle-ci aura une influence sur le gap du BP. Ainsi, la dégradation du BP entraînerait probablement dans un premier temps une augmentation de la taille du gap due à la réduction du nombre de couches, puis à une absence de signal lorsque le BP est totalement dégradé. Certaines études rapportent tout de même une augmentation du signal de PL suite à l'exposition du BP à l'air.<sup>258</sup>

### 2.2.4.5. Conclusion

De même que pour le MoS<sub>2</sub>, nous avons dressé un tableau récapitulatif des techniques de caractérisation d'intérêt pour ce manuscrit (FIG. 2-30). Ces méthodes de caractérisation sont complémentaires les unes des autres, utilisées seules, elles ne permettront de connaître les propriétés du BP en comparant deux feuillets, de façon relative. Il est donc important d'utiliser l'ensemble de ces techniques afin de dresser

un panel des propriétés du BP en vue de la réalisation de dispositifs. Un bref aperçu de ce qu'il est possible de réaliser avec d'autres outils de caractérisation est donné en Annexe C.

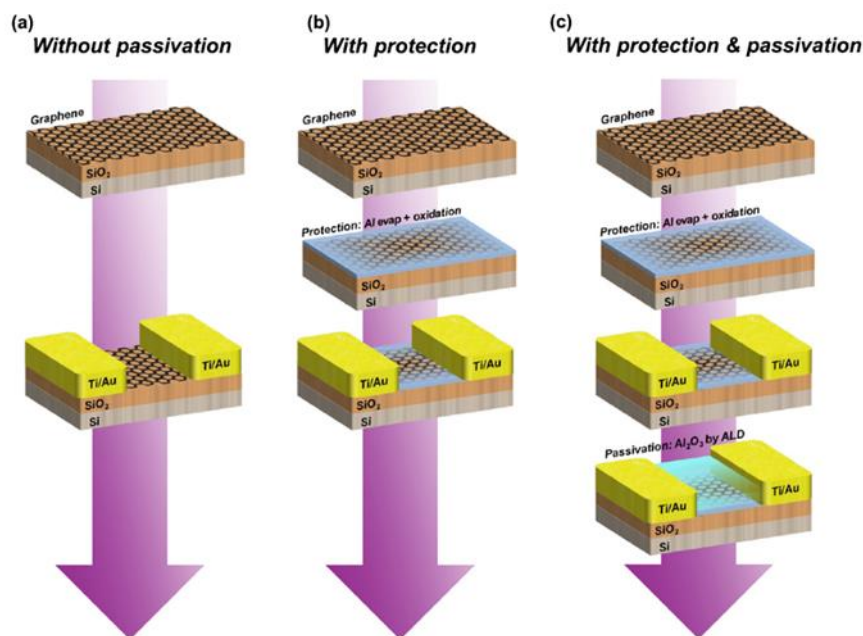
*Ql. = qualitative*  
*✓ = OUI*  
*X = NON*  
*+ = à priori OUI*

	Nombre de couches / Epaisseur	Rugosité	Contrainte	Qualité (défauts / oxydation)	Gap	Dopage
Raman HWN	Ql.	X	Ql.	✓	X	Ql.
Raman LWN	Ql.	X	+	+	X	+
PL	1L & 2L (pour des optiques non sensibles à l'IR)	X	Ql.	+	✓	Ql.
AFM	✓	✓	X	+	X	X

**FIG. 2-30.** Tableau récapitulatif des différentes techniques de caractérisation citées pour caractériser le BP ainsi que ce qu'elles permettent de déterminer (liste non exhaustive).

## Chapitre 3 Etat de l'art : Technologie de fabrication de dispositifs à base de SC 2D

L'objectif de cette thèse est de développer les briques technologiques qui permettront d'intégrer les SC 2D dans des applications RF. Une étude similaire a été réalisée en amont de cette thèse sur l'intégration du graphène dans des composants discrets tels que de GFET,<sup>259</sup> nous cherchons désormais à réaliser des procédés similaires pour les SC 2D. Si on prend un procédé de fabrication classique (FIG. 3-1.a), il convient de venir déposer des électrodes à la surface du graphène, néanmoins un tel procédé ne donne pas satisfaction en termes de stabilité du matériau. Il convient donc d'ajouter une étape de protection du graphène (FIG. 3-1.b) puis une étape de passivation (FIG. 3-1.c). Un tel schéma ne présente pas d'étape de gravure qui vient avant le dépôt des électrodes pour définir un motif de graphène (*e.g.* canal d'un FET, croix de Hall, etc...).



**FIG. 3-1. Procédé de fabrication de dispositifs à base de graphène, a) sans étape de passivation, b) avec une étape de protection, c) avec un procédé de protection/passivation.**<sup>259</sup>

Pour réaliser des dispositifs à partir des SC 2D, nous avons identifié 3 briques technologiques essentielles quant à la fabrication :

- La passivation/encapsulation de ces matériaux, afin d'éviter leur dégradation, mais aussi de stabiliser leurs propriétés, notamment électroniques ;
- La gravure de ces matériaux avec des procédés sélectifs ;
- Le dépôt de contacts métalliques.

Les SC 2D étant relativement sensibles à l'environnement, il semble préférable de réaliser en premier une étape de passivation/encapsulation afin de l'isoler de l'environnement. Néanmoins, on trouve dans certaines études des procédés de fabrication qui n'impliquent la passivation qu'à la fin du procédé de fabrication, avec un traitement à base d'UV (ultraviolets) et d'ozone permettant de fonctionnaliser, mais

aussi de nettoyer la surface du MoS<sub>2</sub>.<sup>260-262</sup> Dans le cas du BP, l'étape de passivation est primordiale à tout procédé de fabrication à cause de sa dégradation extrêmement rapide dans des conditions ambiantes.

### 3.1. La passivation/encapsulation des SC 2D

La première brique technologique à laquelle nous allons nous intéresser dans ce manuscrit est la passivation de ces matériaux. Cette brique est selon nous une des plus importantes lors du développement d'applications à partir des matériaux 2D car elle permet dans un premier temps d'isoler le matériau 2D de son environnement, ce qui est crucial pour ces matériaux qui se dégradent relativement rapidement,<sup>223,263</sup> et qui ont donc besoin d'être isolés le plus rapidement possible de l'environnement afin de préserver leur qualité.

Dans le cas du MoS<sub>2</sub>, on trouve dans la littérature différents procédés permettant de passiver ce matériau, la passivation est parfois réalisée en amont des autres étapes de fabrication, parfois en fin de procédé de fabrication. La FIG. 3-2 présente un tableau récapitulatif, pour des monocouches et pour des multicouches. Dans ce tableau, la mobilité extraite pour le MoS<sub>2</sub> est représentée, faisant office de FOM pour la comparaison de ces différentes passivations.

De même que pour le graphène, le matériau qui semble le plus propice pour passiver le MoS<sub>2</sub> et conserver ses propriétés de transport est le h-BN. Le h-BN est un matériau lamellaire, déclinable sous la forme 2D ; il possède l'avantage d'avoir une très bonne affinité avec la plupart des matériaux 2D. Ainsi, utilisé sur le MoS<sub>2</sub>, il a d'abord permis d'obtenir une mobilité de 1,1 cm<sup>2</sup>/V.s,<sup>264</sup> puis de 30 cm<sup>2</sup>/V.s<sup>90</sup> sur des monocouches de MoS<sub>2</sub>. Sur une multicouche, la mobilité obtenue est même de 151 cm<sup>2</sup>/V.s.<sup>265</sup> La principale limite actuelle du h-BN est le fait qu'il est déposé par exfoliation et transfert. Ce matériau n'est donc, pour l'instant, pas compatible de l'intégration de SC 2D dans des applications.

Ainsi, en suivant les standards actuels pour les transistors CMOS à effet de champs, qui visent une réduction de l'épaisseur d'oxyde équivalent (EOT en anglais *Equivalent Oxide Thickness*), certains travaux se tournent vers des matériaux avec une constante diélectrique plus élevée que celle de la silice (dits matériaux diélectriques high-k) déposé par ALD. On trouve ainsi parmi ces matériaux l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>75,260,262,266-268</sup>, qui est le diélectrique le plus cité dans la littérature, et le dioxyde d'hafnium (HfO<sub>2</sub>)<sup>92,261,268-272</sup>. Dans le cadre des technologies CMOS, ces deux diélectriques présentent différents avantages. Le HfO<sub>2</sub> par exemple a une constante diélectrique très élevée par rapport au silicium ( $\epsilon_{\text{HfO}_2} = 25$  ;  $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$ ), permettant d'atteindre des EOT très faibles. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quant à lui, a une constante diélectrique moins élevée ( $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8$ ), mais présente les courants de fuite les plus faibles ce qui est un facteur très important pour l'électronique.

Dans le cas idéal, les matériaux 2D ont une absence de liaisons pendantes à leur surface,<sup>273</sup> ce qui implique que lorsqu'on cherche à réaliser un dépôt par ALD, le diélectrique se déposera principalement sur les bords, les joints de grains et les défauts ponctuels du matériau 2D. Y. Li *et al.*<sup>274</sup> ont mené une étude démontrant qu'il faut au minimum 24 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour recouvrir complètement une monocouche de MoS<sub>2</sub> issu de la croissance CVD, c'est-à-dire qui présente plus de liaisons pendantes grâce aux défauts ponctuels/joints de grains. La plus faible épaisseur reportée dans la littérature pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> exfolié est de 20 nm,<sup>92</sup> en utilisant une couche intermédiaire de PVA (PolyVinyl Alcohol) visant à doper le MoS<sub>2</sub> en électrons. Concernant le HfO<sub>2</sub>, la plus faible épaisseur reportée est de 10 nm.<sup>260</sup> Pour

une multicouche, les épaisseurs sont un ordre de grandeur plus faible (3,5 nm avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,4 nm avec HfO<sub>2</sub>).<sup>268</sup>

Diélectrique	Technique de dépôt	Mobilité (cm <sup>2</sup> /V.s)	Grandes surfaces (propriétés moyennes)	Ref.
h-BN	Exf./Transfert (not scalable) X	1,1 X	Non X	264
h-BN	Exf./Transfert (not scalable) X	30,0 ✓	Non X	90
HfO <sub>2</sub>	ALD ✓	10,0 ~	Non X	75,266
HfO <sub>2</sub>	ALD ✓	29,0 ✓	Non X	260
AlN + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALD ✓	3,3 X	Non X	269
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALD ✓	20,0 ✓	Non X	261
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALD ✓	19,9 ✓	Non X	92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD + ALD ✓	20,0 ✓	OUI ✓	Cette étude <sup>275</sup>

**FIG. 3-2. Tableau récapitulatif (non exhaustif) des différentes passivations utilisées pour des monocouches de MoS<sub>2</sub> avec les techniques utilisées, les mobilités extraites par mesures électriques et si la mesure est moyennée sur une grande surface où non. Nous avons inclus dans ce tableau les résultats de cette thèse (PVD pour *Physical Vapor Deposition*).**

Si on souhaite réduire l'épaisseur de diélectrique utilisée pour passiver le MoS<sub>2</sub>, il faudra donc utiliser des techniques adaptées, permettant de s'affranchir des problèmes de liaisons pendantes cités précédemment.

En ce qui concerne le BP, l'étape de passivation est d'autant plus cruciale que le matériau se dégrade très rapidement dans des conditions ambiantes. La passivation de ce matériau se fait généralement directement après l'exfoliation et est donc préalable à toute autre réalisation technologique de fabrication (gravure, dépôt de contact, etc...).

On trouve, des matériaux 2D transférés et notamment du h-BN,<sup>99,105,276,277</sup> du graphène,<sup>276,278</sup> et même du MoS<sub>2</sub>.<sup>279</sup> Ceux-ci permettent d'allonger le temps durant lequel le BP résiste dans l'air. Ce temps a été testé dans certains cas jusqu'à 150 heures sans signes visible de dégradation d'un feuillet de BP de 8 nm recouvert de h-BN,<sup>99</sup> voire même 3 semaines dans le cas d'une bicouche de BP passivée par 3 couches de MoS<sub>2</sub>.<sup>279</sup> Néanmoins, de même que pour le MoS<sub>2</sub>, une telle technique présente le désavantage de ne pas être compatible des grandes surfaces et chaque feuillet étant unique, le matériau transféré aura une forme aléatoire, ne couvrant pas forcément tout le BP, entraînant ainsi une dégradation par les bords.<sup>276</sup>

Connus pour leur capacité de passivation sur de grandes surfaces, les polymères organiques tels que le parylène, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou encore le polydiméthylsiloxane (PDMS) sont aussi utilisés pour ralentir la dégradation du BP.<sup>101,223,244,280,281</sup> Ces polymères sont en général relativement épais (~300 nm) et ne sont donc pas très pertinent dans notre étude ayant pour optique la réduction de la taille des composants électroniques.



On retrouve également les diélectriques plus classiques, comme le  $\text{SiO}_2$ <sup>282</sup> relativement épais (100 nm), ou l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD.<sup>60,98,104,218,283–286</sup> On retrouve ainsi des épaisseurs pour ce diélectrique allant de 15 à 50 nm pour des épaisseurs de BP comprises entre 5 et 15 nm. Une étude réalisée sur des feuillets avoisinant cette épaisseur (~10 nm) a permis de définir une épaisseur minimum de 10 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour protéger le BP de l'air. Certains ajustements des procédés classiques permettent aussi de limiter le caractère très fragile du BP. C'est par exemple le cas pour X. Gai *et al.*<sup>287</sup> qui proposent une solution consistant à oxyder volontairement le BP avant de déposer une couche de passivation.<sup>288</sup> Un traitement préalable à l'ozone, suivi d'un dépôt de précurseur ozone améliore aussi nettement la surface du BP et permet une passivation plus efficace par la suite.<sup>119</sup> Dans d'autres études, une couche très fine d'aluminium (~2-3 nm) est évaporée à la surface du BP juste après l'exfoliation, puis oxydée pour former une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>98,245,285</sup>

Dans le meilleur des cas, avec une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1 nm, la qualité du BP ne semble pas dégradée après 33 jours.<sup>222</sup> Une couche de protection très fine pourrait aussi servir de barrière tunnel, pour éventuellement améliorer la qualité du contact.<sup>119,222</sup> Un article de revue récent,<sup>289</sup> présente un tableau récapitulatif des différentes techniques de passivation pour le BP, ce tableau est présenté sur la FIG. 3-3.

Technique de passivation	Temps d'observation	Revêtement (technique)	Ref.
<b>Double couche <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>/fluoropolymère hydrophobe h-BN/BP/h-BN</b>	30 jours	ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Spin casting (fluoropolymère)	245
<b>Pentoxyde de phosphore (<math>\text{P}_2\text{O}_5</math>)</b>	~7 jours	Exf./Transfert	99
<b>Fonctionnalisation covalente de diazonium</b>	2 jours		290
<b>Fonctionnalisation covalente de diazonium</b>	~10 jours	Fonctionnalisation chimique	291
<b>Gravure couche par couche (plasma <math>\text{O}_2</math>) puis dépôt d'<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> par ALD</b>	30 jours	Plasma $\text{O}_2$ ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	236
<b>Couche mince d'<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> (&gt;= 10 nm)</b>	90 jours	ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	292
<b>Solution ionophore</b>	30 jours	Spin coating	293
<b>Fonctionnalisation covalente avec du Sulfonate de titane</b>	24 heures	Réaction chimique dans une solution	294
<b>Encapsulation <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	8 mois	ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	286
<b>Encapsulation hybride <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>/h-BN</b>	6 mois	ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Exf./Transfert (h-BN)	295

**FIG. 3-3. Tableau récapitulatif des techniques utilisées pour la protection/passivation du BP. Le temps d'observation relate le temps durant lequel le BP est surveillé et ne présente pas de dégradation apparente. Ce tableau est issu de la revue publiée par Y. Abate *et al.*<sup>289</sup>**

## 3.2. Gravure des SC 2D

La seconde brique technologique que nous avons développée est la gravure de ces matériaux. Concernant le  $\text{MoS}_2$ , différents procédés de gravure ont été développés. Néanmoins, la plupart de ces procédés ont vocation à réaliser un affinement couche par couche en partant de cristaux relativement

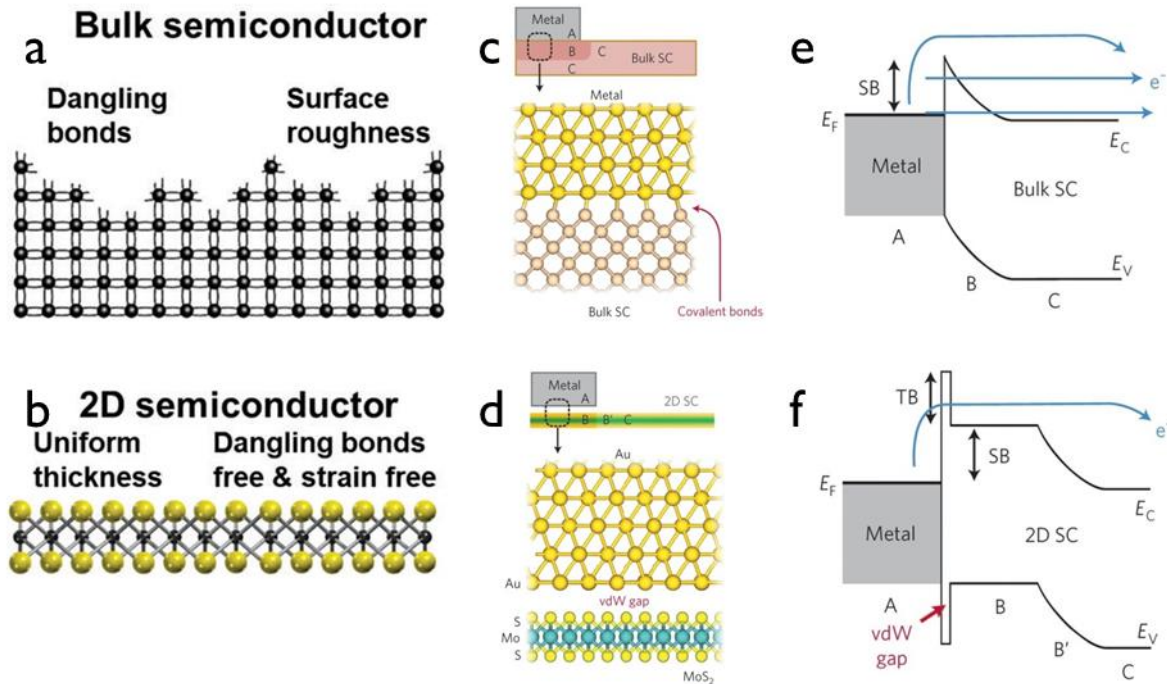
épais pour obtenir des monocouches, notre finalité est différente, bien qu'on s'intéresse aux réactions chimiques permettant de graver le MoS<sub>2</sub>. Pour citer quelques exemples, un plasma d'Ar<sup>+</sup>,<sup>159</sup> de XeFe<sub>2</sub>,<sup>158</sup> de CF<sub>4</sub>,<sup>296</sup> de Cl<sub>2</sub>,<sup>185</sup> d'O<sub>2</sub>/Ar<sup>297</sup> ou encore de SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub><sup>160</sup> permettent de graver le MoS<sub>2</sub> par le biais d'une réaction chimique. Une autre technique de gravure couche par couche consiste à utiliser un plasma Ar/H<sub>2</sub> dans un four à « forming gas » en utilisant des micro-ondes qui permettent de briser les liaisons de van der Waals qui relient les monocouches entre elles.<sup>161</sup>

La technique qui semble la plus propice dans le cas des échantillons exfoliés est un plasma d'O<sub>2</sub> qui permet de graver des feuillets de MoS<sub>2</sub> plus épais.<sup>298</sup> En effet, l'utilisation de l'exfoliation pour obtenir du MoS<sub>2</sub> implique la présence de résidus plus ou moins épais aux environs d'un feuillet d'intérêt, ce qui implique de devoir les graver sans connaître leurs épaisseurs au préalable. Bien que compatible avec les problématiques des échantillons exfoliés, un tel plasma est de plus une technique de choix pour la compatibilité avec des échantillons pleines plaques (typiquement le 300 mm utilisé pour les technologies silicium actuelles) grâce à sa sélectivité avec de nombreux matériaux (SiO<sub>2</sub>, métaux, etc.) permettant ainsi de réaliser une gravure du MoS<sub>2</sub> sans affecter la technologie environnante.

La gravure du BP est une brique technologique encore peu développée dans la littérature. Il faut en effet prendre en compte qu'on ne peut pas exposer le BP à l'air ni à l'eau, c'est-à-dire qu'avant la gravure, dans le cas où une résine aurait été développée (sans eau idéalement), l'échantillon ne doit pas être exposé à l'air. De même que pour le MoS<sub>2</sub>, on retrouve différentes méthodes permettant de réaliser des gravures couches par couches du BP.<sup>235-237</sup> Cependant, la plupart des dispositifs fabriqués à partir de BP ne traitent pas de la gravure de celui-ci, les feuillets sont sélectionnés selon leur morphologie et utilisés tels qu'exfoliés.<sup>54,57-61,100,213,218,299</sup>

### **3.3. Réalisation de contacts métalliques**

La dernière brique technologique à laquelle nous nous sommes intéressés est la réalisation de contacts métalliques sur les matériaux 2D. La principale problématique est l'absence de liaisons pendantes à leur surface,<sup>273</sup> par opposition aux matériaux semi-conducteurs massifs, comme l'illustre la FIG. 3-4.a et b. Dans le cas d'un matériau 2D idéal, la surface est donc chimiquement inerte, tandis que dans le cas d'un semi-conducteur massif, la présence de liaisons pendantes permettra à un métal déposé à sa surface de créer des liaisons covalentes/ioniques avec le semi-conducteur sous-jacent comme présenté sur la FIG. 3-4.c. Ainsi, pour qu'un électron passe du métal au semi-conducteur dans le cas d'un contact non-ohmique, il n'aura qu'une barrière Schottky à passer comme schématisé sur la FIG. 3-4.e. Dans le cas d'un matériau 2D, l'absence de liaisons pendantes à sa surface implique qu'un métal déposé à sa surface ne sera lié que par des interactions de van der Waals avec le matériau 2D sous-jacent comme le montre la FIG. 3-4.d. D'un point de vue électronique, pour passer du métal au semi-conducteur 2D, un électron devra passer une barrière tunnel en plus de la barrière Schottky comme schématisé sur la FIG. 3-4.f.



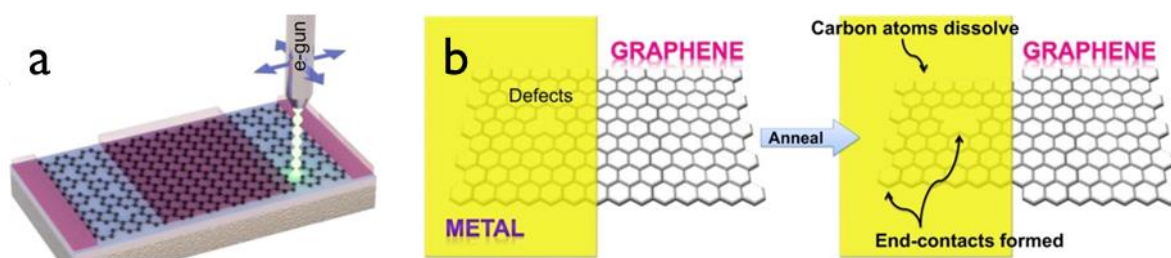
**FIG. 3-4.** a) Schéma d'un semi-conducteur massif conventionnel présentant une surface riche en liaisons pendantes. b) Schéma d'un semi-conducteur 2D monocouche ne présentant pas de liaisons pendantes.<sup>273</sup> c) Schéma de la jonction entre un semi-conducteur massif conventionnel, formant des liaisons covalentes avec le métal sus-jacent. d) Schéma de la jonction entre un semi-conducteur 2D, qui se lie avec le métal sus-jacent par des interactions de van der Waals. e) Diagramme de bande pour une jonction typique entre un métal et un semi-conducteur massif. f) Diagramme de bande pour une jonction typique entre un métal et un semi-conducteur 2D, le gap de van der Waals, correspond électriquement à une barrière tunnel qu'un électron doit passer avant de passer dans le matériau 2D.<sup>272</sup>

A cause de cette différence fondamentale entre SC 2D et massifs, les techniques conventionnelles utilisées dans les cas des technologies à base de semi-conducteurs classiques ne sont pas, en l'état, compatibles de la réalisation de dispositifs à base de SC 2D. Il faut donc adapter ces méthodes, voir même développer de nouvelles techniques pour réaliser des contacts de bonne qualité sur ces matériaux.

La première méthode présentée dans la littérature consiste à utiliser un métal spécifique capable de former des liaisons covalentes avec la surface du SC 2D (par exemple, dans le cas de MoS<sub>2</sub>, le molybdène<sup>300</sup>, qui est un élément constitutif, ou le titane<sup>301</sup>, qui a un potentiel de surface proche du niveau de Fermi). Le problème que pose cette méthode est que, pour chaque matériau, il faut redémarrer une étude spécifique.

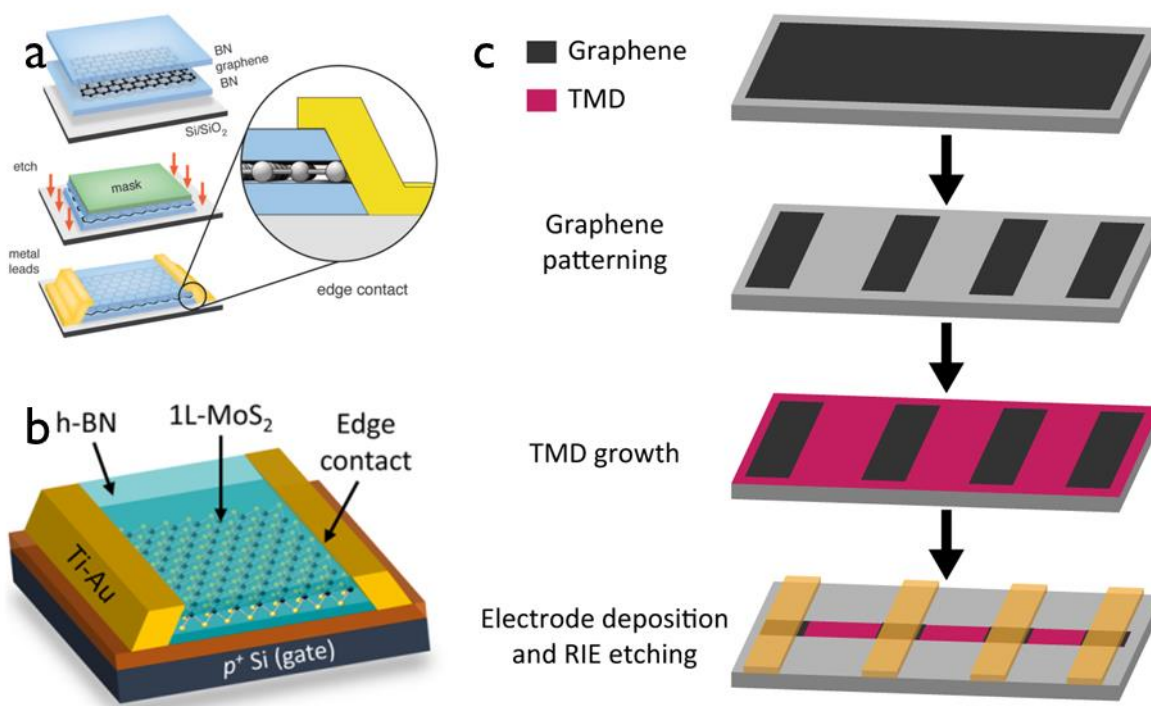
Une alternative consiste à utiliser les liaisons situées au niveau des bords, des joints de grains et des défauts ponctuels des SC 2D. Plusieurs solutions ont été développées dans la littérature pour exploiter ces liaisons pendantes afin de réaliser des contacts métalliques. On trouve tout d'abord l'utilisation des défauts ponctuels pour réaliser des contacts. En effet, l'irradiation à l'aide d'un plasma (O<sub>2</sub>, Ar, etc.) à faible énergie, ou encore d'un faisceau d'électron (FIG. 3-5.a), permet d'augmenter la densité de défauts ponctuels, pour ainsi avoir une surface de contact spécifique entre le métal et le matériau 2D plus importante.<sup>302,303</sup> L'utilisation de recuit une fois le dépôt métallique réalisé permet également

d'augmenter la taille de ces défauts ponctuels (FIG. 3-5.b), pour ainsi augmenter le nombre de liaisons covalentes entre le métal et le matériau 2D.<sup>304</sup>



**FIG. 3-5.a) Un faisceau d'électron à haute énergie est utilisé pour venir induire des défauts dans le graphène localement.<sup>303</sup> b) Schéma présentant du graphène sur lequel a été réalisé un dépôt métallique, avant et après un recuit permettant de dissoudre les atomes de carbone et ainsi augmenter la surface spécifique du contact entre le graphène et le métal.<sup>304</sup>**

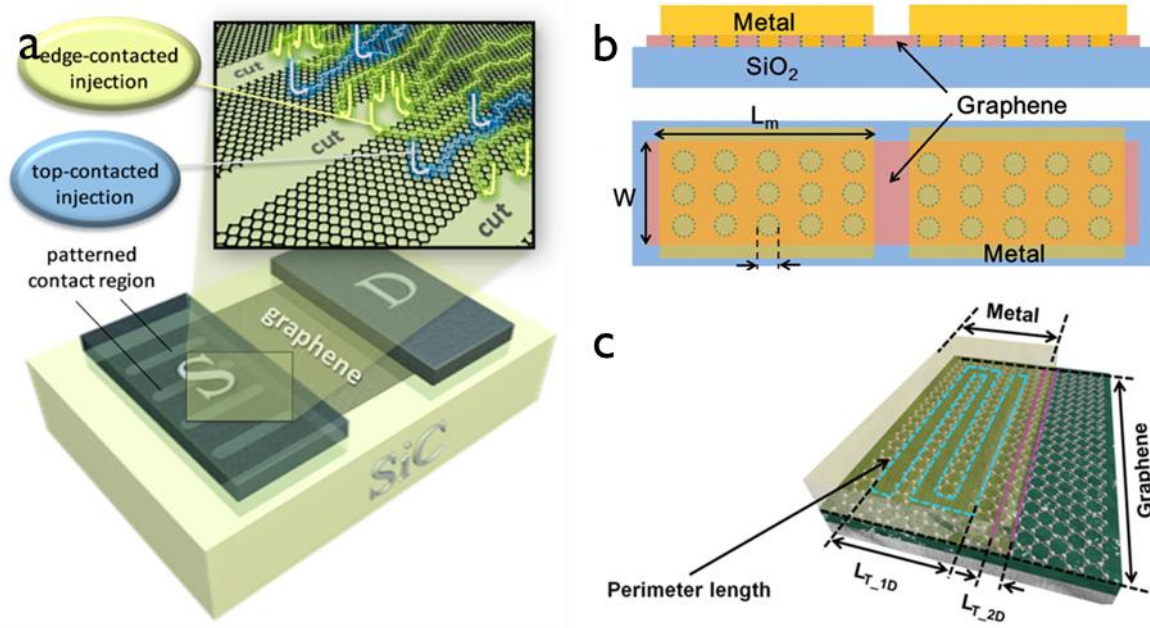
Une autre solution évoquée dans la littérature est la réalisation de contacts unidimensionnels sur les bords de ces matériaux (« edge contacts »). Une telle réalisation technologique nécessite un contrôle à l'atome près de la position dans le plan du matériau 2D, mais aussi du matériau métallique qui vient le contacter. Par exemple, concernant le graphène ou encore le MoS<sub>2</sub>, une encapsulation dans du h-BN permet d'exposer par gravure les bords de ces matériaux avec un angle approprié pour un dépôt de métal par évaporation comme le montre la FIG. 3-6.a et b.<sup>90,305</sup> Une autre approche basée sur la croissance existe aussi. Ainsi, en faisant croître du MoS<sub>2</sub> sur un substrat de graphène ayant été gravé au préalable, on peut avoir une jonction unidimensionnelle entre ces deux matériaux.<sup>306</sup> (voir FIG. 3-6.c).



**FIG. 3-6.a) Schéma du procédé de fabrication d'un contact 1D pour du graphène encapsulé dans du h-BN.<sup>305</sup> b) Illustration schématique des contacts 1D pour du MoS<sub>2</sub> encapsulé dans du h-BN.<sup>90</sup> c) Schéma du procédé de fabrication des contacts 1D entre du graphène et du MoS<sub>2</sub>. La prédisposition du graphène permet une**

**croissance du MoS<sub>2</sub> à partir des bords, permettant ainsi un contact sur une ligne atomique entre le graphène et le MoS<sub>2</sub>.**<sup>306</sup>

En s'inspirant de cette méthode, certaines études ont cherché à augmenter la taille des bords principalement, en définissant des motifs gravés. Ces études sont à l'heure actuelle utilisées pour le graphène, mais elles restent intéressantes car la logique adaptée est la même que pour les SC 2D. On retrouve ainsi dans la littérature différentes formes de motifs pour le graphène : rectangulaires,<sup>307</sup> circulaires<sup>308</sup> ou encore en formes de serpents (« snake »),<sup>309</sup> ces différents designs étant illustrés sur la FIG. 3-7.a,b et c.



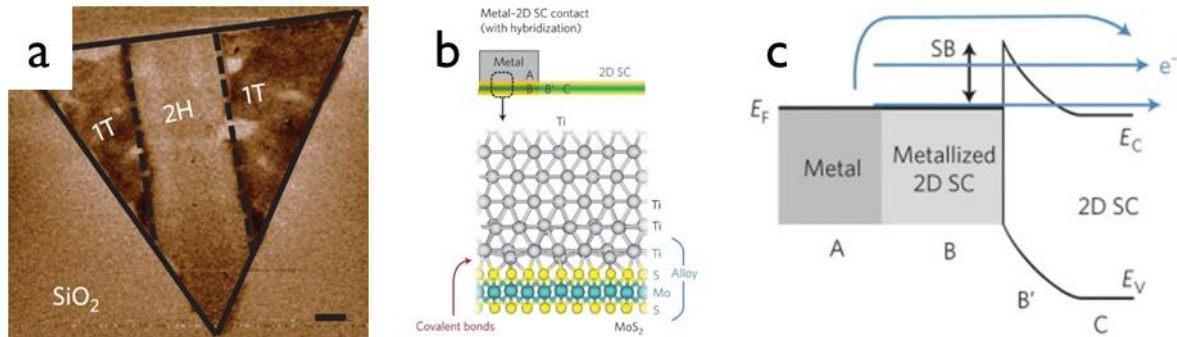
**FIG. 3-7. Schémas de contacts sur le graphène avec des gravures permettant d'augmenter la surface d'injection du courant, a) avec une gravure perpendiculaire,<sup>307</sup> b) avec une gravure en réseau de trous,<sup>308</sup> c) avec une gravure en forme de serpent.<sup>309</sup>**

Une autre méthode, très répandue pour le MoS<sub>2</sub> consiste à provoquer en surface du matériau la transition de phase 2H (SC)/1T (métallique)<sup>183,272,310-312</sup> dans la région qu'on souhaite contacter, comme l'illustre la FIG. 3-8.a. Plusieurs techniques sont employées pour changer la phase de ce matériau, notamment un traitement à base de lithium,<sup>310</sup> un bombardement d'électrons,<sup>183</sup> des jeux de températures.<sup>183,312</sup> Le principal avantage de cette méthode est que la phase 1T présente des liaisons pendantes, permettant comme le montre la FIG. 3-8.b et c de créer un alliage avec un autre métal et d'éviter le gap de van der Waals présenté précédemment. Elle est tout de même limitée dans le sens où elle peut uniquement être appliquée à des matériaux dont la phase peut changer, ce qui n'est par exemple pas le cas du BP.

Dans le cas de ce dernier, la dégradation rapide dans l'air implique aussi un choix de procédé de fabrication spécifique pour réaliser des contacts métalliques. Les meilleurs procédés utilisent des clusters, permettant de faire passer l'échantillon d'un bâti à l'autre (évaporation, ALD, pulvérisation, RIE (en anglais *Reactive Ion Etching*), masqueur, etc...) sans jamais qu'il ne soit exposé à l'air. Cependant, un tel équipement est extrêmement onéreux, et des alternatives doivent être trouvées. Par exemple, il est possible de réaliser une interface h-BN/BP très propre avec une technique adaptée impliquant des



recuits sous argon et un polymère spécifique pour le transfert des matériaux.<sup>99</sup> Une autre technique employée consiste à transférer le BP sur des électrodes prédéfinies en avance pour éviter au maximum d'exposer le BP à l'air.<sup>244</sup> L'utilisation de graphène déposé sur le BP, permet aussi de ne pas exposer le BP à l'air ainsi qu'au métal dont le procédé de dépôt peut parfois engendrer des dommages.<sup>105</sup>



**FIG. 3-8.a)** Image EFM (en anglais, *Electrostatic Force Microscopy*), technique dérivée de l'AFM, permettant d'imager les régions 2H et 1T pour le MoS<sub>2</sub>.<sup>310</sup> **b)** Schéma de la jonction entre le MoS<sub>2</sub> de phase 1T et du titane. Le MoS<sub>2</sub> de phase 1T se lie avec le métal sus-jacent par des liaisons covalentes en créant un alliage. **e)** Diagramme de bande pour une jonction entre un métal, du MoS<sub>2</sub> de phase 1T métallique et du MoS<sub>2</sub> de phase 2H semi-conducteur.<sup>272</sup>

Il faut enfin garder à l'esprit que plus le nombre de couches augmente, plus on se rapproche du cas d'un matériau massif présenté dans la FIG. 3-4.a, c, e, plus il sera simple de réaliser des contacts métalliques sur un SC 2D, notamment grâce à l'augmentation de l'épaisseur des bords. Néanmoins, un procédé donnant les meilleurs résultats sur une monocouche, donnera aussi les meilleurs résultats dans les cas où on utilise quelques couches.

### 3.4. Evaluation de la qualité d'un procédé de fabrication

- *Figures de mérite typiques*

On retrouve plusieurs figures de mérite (FOM) de procédés de fabrication dans la littérature. Ces FOM sont principalement des caractéristiques électriques, soit en régime continu (DC, en anglais *Direct Current*) soit en régime radiofréquence (RF). Les FOM DC typiques sont :

- La **résistance par carré du matériau (R<sub>sq</sub>)**
- La **résistance de contact (R<sub>c</sub>)**.
- La **résistance totale du dispositif (R<sub>T</sub>)**
- La **longueur de transfert (L<sub>T</sub>)**
- Le **rapport ON/OFF (I<sub>ON</sub>/I<sub>OFF</sub>)**
- La **transconductance (g<sub>m</sub>)**.
- La **tension de seuil (V<sub>T</sub>)**
- La **pente infra-seuil (Subthreshold swing – SS)**

- La **mobilité à effet de champ** ( $\mu_{FE}$ ).
- La **mobilité de Hall** ( $\mu_{Hall}$ )
- La **densité de porteurs** ( $n$ )

Les FOM RF sont quant à elles :

- Les **paramètres S** ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  et  $S_{22}$ )
- La **fréquence de coupure** ( $f_T$ )
- La **fréquence maximum d'oscillation** ( $f_{max}$ )

Plus de détails sur ces FOM peuvent être trouvés en Annexe E. Ces figures de mérite peuvent être obtenues à l'aide de différents PCM (en anglais *Process Control Monitor*), qui sont présentés en Annexe F.

	DC	RF
<b>TLM</b>	$R_{sq}, R_C, R_T, L_T$	
<b>Mesure 4 pointes</b>	$R_{sq}, R_C, R_T$	
<b>Croix de Hall</b>	$R_{sq}, \mu_{Hall}, n_{Hall}$	
<b>Ligne coplanaire</b>	$R_T$	$S_{11}, S_{12}, S_{21}$ et $S_{22}$
<b>Transistor à effet de champs</b>	$R_T, I_{ON}/I_{OFF}, g_m, V_T, SS, \mu_{FE}, n_{FE}$	$f_T, f_{max}$

**FIG. 3-9. Tableau récapitulatif des PCM identifiés ainsi que les paramètres (DC et RF) qu'ils permettent d'extraire.**

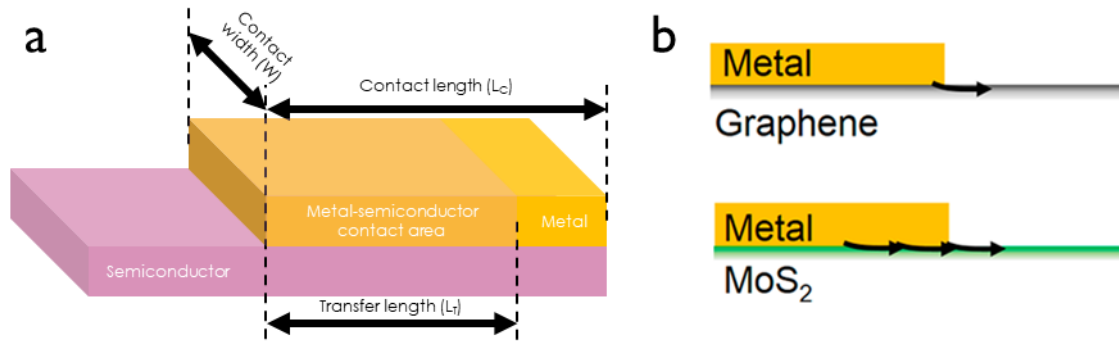
- ***L'exemple de la résistance de contact***

Même si elle n'est pas la seule FOM à prendre en compte, la résistance de contact est une FOM largement utilisée dans la littérature pour juger de la qualité des contacts. Nous détaillons ici la procédure d'extraction et les valeurs typiques rapportées dans la littérature pour MoS<sub>2</sub> et BP.

a) Définition de la résistance de contact

Pour des contacts entre un métal et un semi-conducteur massif, la résistance de contact « brute » (exprimée en  $\Omega$ ) est traditionnellement multipliée par la surface sur laquelle le contact métal-semi-conducteur est efficace. Ainsi, pour obtenir la résistance spécifique de contact  $\rho_c$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), on multiplie la résistance de contact « brute » par la largeur du contact ( $W$ ) et par la longueur de transfert ( $L_T$ ) (voir FIG. 3-10.a). Il faut donc dans un premier temps extraire cette longueur de transfert avec la technique TLM (en anglais *Transfer Length Method*).





**FIG. 3-10.a) Schéma présentant un contact métal-semi-conducteur avec les différents paramètres métriques permettant d'extraire une résistance de contact spécifique, comparable selon les différentes géométries utilisées. b) Schéma du flux de courant dans une jonction métal-graphène et dans une jonction métal-MoS<sub>2</sub>.**<sup>313</sup>

Historiquement, dans le cas des matériaux 2D, les études des résistances de contact ont commencé avec le graphène. Pour ce matériau, cette longueur de transfert est parfois estimée comme étant nulle,<sup>313</sup> comme le présente la schéma du haut sur la FIG. 3-10.b, mais dans la plupart des cas, elle est plutôt mesurée à environ 1  $\mu\text{m}$ .<sup>314</sup> À contrario, dans le cas d'un SC 2D, les flux de courants électriques passent, de manière similaire à un semi-conducteur massif, par une surface de contact efficace,<sup>313</sup> comme le présente le schéma du bas sur la FIG. 3-10.b. Ainsi, afin de comparer les technologies à base de SC 2D aux technologies standards des semi-conducteurs, il est plus rigoureux de considérer la longueur de transfert dans l'estimation de la résistance de contacts.

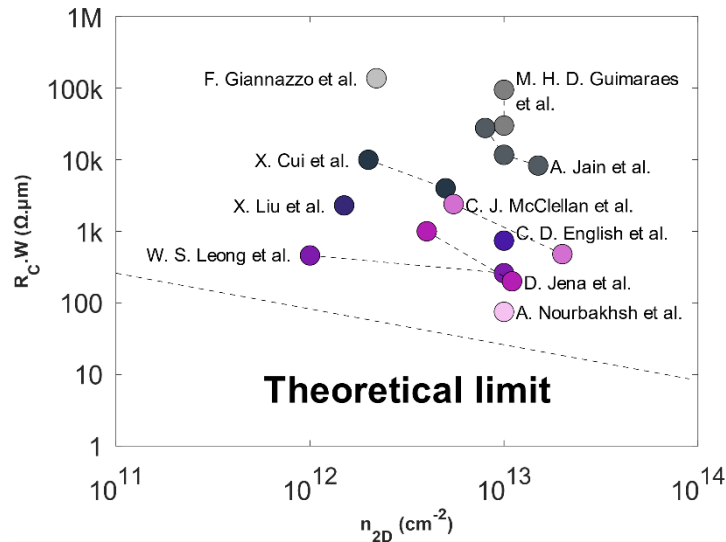
Néanmoins, l'extraction de cette longueur de transfert par TLM se heurte à l'heure actuelle à plusieurs difficultés. Dans un premier temps, il faut que la longueur du contact ( $L_C$ ) soit supérieure à cette longueur de transfert. Ne connaissant pas à l'avance cette longueur, il faut ainsi réaliser des contacts relativement larges. Cela implique d'avoir des grandes surfaces de matériau 2D, ce qui est rarement le cas pour du matériau exfolié. De plus, la méthode TLM, bien que riche d'informations, n'est pas la plus optimale car elle permet de n'extraire que peu de paramètres qui ne sont pas forcément les plus pertinents (à l'exception de cette longueur de transfert). Enfin, la longueur de transfert varie en fonction du nombre de couches qui le constituent, de la tension de grille appliquée au matériau et est par définition nulle dans le cas d'un contact par la tranche.

Ainsi, pour ces différentes raisons, on exprime à l'heure actuelle la résistance de contact, qu'on appellera  $R_C.W$  exprimée en  $\Omega.\mu\text{m}$ , en multipliant la résistance de contact « brute » par la largeur du contact uniquement.

#### b) Résistances de contact et densités de porteurs

La résistance de contact pour les semi-conducteurs dépend de la densité de porteurs et est limitée par la relation quantique suivante :  $R_C.W \sim \frac{26}{\sqrt{n_{2D}}}$  ( $n_{2D}$  étant la densité de porteurs en unités de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).<sup>315</sup>

Ainsi, on peut trouver différentes valeurs de résistance de contact dans la littérature, mais il faut faire attention à la densité de porteurs de charges pour chacune de ces mesures lorsque c'est possible. La FIG. 3-11 présente un graphique récapitulatif (non exhaustif) des différentes résistances de contact présentées dans la littérature sur le MoS<sub>2</sub> monocouche en fonction de la densité de porteurs.



**FIG. 3-11. Graphique présentant la résistance de contact en fonction de la densité de porteurs pour le MoS<sub>2</sub>.** <sup>89-91,301,306,315-319</sup>

Concernant le BP, il est plus compliqué de réaliser une étude comparative des résistances de contact. En effet, chaque étude étant réalisée sur différentes épaisseurs de matériau, il devient ainsi compliqué de comparer les résistances de contact. De plus, la finalité n'étant pas toujours la même, certains chercheront à augmenter la mobilité des trous, et d'autres à exalter le caractère ambipolaire du BP pour utiliser à la fois le transport des électrons et des trous.

En variant le métal utilisé pour réaliser des contacts, il est en effet possible de faire varier le caractère du BP. Il pourra ainsi être bipolaire, unipolaire avec un transport d'électrons ou encore unipolaire avec un transport de trous.<sup>283</sup> Il est important de noter que, outre le choix du métal, l'épaisseur de BP qui constitue le matériau actif impactera aussi le caractère du BP, de même que la présence de dopants à sa surface. Ce dernier paramètre peut aussi affecter la résistance de contact et la mobilité des porteurs.<sup>320</sup> Par exemple, en dopant le BP avec du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la résistance de contact pour un transport d'électrons peut être réduite à environ 430  $\Omega \cdot \mu\text{m}$  (contre 50 fois plus dans les mêmes conditions sans dopant), et la mobilité des électrons peut être augmentée. A contrario, en dopant le BP avec du MoO<sub>3</sub>, il est possible de réduire la résistance de contact pour un transport de trous jusqu'à 660  $\Omega \cdot \mu\text{m}$  (contre 15 fois plus dans les mêmes conditions sans dopant), et d'augmenter la mobilité des trous.

De manière plus générale, un métal avec un travail de sortie élevé (faible) tel que le palladium (aluminium) aura tendance à favoriser l'injection de trous (électrons), améliorant ainsi la résistance de contact pour un transistor de type p (n) à base de BP.<sup>321</sup> La FIG. 3-12 présente ainsi un tableau comparant le caractère du BP en fonction du métal utilisé pour réaliser des contacts, mais aussi de l'épaisseur de BP. Ces tendances ne peuvent toutefois pas être extrapolées à des épaisseurs plus élevées.

	BP thickness		
	2.5-5.5 nm	7-8 nm	13-14.5 nm
Al contacts	Unipolar n-type	Unipolar n-type	Ambipolar
Pd contacts	Ambipolar	Ambipolar p-type dominant	Unipolar n-type

FIG. 3-12. Tableau présentant le caractère du BP selon son épaisseur et le métal choisi pour réaliser les contacts (Al ou Pd).<sup>283</sup>

Il est donc plus compliqué de comparer les résistances de contact obtenues sur le BP que sur le MoS<sub>2</sub>. Néanmoins, F. Telesio *et al.*<sup>322</sup> ont réalisé un graphique similaire à celui que nous avons présenté pour le MoS<sub>2</sub> (FIG. 3-11). Bien que ces résistances semblent plus faibles que dans le cas du MoS<sub>2</sub>, il faut garder à l'esprit que les épaisseurs de BP pour ce graphique ne sont pas toutes identiques, et qu'on n'est jamais dans le cas de la monocouche contrairement au tableau présenté pour le MoS<sub>2</sub>. Ce tableau est présenté sur la FIG. 3-13. Il est tout de même intéressant de constater que la limite théorique pour la résistance de contact est relativement atteinte comme on peut le voir sur ce tableau.

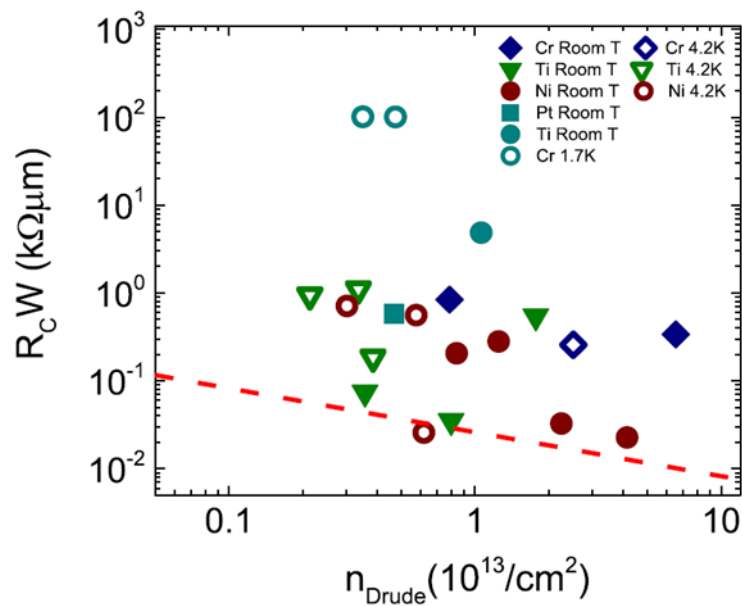


FIG. 3-13. Graphique présentant la résistance de contact en fonction de la densité de porteurs pour le BP avec la limite théorique (qui est la même que pour le MoS<sub>2</sub>).<sup>322</sup>



## Chapitre 4 Obtention et caractérisation des SC 2D d'intérêt

Le principal objectif de cette thèse est de déterminer le potentiel des SC 2D pour les applications RF. Il faut ainsi tout d'abord appréhender ces matériaux avec leurs spécificités et apprendre à travailler avec. Pour cette étude, nous avons choisi de travailler sur du matériau exfolié pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous souhaitons évaluer le potentiel des SC 2D sur un matériau de référence dont les propriétés ne seront pas dépendantes d'un procédé de synthèse. Le matériau exfolié étant issu d'un cristal de très bonne qualité, nous obtiendrons avec un tel matériau la meilleure qualité possible. Aussi, contrairement aux techniques de croissance sur des wafers entiers, cette voie permet d'avoir relativement facilement du matériau à moindre coût.

Toutefois, comme présenté au Chapitre 2, l'exfoliation mécanique classique souffre d'un rendement très faible. Ainsi, pour mener à bien cette étude, nous nous adonnerons donc à améliorer le rendement de l'exfoliation afin d'obtenir des surfaces de matériau exploitables pour la création de dispositifs discrets. Nous présentons dans la suite les échantillons obtenus ainsi que leur caractérisation.

### 4.1. Choix et préparation du substrat

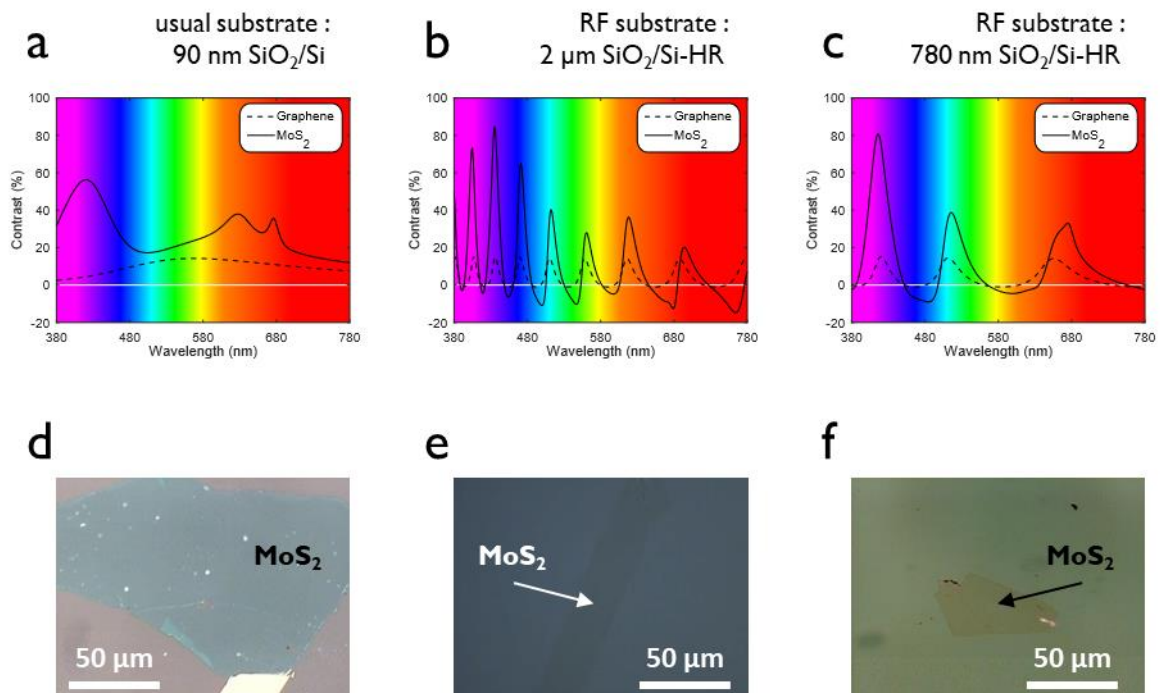
Il existe une multitude de substrats choisis en général soit pour répondre à des spécifications liées à la nature de l'application visée soit pour faciliter la caractérisation du matériau. Par exemple, un substrat conducteur sera utilisé pour une caractérisation STM alors qu'un substrat isolant ou semi-conducteur est nécessaire pour étudier le transport électronique en vue d'applications CMOS et RF. Par ailleurs, dans le cas des applications RF, il est préférable d'utiliser, à la place des classiques substrats silicium oxydés en surface grâce à un traitement thermique ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), des substrats de silicium hautement résistifs (HR) recouverts de silice ( $\text{SiO}_2/\text{HR-Si}$ ). Ces derniers constituent un substrat faible-perte faible-coût déjà utilisé dans de nombreuses applications RF.<sup>70,323–327</sup>

Toutefois, dans le cas des matériaux 2D issus de l'exfoliation, il est également essentiel de pouvoir repérer et localiser sur la surface du substrat, les feuillets d'intérêt avec une technique simple de microscopie optique. On cherche donc à obtenir un contraste optique suffisant entre le matériau 2D et le substrat. Cette contrainte peut limiter le choix des substrats possibles.

Nous avons ainsi comparé 3 types de substrats. Deux d'entre eux ( $2\ \mu\text{m}\ \text{SiO}_2/\text{Si-HR}$  et  $780\ \text{nm}\ \text{SiO}_2/\text{Si-HR}$ ) sont compatibles avec des applications RF, tandis que le troisième ( $90\ \text{nm}\ \text{SiO}_2/\text{Si}$ ) ne l'est pas. Pour expliquer les résultats expérimentaux, nous avons aussi modélisé le contraste optique pour une monocouche de  $\text{MoS}_2$  et de graphène déposée sur un substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  en fonction de l'épaisseur de silice.<sup>184,328</sup> Nous avons pour cela utilisé les indices de réfraction complexes du  $\text{Si}$ ,<sup>329</sup> du  $\text{SiO}_2$ ,<sup>330</sup> du graphène,<sup>331</sup> et du  $\text{MoS}_2$ .<sup>332</sup>

Les différentes courbes obtenues pour le contraste optique en fonction de la longueur d'onde (dans le visible) sont présentées sur les FIG. 4-1.a, b, et c et les images optiques de monocouches de  $\text{MoS}_2$  obtenues par exfoliation mécanique sont illustrées sur les FIG. 4-1.d, e et f. Les courbes obtenues théoriquement sont très différentes en fonction de l'épaisseur de silice, mais similaires pour le graphène et le  $\text{MoS}_2$ . Un substrat de  $90\ \text{nm}\ \text{SiO}_2/\text{Si}$  présente un pic de contraste très large (FIG. 4-1.a), ce qui

explique pourquoi ce substrat est adéquat pour l'observation de matériaux 2D comme on peut le voir sur la FIG. 4-1.d. Par opposition, on note plusieurs oscillations de faibles largeurs pour le substrat  $2\ \mu\text{m}\ \text{SiO}_2/\text{Si}$  (FIG. 4-1.b), ce qui se traduit par un contraste optique très faible (FIG. 4-1.e). Enfin, le contraste calculé sur un substrat de  $780\ \text{nm}\ \text{SiO}_2/\text{Si}$ -HR présente des oscillations plus larges (FIG. 4-1.c), ce qui est en accord avec l'image de microscopie optique sur laquelle on peut discerner le fragment (FIG. 4-1.f). Ce dernier substrat constitue donc le bon compromis entre contraste optique (FIG. 4-1.f) et compatibilité de l'électronique RF.



**FIG. 4-1. Calcul du contraste pour le MoS<sub>2</sub> et le graphène sur les différents substrats utilisés a) 90 nm SiO<sub>2</sub>/Si, b) 2 μm SiO<sub>2</sub>/Si-HR, c) 780 nm SiO<sub>2</sub>/Si-HR Images optiques correspondantes pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> sur des substrats d) 90 nm SiO<sub>2</sub>/Si, e) 2 μm SiO<sub>2</sub>/Si-HR et f) 780 nm SiO<sub>2</sub>/Si-HR.**

Maintenant que nous avons identifié notre substrat adéquat, nous allons brièvement décrire les étapes préalables à l'exfoliation du matériau.

Dans un premier temps, nous avons choisi de mettre des marques d'alignement sur le substrat. Cela nous permet d'une part de repérer aisément les feuillets mais aussi de faciliter les étapes de dessins de masques (optiques ou électroniques) sur ces échantillons pour les différentes étapes technologiques de fabrication de dispositifs (gravure, dépôt d'électrodes, ouverture de passivation, etc...). Ces marques d'alignement sont réalisées par lithographie optique, suivie d'une métallisation de titane (20 nm) / platine (80 nm). Nous avons choisi d'utiliser du platine pour différentes raisons. Tout d'abord, pour avoir des marques d'alignement compatibles de la lithographie électronique, il faut utiliser des métaux (pour l'évacuation des charges) relativement lourds (permettant un contraste au microscope électronique à balayage). Ces conditions limitent nos choix à certains métaux (platine, or, etc...). Le platine semble le meilleur choix dans notre cas car lors de certains développements technologiques détaillés par la suite, nous souhaitons réaliser des gravures d'or, ce qui reviendrait à graver nos marques d'alignement. Le titane, quant-à-lui, sert de couche d'accroche pour que ces marques aient une bonne adhérence sur le substrat.

Il est important de contrôler l'état de surface du substrat pour optimiser l'étape d'exfoliation. Ainsi, nous plongeons les substrats dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 5 minutes, suivi par un bain d'isopropanol (IPA en anglais *IsoPropyl Alcohol*) pendant 5 min. Enfin, nous réalisons un plasma d'oxygène dans une RIE (en anglais *Reactive Ion Etching*) dans les conditions suivantes, 100 sccm d'O<sub>2</sub>, 100 W, 100 mTorr pendant 20 minutes. Un tel plasma permet dans un premier temps de nettoyer la surface du substrat en retirant les adsorbats ambiants,<sup>333</sup> mais aussi d'activer les liaisons pendantes du SiO<sub>2</sub> en surface et ainsi d'améliorer le rendement des feuillets adsorbés lors de l'exfoliation.

## **4.2. Exfoliation des SC 2D d'intérêt**

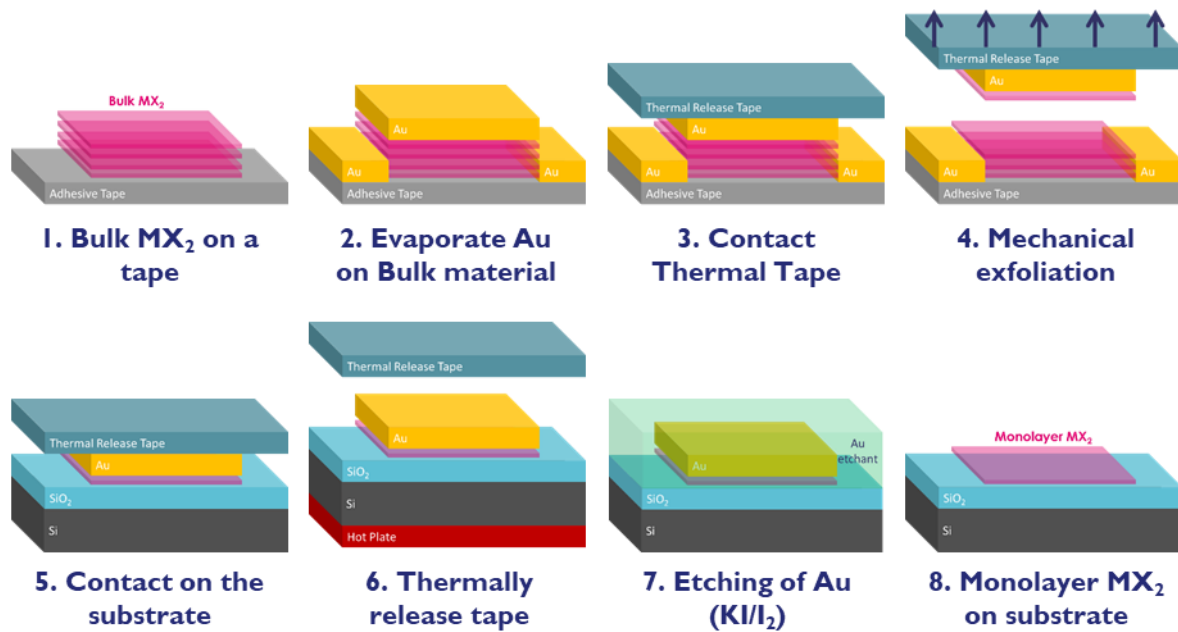
Le défi avec les TMDCs et le BP est l'isolement de feuillets fins considérés comme 2D. En effet, les forces de van der Waals qui lient les différentes monocouches entre elles dans le matériau massif sont plus élevées pour ces matériaux que pour le graphite comme déjà expliqué dans le Chapitre 2. Les constantes de force entre les monocouches par unité de volume pour le MoS<sub>2</sub> ( $29,0 \times 10^{18} \text{ N/m}^3$ )<sup>207</sup> sont environ 3 fois plus importantes que dans le graphite ( $12,8 \times 10^{18} \text{ N/m}^3$ )<sup>226</sup> et elles sont environ 10 fois plus importantes dans le BP ( $127 \times 10^{18} \text{ N/m}^3$ ).<sup>227</sup> Ainsi, le procédé d'exfoliation classique utilisé pour décliner le graphène de son homologue massif donne des résultats peu convaincants pour le MoS<sub>2</sub> et le BP. On obtient typiquement une faible quantité de feuillets, en moyenne relativement épais (~50-100 nm) et ayant des surfaces peu exploitables (< 10 μm \* 10 μm).<sup>147</sup> Nous nous sommes donc tournés vers des procédés d'exfoliation améliorée décrits ci-dessous.

### **4.2.1. Exfoliation de plateformes de MoS<sub>2</sub>**

Dans le but de réaliser des dispositifs pour étudier le transport électronique dans les SC 2D, le premier objectif pour cette thèse était d'obtenir des feuillets (monocristallins) de surface relativement importante, avec des dimensions d'environ 50 μm x 20 μm pour une surface d'environ 1000 μm<sup>2</sup>. Ces besoins répondent à un design de PCM que nous avons choisi spécifiquement afin de pouvoir réaliser une caractérisation électrique la plus complète possible. Par ailleurs, toutes les étapes de caractérisation et de fabrication développées par la suite seront compatibles avec du matériau grande surface obtenu par croissance (substrats de 4 pouces et plus).

Dans un premier temps, nous avons développé un procédé adapté au MoS<sub>2</sub>, qui se dégrade nettement moins vite que le BP dans des conditions ambiantes. Nous avons cherché à développer une technique d'exfoliation nous permettant d'obtenir des feuillets monocristaux de tailles équivalentes à ce qui se fait à l'heure actuelle en croissance CVD et compatible des procédés de fabrication à large échelle (wafer > 4 pouces).





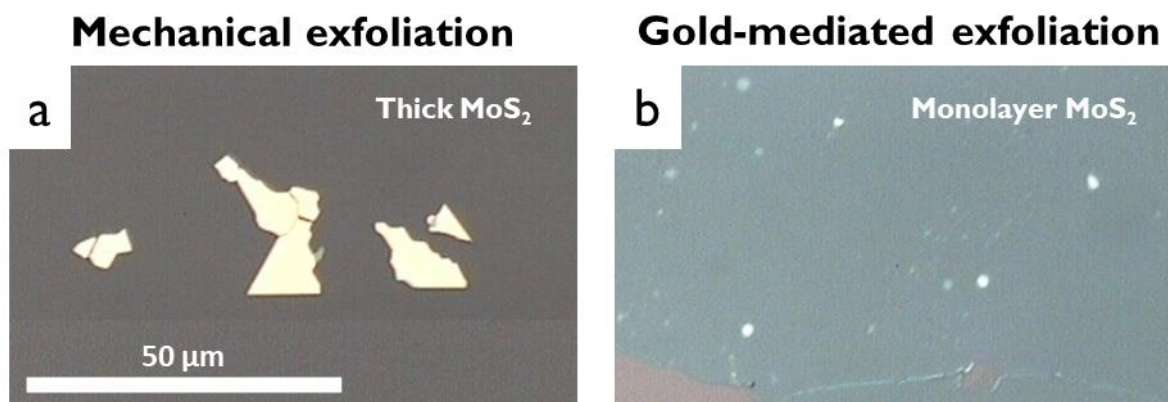
**FIG. 4-2. Procédé d'exfoliation assistée à l'or.**

Ainsi, nous nous sommes tournés vers une technique d'exfoliation consistant à utiliser une couche sacrificielle d'or entre le MoS<sub>2</sub> et le scotch. Cette technique suit les étapes de fabrication proposées par Desai *et al.*<sup>146</sup> et repose sur le fait que les liaisons entre le soufre (S) et l'or (Au) sont supérieures aux forces de Van der Waals qui relient les couches de MoS<sub>2</sub> entre elles.<sup>180</sup> Le procédé se décline en 8 étapes, un schéma de ce procédé est présenté sur la FIG. 4-2.

Dans un premier temps, le matériau est exfolié depuis le cristal massif de MoS<sub>2</sub> avec des morceaux de ruban adhésif (étape 1). Ces morceaux de ruban adhésif sont ensuite fixés sur un support. Il faut ensuite réaliser un dépôt d'or par une technique de dépôt de couche mince (PVD pour *Physical Vapor Deposition*) à la surface de ces morceaux de ruban adhésif. Nous avons choisi de déposer 100 nm d'or par évaporation (étape 2), cette épaisseur semble être optimale d'après une étude menée par Desai *et al.* Nous avons favorisé la technique de dépôt de métal par évaporation par rapport à la pulvérisation car cette technique de PVD est plus « douce » et ne devrait donc pas endommager les feuillets de MoS<sub>2</sub>.<sup>334</sup>

Puis un morceau de scotch thermique (TRT pour *Thermal Release Tape*) est appliqué sur le ruban adhésif pour récupérer la couche d'or, à laquelle sont liées des feuillets de MoS<sub>2</sub> (étapes 3 & 4). Il faut ensuite, comme pour l'exfoliation classique, venir déposer le morceau de TRT sur un substrat choisi précédemment (étape 5). Le substrat est mis sur une plaque chauffante à 90°C pendant environ 1 minute (étape 6) pour décoller le scotch TRT de l'or, laissant ainsi sur le substrat des feuillets de MoS<sub>2</sub> couverts d'or. Enfin, il faut graver cette couche d'or de manière sélective afin de libérer le MoS<sub>2</sub> sous-jacent. Pour cela nous avons utilisé une solution d'iodure de potassium (KI/I<sub>2</sub>) diluée dans de l'EDI (Eau DéIonisée) dans les proportions 1 : 4 (étape 7). Enfin, il faut nettoyer la surface des feuillets de MoS<sub>2</sub> obtenus : pour cela nous laissons l'échantillon dans un bain d'acétone pendant 1 heure, puis nous rinçons les résidus d'acétone grâce à un bain d'isopropanol pendant 5 minutes. Nous obtenons ainsi des feuillets de MoS<sub>2</sub> sur notre substrat (étape 8).

La FIG. 4-3 compare l'exfoliation classique (a) avec l'exfoliation assistée à l'or (b). Comme attendu, le procédé développé au cours de cette thèse permet d'obtenir de meilleurs échantillons que l'exfoliation classique. Les feuillets sont plus fins, plus nombreux et de surfaces plus grandes.



**FIG. 4-3. Images optiques de feuillets de MoS<sub>2</sub> obtenus par le biais a) de l'exfoliation classique et b) de l'exfoliation assistée à l'or sur un substrat de 90 nm SiO<sub>2</sub>/Si.**

#### 4.2.2. Exfoliation du phosphore noir

Pour ce qui est du BP, les études portant sur ce matériau sous sa forme bidimensionnelle sont plus récentes (2014) et de ce fait, les techniques d'exfoliations utilisées à l'heure actuelle ne permettent que très rarement d'obtenir des monocouches, et les surfaces obtenues sont nettement inférieures aux 1000 μm<sup>2</sup> que nous avons défini pour nos besoins. Ainsi, nous avons tenté d'améliorer le rendement obtenu par le biais de l'exfoliation pour ce matériau. La monocouche étant pour l'heure très compliquée à obtenir, nous avons identifié une gamme d'épaisseur adaptée directement aux propriétés visées. Cette épaisseur est comprise entre 5 nm et 15 nm, pour garder un rapport ON/OFF acceptable ( $> 10^4$ ) et une mobilité satisfaisante. Cantonné au matériau obtenu par le biais de l'exfoliation, nous ne limiterons pas notre étude à ces épaisseurs mais nous utiliserons plutôt ces épaisseurs comme objectif.

De manière similaire au MoS<sub>2</sub>, il a été montré que l'exfoliation de BP sur un substrat d'or améliore son rendement car l'adhésion du BP sur l'or est meilleure que sur SiO<sub>2</sub>.<sup>225</sup> Nous avons donc souhaité transférer le processus d'exfoliation assistée à l'or développé pour le MoS<sub>2</sub> au BP. Cependant, il est plus compliqué de mettre en place un tel procédé dans le cas du BP car celui-ci se dégrade rapidement dans des conditions ambiantes, sous l'effet combiné de l'air, l'humidité et la lumière.

Différentes expérimentations ont montré qu'en supprimant un ou plusieurs de ces trois éléments, la dégradation du BP était fortement ralentie. L'eau est toutefois essentielle dans la gravure de l'or par solution (KI/I<sub>2</sub>). Nous avons ainsi choisi, dans un premier temps de supprimer l'oxygène et partiellement la lumière (travail avec une lumière rouge) en utilisant un sac à gant (FIG. 4-4), une version « portable » d'une boîte à gants. Pour réduire la présence d'oxygène dans le sac, nous avons utilisé un flux d'azote qui entre dans le sac à gants, et une aspiration permettant de faire le vide. Nous répétons ainsi de façon cyclique un remplissage à l'azote, suivi d'une aspiration des espèces gazeuses présentes dans le sac. Nous effectuons ces cycles préalablement à la réalisation de la gravure, mais aussi tout au long de la gravure.

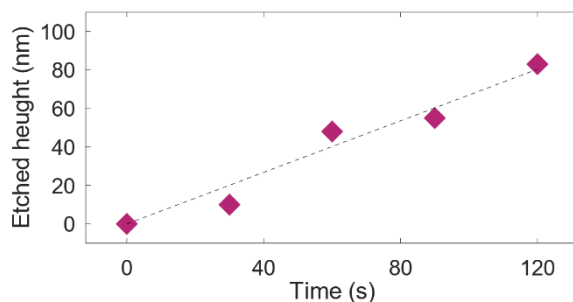


**FIG. 4-4. Photo du sac à gants pendant la gravure de l'or.**

Cette expérimentation s'est révélée infructueuse, et elle nous a permis de mettre en évidence le côté hydrophile<sup>7</sup> du BP, en effet, il est très complexe de retirer l'eau adsorbé à la surface du BP, tous les échantillons réalisés avec cette méthode sont sortis dégradés.

Nous nous sommes donc tournés vers une gravure d'or compatible de la boîte à gants, c'est-à-dire qui n'implique ni eau ni oxygène. Nous souhaitons réaliser cette gravure par voie chimique car l'utilisation d'un plasma ne permet pas un transfert de l'échantillon par sas et la sélectivité de la gravure est limitée.

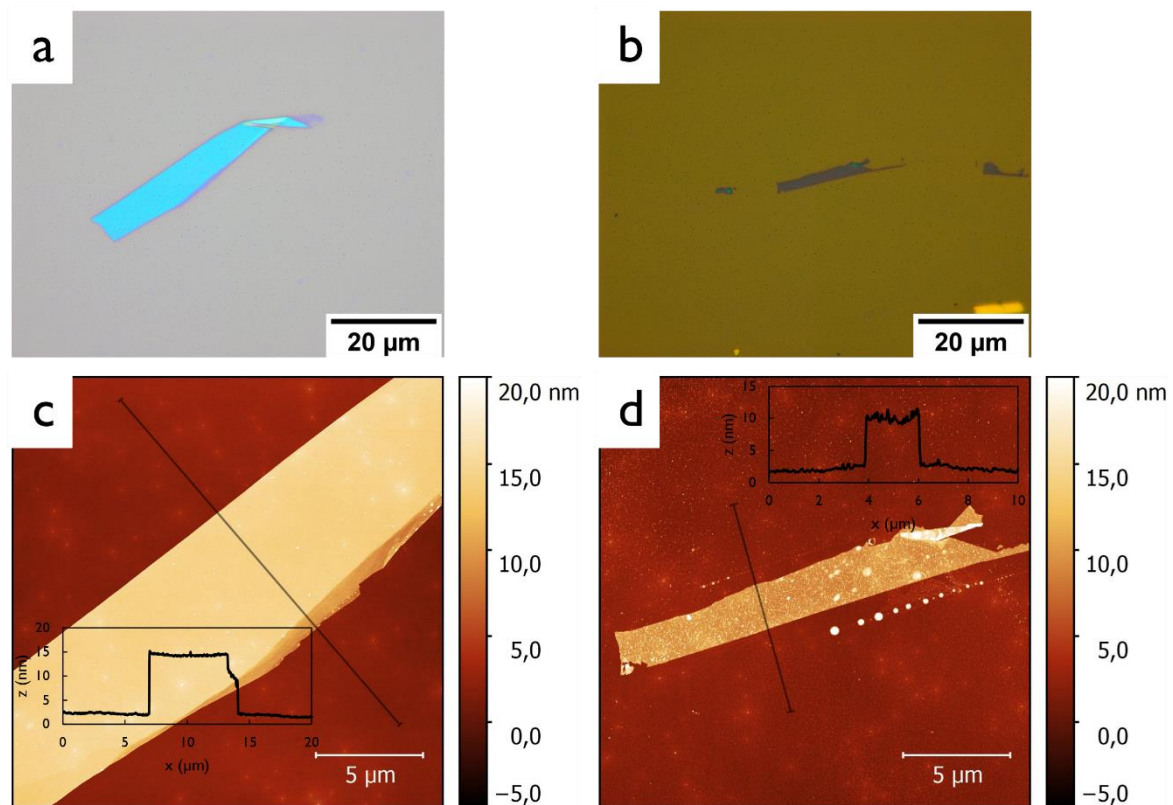
Les solutions de gravure de l'or contiennent deux éléments essentiels.<sup>335</sup> Le premier est un ligand complexifiant car il n'est pas possible thermodynamiquement de dissoudre l'or sans former un complexe Au(I) stable. Le second est un oxydant permettant d'établir un potentiel de surface pour que l'or puisse être dissous. Pour être compatible de la boîte à gants, l'oxydant ne peut pas être l'oxygène et la solution ne doit pas contenir d'eau. Nous avons donc développé une gravure d'or avec un mélange de diiode ( $I_2$ , agissant comme ligand complexifiant) et de disulfure de tetraethylthiuram ( $Et_4TDS$ , agissant comme oxydant) dissous dans une solution d'acétone anhydre.<sup>336</sup> Ainsi, en choisissant les bonnes concentrations pour chacun de ces éléments, nous avons obtenu une vitesse de gravure d'environ 40 nm/min comme le montre la FIG. 4-5, ce qui nous convient parfaitement car nous utilisons 100 nm d'or pour cette exfoliation. Cette solution présente aussi l'avantage de graver de manière sélective l'or par rapport au platine (Pt)<sup>336</sup> que nous utilisons pour réaliser nos marques d'alignement.



**FIG. 4-5. Graphique présentant l'épaisseur d'or gravée en fonction du temps d'exposition à la solution de Et<sub>4</sub>TDS:I<sub>2</sub> - acétone anhydre.**

Dans un souci de protection du matériau, celui-ci est protégé par une couche de 1 nm d'alumine déposée par évaporation qui est une technique de PVD directement en sortie de boîte à gant pour éviter qu'il ne se dégrade lorsqu'il est exposé aux conditions ambiantes lors de sa caractérisation. Cette méthode s'est avérée efficace sur des durées relativement longues (de l'ordre de plusieurs mois) permet ainsi la caractérisation de ces échantillons.<sup>222</sup>

Par rapport à un procédé d'exfoliation classique, nous obtenons ainsi des feuillets de BP d'épaisseur souhaitée (5-15 nm) en plus grande quantité, et fréquemment isolés de leurs homologues plus épais, ce qui nous permettra donc de développer un procédé de fabrication pour le BP. La FIG. 4-6 présente des images optiques (a & b) et des images AFM (c & d) de feuillets d'intérêt obtenus via l'exfoliation assistée à l'or. Le premier feuillet, de couleur bleuté (FIG. 4-6.a) présente une épaisseur d'environ 12,1 nm (FIG. 4-6.c). Le second feuillet, de couleur plus foncée (FIG. 4-6.b) présente quant à lui une épaisseur d'environ 8,1 nm (FIG. 4-6.d).



**FIG. 4-6. Feuilles de BP obtenus via l'exfoliation assistée à l'or. a) et b) Images optiques de ces feuilles de BP. c) et d) Images AFM de ces feuilles.**

## 4.3. Caractérisation des SC 2D d'intérêt

### 4.3.1. Caractérisation du MoS<sub>2</sub>

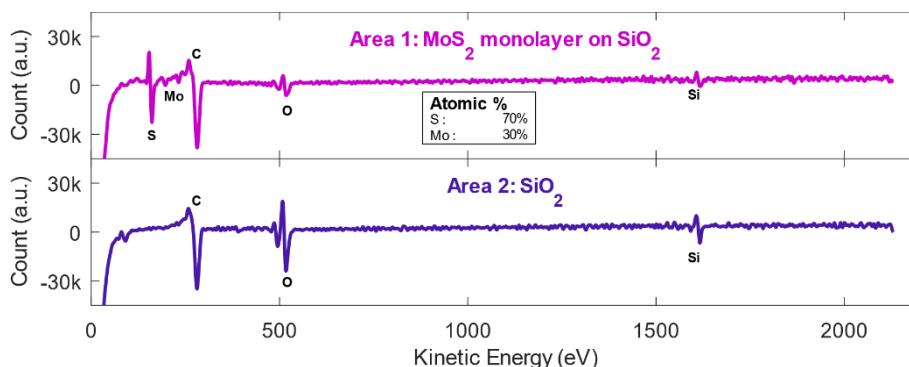
Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 2, il est important de caractériser le MoS<sub>2</sub> une fois séparé du cristal massif. Connaître les propriétés initiales du matériau est essentiel pour réaliser une étude portant sur l'intégration d'un tel matériau, encore peu connu, dans des applications électroniques. Grâce aux différentes techniques présentées dans la première partie de ce manuscrit (spectroscopie Raman, spectroscopie PL, AFM, etc.), nous réalisons une caractérisation croisée pour extraire le nombre de couches qui constitue un feuillet, les variations de contrainte et de dopage présent dans le matériau, son épaisseur, etc... Les techniques et les conditions expérimentales de caractérisation sont décrites en Annexe G.

#### 4.3.1.1. Évaluation du procédé d'exfoliation

Dans un premier temps, nous avons réalisé une petite étude préalable sur les feuillets obtenus pour juger de leur qualité. Une analyse Auger réalisée sur plusieurs échantillons a permis de montrer que le procédé d'exfoliation ne laisse aucun résidu issu de celui-ci (Au, K, I). Sur le spectre (FIG. 4-7), on retrouve les éléments correspondant au SiO<sub>2</sub>, au MoS<sub>2</sub>, et le carbone (ambient) mais aucune trace d'or, de potassium ou d'iode qui sont les éléments impliqués dans notre procédé d'exfoliation. La concentration atomique obtenue correspond bien au MoS<sub>2</sub>. Ainsi, un tel procédé d'exfoliation est parfaitement adapté

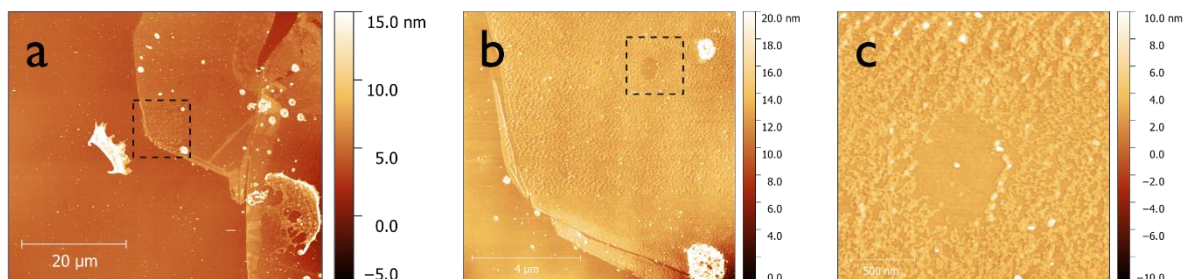


pour cette étude dans laquelle nous cherchons à réaliser des dispositifs sur des surfaces d'échantillon relativement grandes.



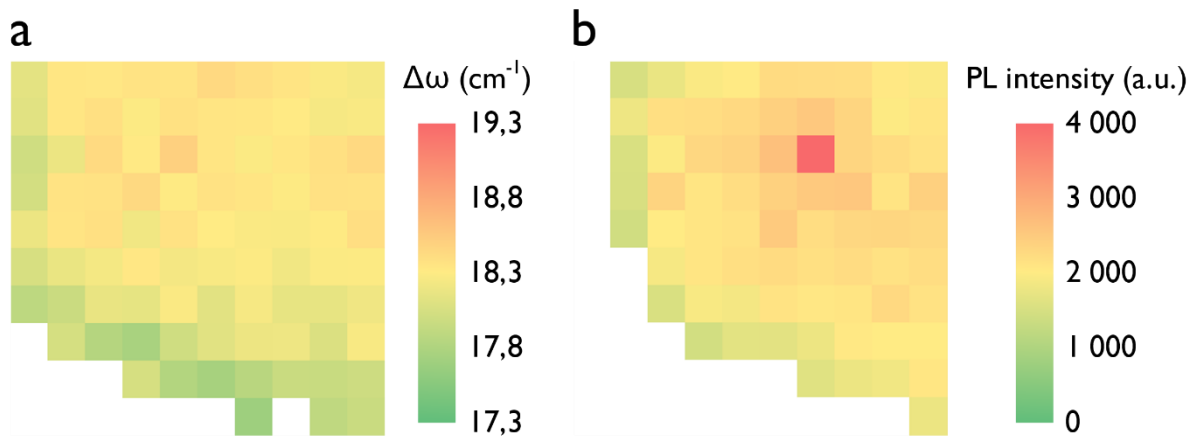
**FIG. 4-7.a) Spectre Auger typique obtenu sur nos feuillets de MoS<sub>2</sub> exfolié à l'or.**

La FIG. 4-8.a présente une image AFM en vue large d'une monocouche de MoS<sub>2</sub>. Si on regarde sur une zone restreinte de cette même image (FIG. 4-8.b), le feuillet semble couvert par une couche de contamination non uniforme. Si on compare cette image avec l'image ayant une vue plus large (FIG. 4-8.a), on constate que seul cette zone semble présenter cette couche de contamination non uniforme. En effet, le reste du feuillet, que nous avons imagé avec une force plus faible semble plus uniforme, ce qui voudrait dire que l'AFM a un effet sur cette couche de contamination. Aussi, sur la FIG. 4-8.b, on peut constater une zone encadrée en pointillés, où cette couche d'adsorbat semble absente. La FIG. 4-8.c présente une image AFM de cette zone sur laquelle on peut voir qu'en effet, cette zone ne semble pas contaminée.



**FIG. 4-8.a) Image AFM d'une vue large d'un feuillet monocouche de MoS<sub>2</sub>. La zone encadrée correspond à une zone de 10 µm x 10 µm sur laquelle a été réalisée une image AFM mettant en évidence l'impact de l'imagerie AFM sur la couche d'adsorbat présente à la surface du MoS<sub>2</sub>. b) Image AFM de ce même feuillet sur la zone encadrée en (a). c) Image AFM de ce même feuillet centré sur la zone encadrée dans (b).**

Nous avons réalisé des cartographies Raman et PL sur ce même feuillet pour connaître l'influence de cette couche de contamination sur nos feuillets. Ainsi, la FIG. 4-9.a présente la cartographie de l'écart séparant les deux modes caractéristiques  $E'$  et  $A'_1$  nommé  $\Delta\omega$  caractéristique du nombre de couches constituant un feuillet. Un écart moyen de  $18,4 \text{ cm}^{-1}$ , est mesuré sur ce feuillet, confirmant le caractère monocouche de ce feuillet. Concernant la PL, la FIG. 4-9.b illustre l'intensité du signal mesuré sur ce feuillet. L'intensité mesurée dans la région où la contamination semble absente est nettement supérieure ( $\sim 2x$ ) à l'intensité du signal mesuré sur le reste du feuillet. Ainsi, on peut supposer que cette couche de contamination absorbe une partie du signal de PL émis par le feuillet.

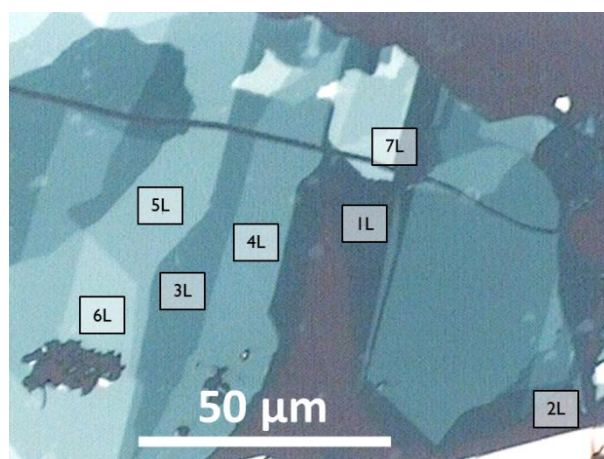


**FIG. 4-9. Cartographies Raman et PL réalisées sur ce même feuillet de MoS<sub>2</sub>, ces cartographies ont été réalisées sur la zone présentée dans la FIG. 4-8.b. a) Cartographie Raman de  $\Delta\omega$  sur le feuillet présentant la couche de contamination non uniforme. b) Cartographie de l'intensité du signal mesuré en PL sur ce même feuillet.**

Nous avons enfin réalisé des cartographies avec la spectroscopie Auger pour tenter d'identifier la composition de cette couche d'adsorbat présente à la surface de nos feuillets. Cette étude nous a montré la présence de carbone supérieure sur les feuillets de MoS<sub>2</sub> par rapport à la quantité de carbone présente sur le substrat, cet effet est d'autant plus important au niveau des bords des feuillets de MoS<sub>2</sub>. Aucun autre élément chimique observable par la spectroscopie Auger n'a été observé à la surface du MoS<sub>2</sub>. Ainsi, on peut supposer que la couche d'adsorbat présente à la surface du MoS<sub>2</sub> est principalement composée de carbone.

#### 4.3.1.2. Détermination du nombre de couches

Préalablement à la caractérisation, nous réalisons un repérage optique sur les échantillons issus de l'exfoliation afin de repérer les feuillets d'intérêt. Grâce au faible contraste des feuillets bidimensionnels (FIG. 4-10), avec le substrat adapté, il est relativement aisé d'effectuer un repérage initial des feuillets fins par rapport aux feuillets épais.



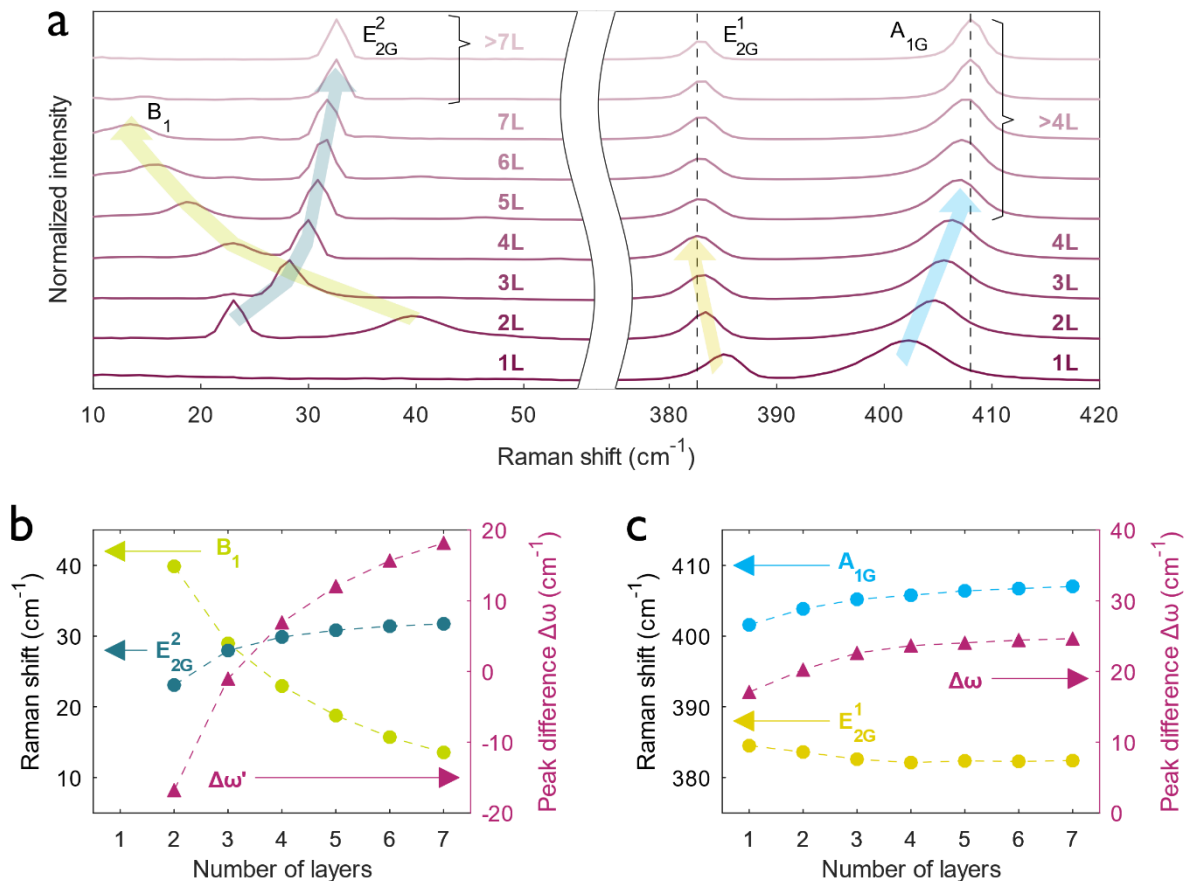
**FIG. 4-10. Image optique d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> constitué de 1 à 7 monocouches. Chaque nombre de couches est identifié par un encadré sur cette image.**



Nous avons dans un premier temps déterminé l'épaisseur des feuillets de MoS<sub>2</sub> à l'aide de la AFM. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un mode nommé « Peak Force Tapping ». Les feuillets les plus fins que nous mesurons, avec un contraste similaire, varient dans la gamme 1-1,4 nm et sont supérieures à la valeur prédite par la littérature (0,615 nm). Les différentes raisons pouvant expliquer cet écart ont été expliquées précédemment (voir Chapitre 2). Ainsi, à cause des imprécisions de mesure, l'AFM n'est pas la technique la plus fiable pour connaître le nombre de couches qui constituent un feuillet.

Nous nous sommes donc tournés vers des techniques de spectroscopie (Raman et PL) permettant une identification plus précise du nombre de couches, en s'affranchissant des artefacts explicités pour l'AFM. Nous présentons donc ici les résultats de caractérisation avec ces techniques de spectroscopie, tout en gardant à l'esprit qu'elles sont complémentaires. Pour ces techniques de caractérisations, le nombre de couches est identifié grâce à la littérature (Chapitre 2).

La spectroscopie Raman est une technique précise permettant de déterminer le nombre de couches qui constitue un feuillet de MoS<sub>2</sub>. En combinant la spectroscopie Raman HWN (à haute fréquence) et LWN (à basse fréquence), il est possible d'identifier jusqu'à 7 monocouches. La FIG. 4-11.a présente les spectres Raman à basse et haute fréquence pour 1 à 7 monocouches et pour le matériau massif. Comme établi dans le chapitre présentant les matériaux (Chapitre 2), l'identification de la monocouche par la spectroscopie Raman n'est possible qu'à haute fréquence, la monocouche ne présentant pas les modes de vibration à basse fréquence. Les FIG. 4-11.b et c présentent les variations des décalages Raman pour les modes LWN ( $E_{2g}^2$  et  $B_1$ ) et HWN ( $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$ ) en fonction du nombre de couches ainsi que les différences entre les positions de ces modes notés  $\Delta\omega$  pour les modes HWN et  $\Delta\omega'$  pour les modes LWN. Il est relativement simple de discriminer la monocouche par rapport aux feuillets constitués de plusieurs couches avec l'utilisation de l'écart entre les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  noté  $\Delta\omega$ . Avec cette même approche, pour les modes LWN, l'écart entre les décalages Raman des modes visibles à basse fréquence subi une variation bien plus grande de 2 à 7 monocouches. Ces variations nous permettent donc d'identifier clairement le nombre de couches qui constitue un feuillet constitué de 1 à 7 monocouches. Il faut garder à l'esprit que selon l'épaisseur qu'on souhaite identifier, il ne sera pas forcément nécessaire d'utiliser la spectroscopie Raman LWN qui est nettement plus onéreuse en temps.

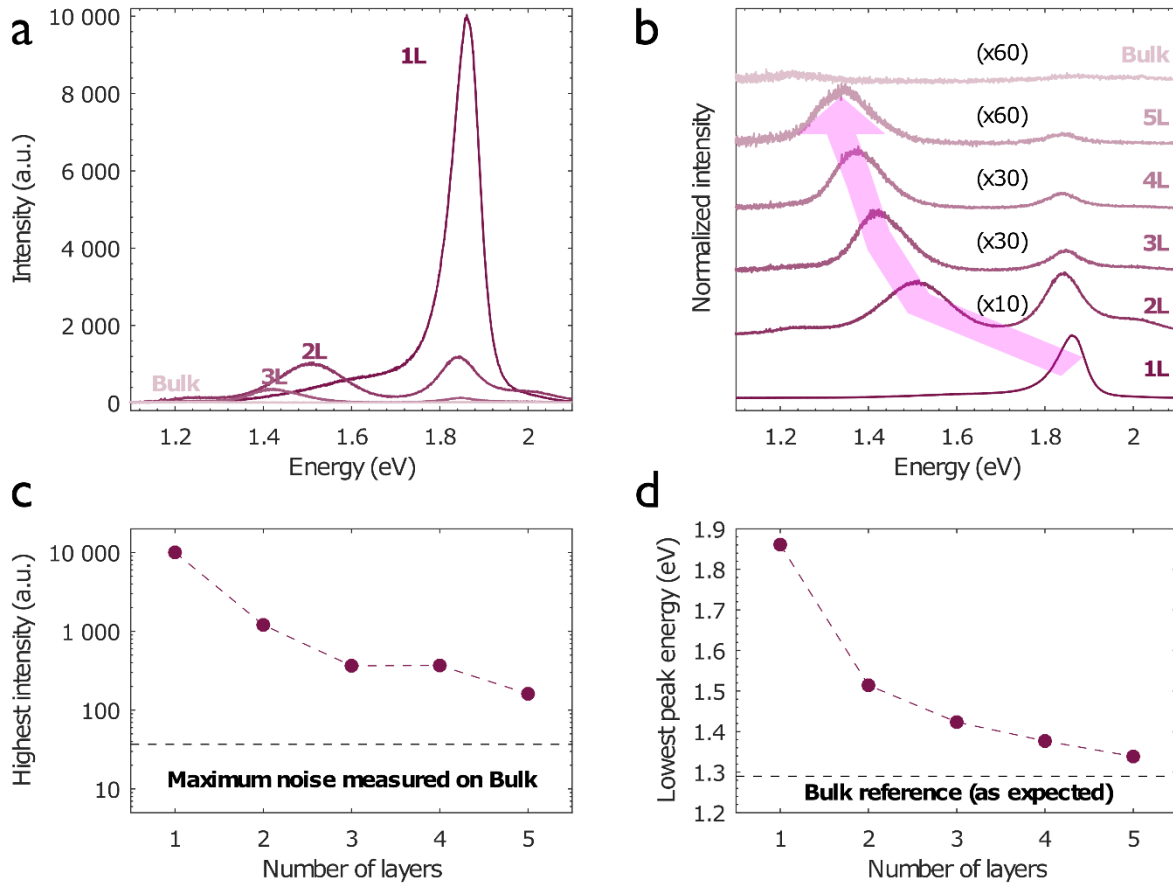


**FIG. 4-11. a) Spectres Raman LWN et HWN pour des feuillets de MoS<sub>2</sub> de 1 à 7 monocouches et pour le matériau massif. b) Variation des modes de vibration pour le MoS<sub>2</sub>, à basse fréquence et différence entre ces deux modes (dénoté  $\Delta\omega'$ ) en fonction du nombre de couches (la monocouche n'a pas de mode de vibration à basse fréquence). c) Variation des modes de vibration à haute fréquence pour le MoS<sub>2</sub>, à haute fréquence et différence entre ces deux modes ( $\Delta\omega$ ) utilisée pour quantifier le nombre de couches dans le MoS<sub>2</sub>.**

Le MoS<sub>2</sub> étant un semi-conducteur dont la taille et la nature du gap change en fonction du nombre de couches qui le constitue (voir partie 2.1), il est intéressant d'utiliser la PL pour le caractériser. Etant équipé d'un laser argon à 514,5 nm (ce qui correspond à une énergie de 2,41 eV) et d'un détecteur CCD (en anglais *Charge Coupled Device*) en silicium (gap de 1,12 eV), on pourra donc sonder les énergies comprises entre 1,12 eV et 2,41 eV. Cette technique est donc parfaitement adaptée pour le MoS<sub>2</sub> qui comme précisé précédemment possède un gap dont la nature (directe pour une monocouche puis indirecte pour deux couches et plus) et l'énergie (de 1,9 eV pour une monocouche à 1,29 eV pour le matériau massif) varient.

Il est ainsi possible de connaître la taille et la nature du gap pour un feuillet exfolié. La FIG. 4-12.a présente les spectres de PL pour une monocouche, une bicouche, une tricouche et la contrepartie massive du MoS<sub>2</sub>. Comme attendu, l'intensité maximale du signal de PL mesurée est largement supérieure dans le cas d'une monocouche que dans le cas de multicouches (bicouches et plus), indiquant la nature directe du gap dans la monocouche et indirecte pour deux monocouches et plus. En représentant les spectres de PL pour 1 à 5 monocouches de MoS<sub>2</sub> et pour sa forme massive sur une échelle normalisée (FIG. 4-12.b), l'observation du pic de PL de plus faible énergie renseigne sur la taille du gap. Nous avons choisi de représenter les données extraites de ces spectres de PL sur des graphiques de synthèse. La FIG. 4-12.c représente l'intensité maximale du spectre de PL en fonction du nombre de couches. Pour une

bicouche de MoS<sub>2</sub>, l'intensité maximale du signal de PL est divisée par 10 par rapport à la monocouche, et presque 100 pour 5 couches. Quant à l'évolution de la taille du gap en fonction du nombre de couches (FIG. 4-12.d), elle semble suivre la tendance prédite par la littérature. Nous avons pu constater comme nous l'attendions (Chapitre 2) que pour le matériau plus épais, nous n'observons pas de signal de PL.

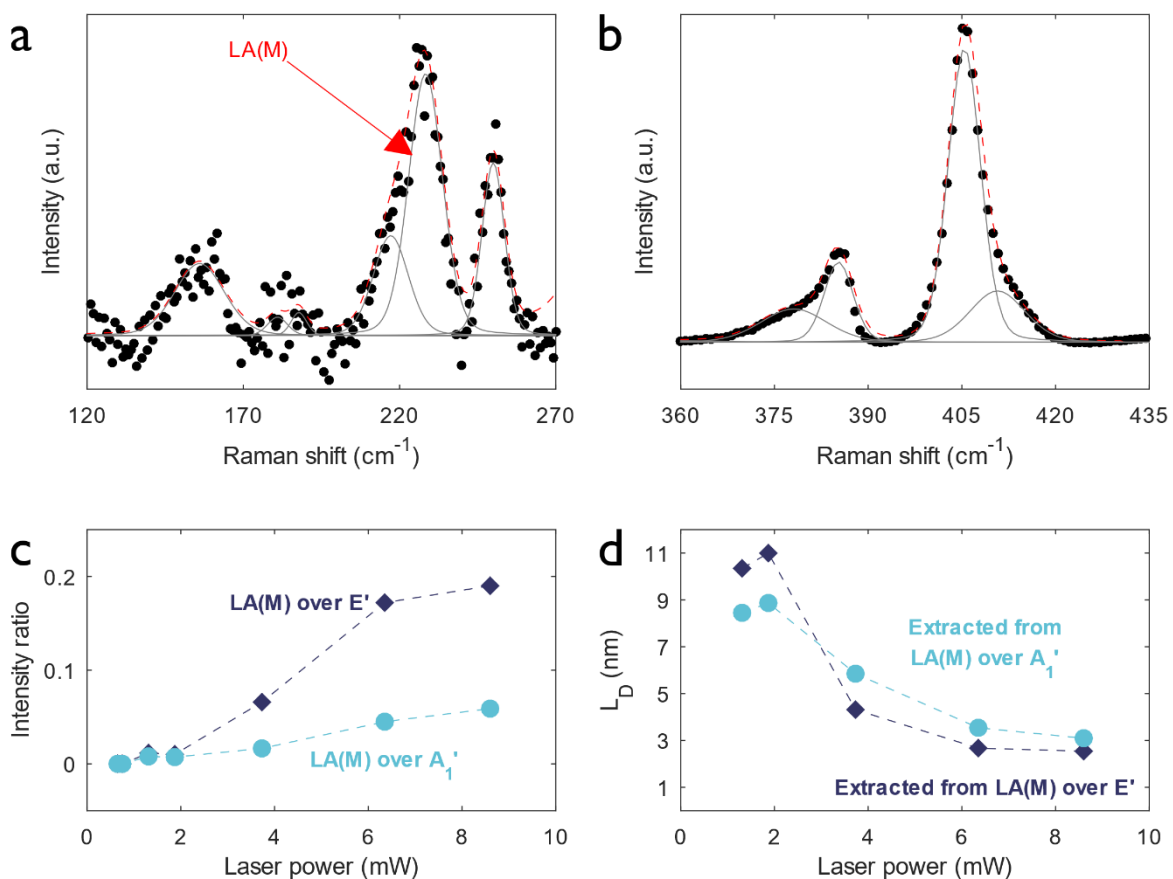


**FIG. 4-12.a) Spectres PL pour une mono- bi- et tricouche de MoS<sub>2</sub> et pour le matériau massif. b) Spectres normalisés pour 1 à 5 monocouches de MoS<sub>2</sub> et pour le matériau massif. c) Variation de l'intensité du signal de PL en fonction du nombre de couches. d) Variation de l'énergie du pic de plus faible énergie en fonction du nombre de couches qui constitue le MoS<sub>2</sub>.**

Nous nous sommes ensuite intéressés à la puissance du laser utilisée pour effectuer la spectroscopie Raman et PL sans endommager le MoS<sub>2</sub>. L'augmentation de la puissance laser entrainera une augmentation du SNR (en anglais *Signal-Noise Ratio*) améliorant ainsi la qualité du spectre obtenu. Cependant, l'utilisation d'une puissance laser trop élevée provoque un échauffement local dans le matériau qui aura pour effet de décaler les pics Raman et pourra aussi induire des défauts dans le matériau. Pour connaître la puissance limite à utiliser pour notre laser sans dégrader le matériau, nous réalisons des spectres Raman avec différentes puissances laser en regardant si la présence de défauts augmente dans le MoS<sub>2</sub>. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser le mode LA(M) dont l'intensité par rapport aux modes  $E'$  et  $A'_1$  (pour rappel, ces modes correspondent aux modes  $E'_{2g}$  et  $A_{1g}$  lorsque le nombre de couches est impair) augmente en fonction de la quantité de défauts présents dans le MoS<sub>2</sub>.

Nous avons commencé avec une puissance laser d'environ 500  $\mu$ W pour un spot laser de rayon de 500 nm. A cette puissance, nous n'observons pas de mode activé par les défauts, ce qui signifie qu'une telle puissance n'induit pas de défaut dans le MoS<sub>2</sub>. Néanmoins, lorsque nous augmentons cette

puissance, dès 1,31 mW, nous commençons à observer la plupart des modes Raman activés par les défauts comme l'illustre les FIG. 4-13.a et b. Nous avons tracé les rapports d'intensité entre le mode LA(M) et les modes  $E'$  et  $A'_1$  en fonction de la puissance laser utilisée (FIG. 4-13.c). Ces rapports d'intensité sont caractéristiques de la quantité de défauts dans le MoS<sub>2</sub> (voir partie 2.1.4.2). Grâce aux travaux menés par S. Mignuzzi *et al.*,<sup>205</sup> nous avons pu interpoler ces données et en extraire des distances inter-défauts ( $L_D$ ) en fonction de la puissance laser utilisée (FIG. 4-13.d). Ainsi, il est intéressant de constater que, en utilisant cette méthode, pour une puissance laser de 1,31 mW, la distance inter-défaut est d'environ 8,5-11 nm correspondant à une quantité de défauts d'environ  $0,8 \cdot 10^{12}$ - $1,4 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Pour une puissance laser de 8,6 mW,  $L_D$  est d'environ 2,5-3 nm ce qui correspond à une quantité de défauts de  $1,1 \cdot 10^{13}$ - $1,6 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Comme expliqué dans l'état de l'art, cette technique a tout de même certaines limitations quant à la quantité de défauts minimale observable. Ainsi, pour conserver un échantillon de MoS<sub>2</sub> non endommagé, nous utiliserons par la suite une puissance laser de 90  $\mu$ W.



**FIG. 4-13.** Spectre Raman du MoS<sub>2</sub> avec une puissance laser de ~1,31 mW, les points noirs représentent l'intensité mesurée, le trait rouge en pointillés représente le fit de ces données et les traits gris représentent les fits spécifiques de chacun des modes listés dans<sup>205</sup> a) dans la région du mode LA(M) caractéristique de la longueur inter-défauts ( $L_D$ ), b) dans la région des modes  $E'$  et  $A'_1$  utilisés pour caractériser le MoS<sub>2</sub>. c) Variation des rapports d'intensités du mode LA(M) par rapport aux modes  $E'$  et  $A'_1$  en fonction de la puissance laser utilisée. d) Longueur inter-défauts extrapolée des mesures de (c) en fonction de la puissance laser. Ces longueurs sont extrapolées depuis les données fournies dans.<sup>205</sup>

Ainsi, par ces techniques de spectroscopie, nous avons pu caractériser le MoS<sub>2</sub> quant au nombre de couches qui constitue un feuillet et sur la qualité de ce matériau. Comme nous l'avons évoqué dans le

chapitre précédent, ces techniques de spectroscopies sont aussi affectées par la contrainte et le dopage présent dans le matériau.

### 4.3.1.3. Évaluation des contraintes et du dopage

D'autres propriétés intéressantes à évaluer sont la contrainte et le dopage. Nous nous sommes ainsi intéressés à comparer un échantillon de MoS<sub>2</sub> exfolié à l'or avec un échantillon de MoS<sub>2</sub> obtenu par croissance CVD.

Le problème majeur qui se pose lorsque l'on veut évaluer la contrainte et le dopage par spectroscopie est que ces deux paramètres affectent les positions et l'intensité des pics. Il faut donc pouvoir les décorréler.

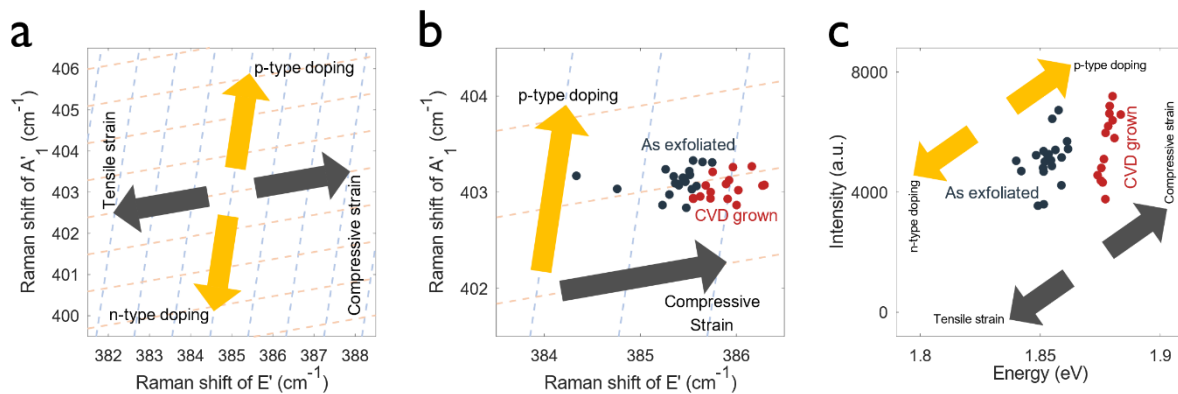
Pour analyser les données Raman, nous utilisons une représentation proposée par Michail *et al.*<sup>188</sup> qui consiste à construire un nouveau repère spécifique  $(\varepsilon, n)$  à partir d'un repère orthonormé formé par les décalages Raman du mode  $A'_1$  et du mode  $E'$ . Cette représentation, avec les valeurs que nous avons définies, sont propres à la monocouche, pour des épaisseurs supérieures, les coefficients utilisés sont probablement différents.

Ce repère spécifique  $(\varepsilon, n)$  présenté en FIG. 4-14.a est construit de la manière suivante. La variation de ces modes (notée  $\delta\omega$ ) en fonction de la contrainte suit la tendance suivante :  $\delta\omega(\varepsilon) = 2\gamma\omega_0\varepsilon$  où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen (0,15 pour le mode  $A'_1$  et 0,86 pour le mode  $E'$ ),  $\omega_0$  est la fréquence du mode concerné sans contrainte et  $\varepsilon$  la contrainte appliquée au matériau (positive pour une contrainte en compression et négative pour une contrainte en tension). Concernant les variations de dopage, la relation entre les variations de dopage et de fréquences pour les modes de vibrations a été établie de la manière suivante : une augmentation (diminution) de la densité de porteurs de  $1,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  par dopage n (p) entraîne une diminution (augmentation) de la fréquence des modes  $A'_1$  et  $E'$  de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ . Ne connaissant pas avec certitude les valeurs de fréquence propre sans contrainte ni dopage, les variations de dopage et de contrainte évaluées de cette manière sont relatives et non quantitatives. Le repère spécifique  $(\varepsilon, n)$  n'est donc pas un repère orthogonal, ce qui se traduit mathématiquement par des projections non orthonormées sur ces axes, le quadrillage illustré sur la FIG. 4-14.a permet ainsi de projeter les données visuellement.

La FIG. 4-14.b présente les caractéristiques Raman des modes  $A'_1$  et  $E'$  pour une monocouche exfoliée à l'or et une monocouche issue de la croissance CVD dans ce repère  $(\varepsilon, n)$ . Des flèches orange et grise guident la vue pour présenter les variations de dopage et de contrainte. Si on se réfère à ce graphique, le dopage semble équivalent pour ces deux échantillons, et l'échantillon CVD semble légèrement plus contraint en compression que l'échantillon exfolié. D'autres paramètres peuvent entraîner une variation des fréquences des modes  $A'_1$  et  $E'$  (par exemple la quantité de défauts, voir partie 2.1.4.2), nous nous sommes donc assurés que le mode Raman (LA(M)) n'était donc pas présent dans ces échantillons, pour attester que cette variation n'était pas relative à une quantité de défauts.

Nous avons établi dans l'état de l'art que les variations de contrainte et de dopage avaient aussi une influence sur le spectre de PL du MoS<sub>2</sub>. Dans le cas de la PL, les variations entraînées par une contrainte en compression (resp. tension) aura le même effet qu'un dopage de type p (resp. n) à savoir une augmentation (resp. diminution) de l'intensité du signal ainsi que de la taille du gap. Il est donc compliqué de décorréler l'influence de ces deux paramètres avec la PL uniquement (voir les flèches FIG.

4-14.c). Cependant, l'analyse PL permet de corroborer les analyses Raman effectuées ci-dessus. La FIG. 4-14.c présente ainsi les intensités des pics de PL obtenues en fonction de l'énergie de ces pics pour l'échantillon exfolié à l'or et l'échantillon issu de la croissance CVD. L'intensité ainsi que l'énergie des pics pour l'échantillon exfolié sont plus faibles que pour l'échantillon CVD indiquant ainsi un dopage de type p et/ou une contrainte en compression supérieure(s) pour l'échantillon CVD. Cette observation corrobore la conclusion de l'analyse Raman, grâce à laquelle nous pouvons conclure que la variation observée en PL est due principalement à une contrainte en compression supérieure. A noter qu'un échantillon issu de la croissance CVD a sûrement subi au moins une étape de transfert, ce qui pourrait facilement expliquer la présence d'une contrainte supérieure dans celui-ci par rapport à un échantillon exfolié.



**FIG. 4-14.a) Repère spécifique ( $\epsilon, n$ ) construit à partir de la représentation du décalage Raman du mode A'<sub>1</sub> en fonction du mode E'. b) Représentation graphique pour un échantillon de MoS<sub>2</sub> exfolié à l'or et un échantillon de MoS<sub>2</sub> issu de la CVD dans ce repère ( $\epsilon, n$ ). c) Graphique présentant l'intensité du pic de PL en fonction de l'énergie de ce pic pour un échantillon de MoS<sub>2</sub> exfolié à l'or et un échantillon de MoS<sub>2</sub> issu de la CVD. Pour chacun de ces graphiques, des flèches orange (grises) représentent les variations de dopage (contrainte).**

Ainsi, en combinant la spectroscopie Raman avec la PL, il est possible de caractériser bon nombre de propriétés du MoS<sub>2</sub> : nombre de couches, taille et nature du gap, qualité, contrainte relative et dopage relatif.

### 4.3.2. Caractérisation du phosphore noir

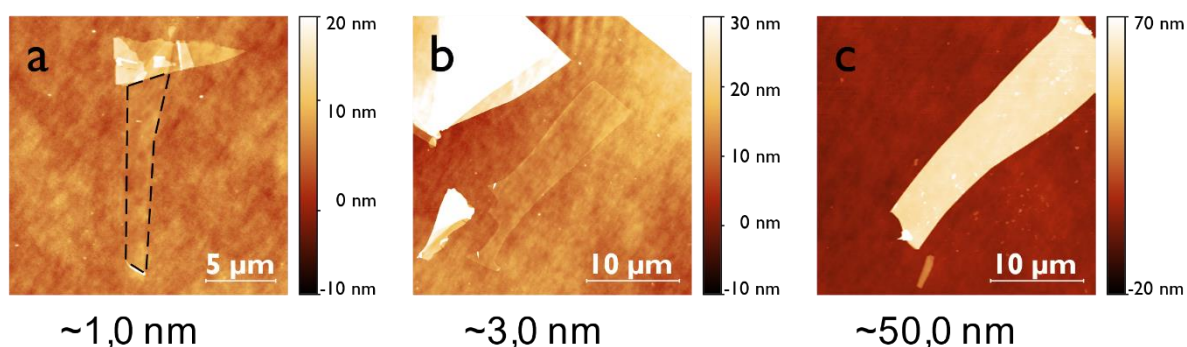
De même que pour le MoS<sub>2</sub>, il est important de caractériser le BP une fois séparé du cristal massif. Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre 2, les propriétés initiales du matériau (épaisseur, taille du gap, orientation cristalline, etc...) auront un fort impact sur les propriétés de celui-ci une fois intégré dans un composant (rapport I<sub>ON</sub>/I<sub>OFF</sub>, mobilité, etc...). Nous avons ainsi réalisé une caractérisation croisée du BP à l'aide des différentes techniques citées précédemment et notamment la spectroscopie Raman et l'AFM. Nous n'utilisons pas la PL pour caractériser le BP car dans notre configuration actuelle, on peut sonder les énergies comprises entre 1,12 eV et 2,41 eV. Le BP ayant une taille de gap variable, allant de 0,3 eV (matériau massif) à 2,0 eV (monocouche) on ne pourra donc pas sonder la taille du gap pour toutes les épaisseurs.

Lors de la caractérisation, il faut garder à l'esprit que le BP est recouvert d'1 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui aura certainement une influence sur les propriétés du SC 2D. Il n'est pas aisé de caractériser avec exactitude

le matériau obtenu car nous manquons de points de références, néanmoins nous avons pu réaliser une étude comparative, avec différentes épaisseurs pour les feuillets de phosphore noir.

#### 4.3.2.1. Détermination de l'épaisseur et du nombre de couches

La première technique utilisée pour caractériser les feuillets obtenus est l'AFM. En effet, la spectroscopie Raman étant à l'heure actuelle une technique qui permet une caractérisation relative entre les feuillets, il nous faut tout d'abord connaître l'épaisseur des feuillets obtenus. La FIG. 4-15 présente des images AFM de différents feuillets de BP avec des épaisseurs de 1 nm (a), 3 nm (b) et 50 nm (c). Nous n'avons pas présenté ici tous les feuillets obtenus, mais le panel d'épaisseurs dont nous disposons nous a permis ensuite de réaliser la caractérisation de ces feuillets via la spectroscopie Raman.



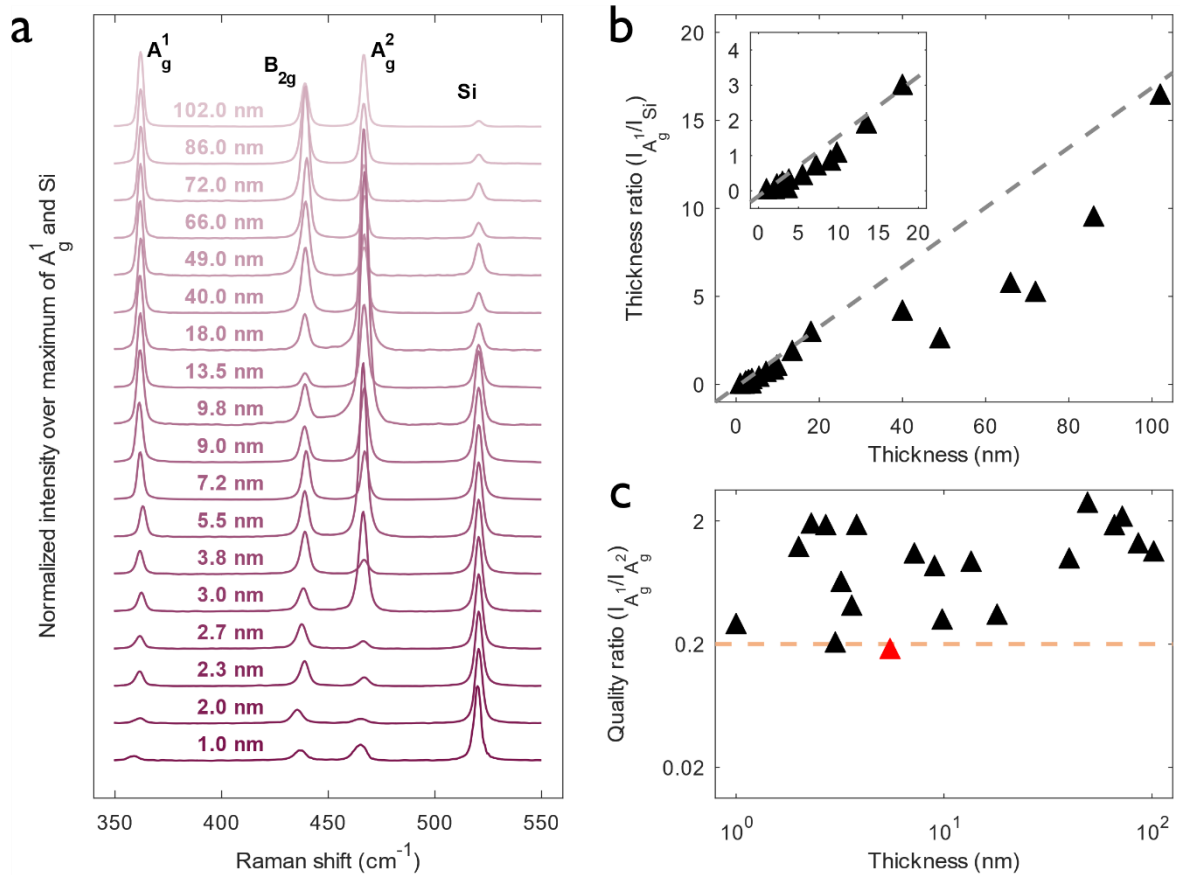
**FIG. 4-15. Images AFM de différents feuillets de BP, a) de 1 nm, b) de 3 nm et c) de 50 nm.**

Dès lors que nous avons mesuré l'épaisseur des feuillets obtenus, nous savons plus ou moins à quoi nous attendre lors de la réalisation de la spectroscopie Raman. Nous avons donc ensuite utilisé la spectroscopie Raman pour différents feuillets allant de 1 nm à environ 100 nm comme le montre la FIG. 4-16.a. Ce graphique présente les spectres Raman de feuillets de BP en fonction de leur épaisseur. Dans un souci de clarté des graphiques, ces spectres sont normalisés par rapport au maximum d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode correspondant au silicium. On constate que lorsque l'épaisseur du BP diminue, l'intensité du mode  $A_g^1$  augmente par rapport à l'intensité du mode correspondant au silicium. Nous avons ainsi tracé ce rapport d'intensité par rapport à l'épaisseur mesurée à l'AFM (FIG. 4-16.b). Sur ce graphique nous avons également tracé la tendance obtenue dans la littérature,<sup>7</sup> on constate que, globalement, les résultats obtenus suivent la tendance de la littérature, cependant, la précision des résultats ne permet pas de définir un nombre de couches, notamment car on ne connaît pas l'orientation des feuillets de BP par rapport à l'orientation du silicium qui constitue le substrat. Il est d'ailleurs intéressant de constater que les intensités des modes  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  relatives au mode  $A_g^1$  ne suivent pas une tendance précise, ce qui implique que les différents feuillets ne sont pas orientés de la même manière lors de la mesure.

Par ailleurs, afin de vérifier que notre procédé d'exfoliation n'endommage pas le BP, nous avons tracé pour chacun de ces échantillons le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode  $A_g^2$  relatif à la qualité du feuillet. Comme décrit précédemment, si ce rapport est supérieur à 0,2 le feuillet est alors considéré comme non endommagé, et nous constatons (FIG. 4-16.c) que c'est le cas pour la majeure partie de nos feuillets, seul un feuillet (5,5 nm) présente un rapport inférieur à 0.2. Nous proposons en Annexe H une

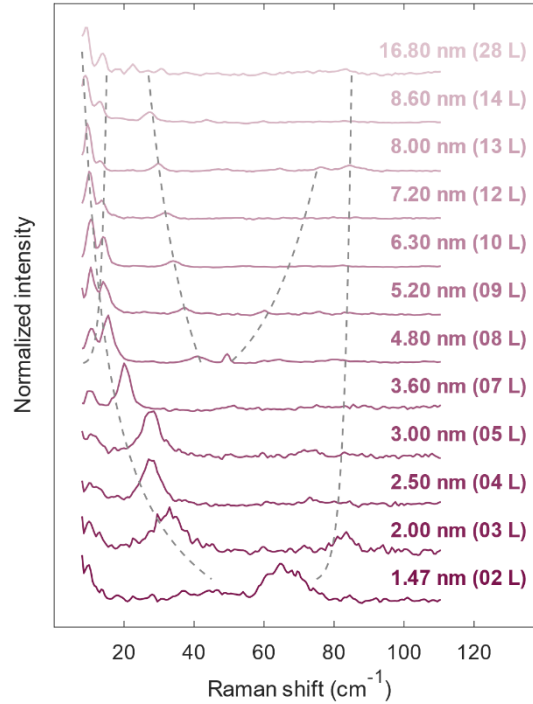


méthode de caractérisation permettant de s'affranchir de l'anisotropie du silicium pour caractériser l'épaisseur de BP avec la spectroscopie Raman.



**FIG. 4-16.** a) Spectres Raman HWN pour des feuillets de BP allant de 1 nm à 102 nm, dans un souci de clarté des spectres, ils sont normalisés par rapport au maximum d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode correspondant au silicium. b) Graphique présentant le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode correspondant au silicium relatif à l'épaisseur des feuillets. La ligne grise en pointillés correspond à la tendance obtenue dans la littérature.<sup>7</sup> c) Graphique présentant le rapport entre le mode  $A_g^1$  et le mode  $A_g^2$  relatif à la dégradation du BP.

De même que pour le  $\text{MoS}_2$ , nous avons réalisé des spectres Raman à basse fréquence (LWN). Ces spectres sont présentés sur la FIG. 4-17, il nous a ainsi été possible d'identifier les tendances pour les modes LWN du BP comme le présentait la littérature. Ainsi, en corrélant les mesures d'épaisseur réalisées à l'AFM et la spectroscopie Raman HWN et LWN, il nous a été possible d'estimer le nombre de couches qui constituent un feuillet. Il faut néanmoins garder à l'esprit que plus ce nombre de couches devient élevé, plus notre estimation est imprécise.



**FIG. 4-17. Spectres Raman LWN pour des feuillets de BP allant de 1,47 à 16,8 nm. Les tendances tracées en pointillés correspondent aux tendances présentées sur la FIG. 2-26.b. Le nombre de couches écrit entre parenthèses sur ce graphique correspond aux estimations que nous avons réalisé grâce à la corrélation entre la mesure AFM et la spectroscopie Raman HWN et LWN.**

#### 4.3.2.2. Détermination de l'orientation cristalline des feuillets de BP

Enfin, le BP étant un matériau anisotrope, nous avons réalisé une étude en spectroscopie Raman afin de déterminer les angles cristallographiques de celui-ci, principalement pour réaliser des dispositifs dans la direction préférentielle (armchair) qui permet d'obtenir une mobilité électronique plus élevée. Nous avons ainsi réalisé des spectres Raman d'un feuillet de BP de 3 nm (présenté sur la FIG. 4-15.b) avec une polarisation entre l'excitation du laser et de l'analyseur parallèle et perpendiculaire. Nous avons ensuite défini la périodicité de chacun de ces modes grâce aux équations qui régissent les intensités de ces modes en fonction de la polarisation et de l'angle :

$$S_{//}^{A_g} = (|a| \cos^2 \theta + |c| \cos \phi_{ac} \sin^2 \theta)^2 + c^2 \sin^4 \theta \sin^2 \phi_{ac} \quad (2.8)$$

$$S_{\perp}^{A_g} = [(|a| - |c| \cos \phi_{ac})^2 + |c|^2 \sin^2 \phi_{ac}] \sin^2 \theta \cos^2 \theta \quad (2.9)$$

$$S_{//}^{B_{2g}} = (|f| \sin 2\theta)^2 \quad (2.10)$$

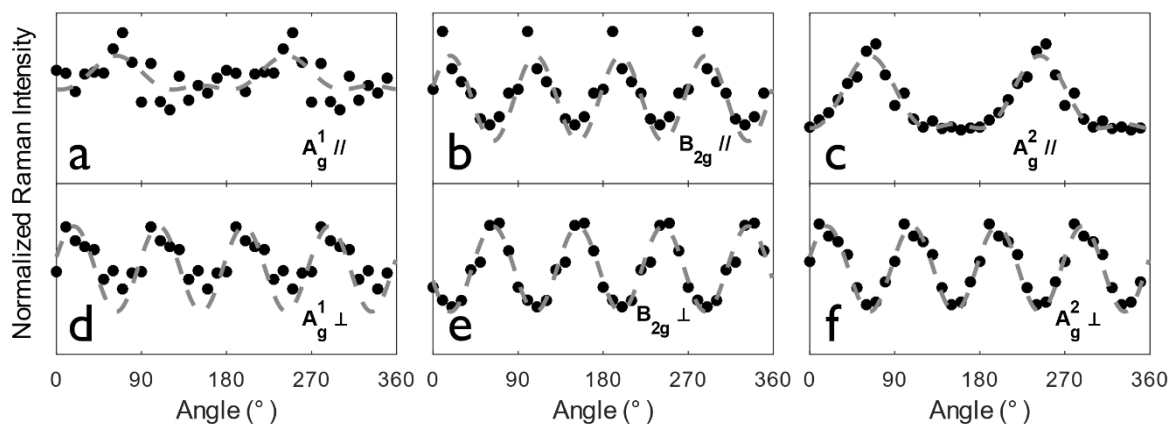
$$S_{\perp}^{B_{2g}} = (|f| \cos 2\theta)^2 \quad (2.11)$$

La FIG. 4-18 présente un tableau avec la périodicité pour les modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  propres au BP en fonction de la polarisation entre l'excitation du laser et de l'analyseur. Les intensités des différents modes étant périodiques, nous avons moyenné les résultats obtenus selon la période de chacun des modes afin de réduire la marge d'erreur.

Polarisation	$A_g^1$	$B_{2g}$	$A_g^2$
Parallèle (//)	180°	90°	180°
Perpendiculaire (⊥)	90°	90°	90°

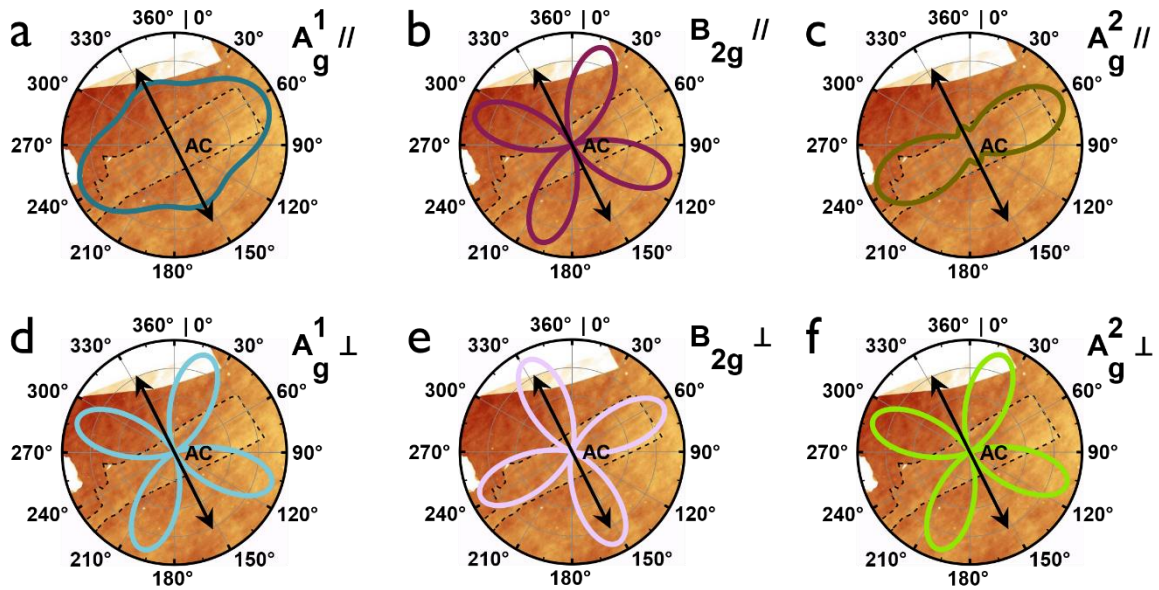
**FIG. 4-18.** Tableau présentant la périodicité des modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  propres au BP en fonction de la polarisation entre l'excitation du laser et de l'analyseur.

La FIG. 4-19 présente ainsi l'intensité de ces modes de vibration Raman en fonction de l'angle selon lequel la mesure a été réalisée ainsi que les fits réalisés à partir des équations régissant ces modes. On constate ainsi que les tendances obtenues sont cohérentes et cela nous permet donc de définir l'axe armchair qui est orienté dans notre cas à  $\sim 153,5^\circ$ .



**FIG. 4-19.** Graphiques présentant l'intensité normalisée des modes de vibration propres au BP en fonction de l'angle selon lequel la mesure a été réalisée ainsi que les fits réalisés à partir des équations régissant ces modes avec une polarisation entre l'excitation du laser et l'analyseur parallèle pour le mode a)  $A_g^1$ , b)  $B_{2g}$  et c)  $A_g^2$  et perpendiculaire pour le mode d)  $A_g^1$ , e)  $B_{2g}$  et f)  $A_g^2$ .

Pour plus de clarté, nous avons tracé des graphiques circulaires présentant les intensités des modes de vibrations propres au BP en fonction de l'angle entre l'échantillon et la polarisation de l'excitation du laser dans une configuration où la polarisation de l'analyseur est parallèle (FIG. 4-20.a-c) et perpendiculaire (FIG. 4-20.d-f) à celle de l'excitation du laser. Ces graphiques sont superposés avec l'image AFM du même feuillet, afin de mieux identifier l'axe armchair par rapport au feuillet étudié. Cette étape de caractérisation est essentielle si on souhaite réaliser des dispositifs selon l'axe armchair qui favorise le transport électronique.



**FIG. 4-20.** Graphiques circulaires présentant les données fittings pour les intensités des modes de vibration Raman du BP superposées avec l'image AFM du même feuillet pour le mode a)  $A_g^1 //$ , b)  $B_{2g} //$ , c)  $A_g^2 //$ , d)  $A_g^1 \perp$ , e)  $B_{2g} \perp$  et f)  $A_g^2 \perp$ . Une double flèche est dessinée sur ces graphiques permettant d'identifier l'axe cristallographique armchair.

Il est important de noter que dans cette expérimentation, nous n'avons pas pris en compte l'anisotropie d'absorption présente dans le BP (présentée dans le Chapitre 2), ce qui pourrait impliquer une incertitude sur les axes cristallographiques du BP, néanmoins, nous nous sommes appuyés sur le fait que, en général, le bord droit (le plus long sur notre feuillet) correspond à l'axe zigzag qui est l'axe préférentiel pour le clivage du BP.<sup>246</sup>

## 4.4. Conclusion du chapitre

Nous avons développé une technique d'exfoliation adaptée pour cette étude, nous permettant d'obtenir nos SC 2D, sur des substrats compatibles RF et CMOS, avec de grandes surfaces, comparables aux surfaces obtenues par le biais de la croissance, compatibles de nos applications ( $> 1000 \mu\text{m}^2$ ). Nous avons ensuite pu caractériser ces SC 2D avec différentes techniques (spectroscopie Raman, PL, AFM), nous permettant d'identifier les différentes caractéristiques d'intérêt en vue de la fabrication de dispositifs.

Nous avons établi une méthodologie d'obtention et de caractérisation pour ces SC 2D qui permet d'acquérir et d'identifier les feuillets d'intérêts. Avec l'ensemble des outils nécessaires, nous avons défini un protocole de caractérisation, ce qui nous permet de connaître les propriétés essentielles pour la réalisation de dispositifs (épaisseur, dégradation, variations de contrainte, de dopage, orientation cristalline). Grâce à cette méthodologie d'obtention et de caractérisation, nous allons maintenant nous tourner vers la réalisation de dispositifs.



## Chapitre 5 Stabilisation compatible grande surface : une plateforme de semi-conducteurs bidimensionnels pour les dispositifs

Pendant cette thèse, nous avons développé un procédé de protection/passivation compatible grande surface permettant de stabiliser les propriétés des SC 2D. Nous avons décidé de nous concentrer sur le MoS<sub>2</sub> qui est le SC 2D le plus prototypique.

Nous avons choisi de réaliser, dans un premier temps, des dispositifs basés sur la monocouche. En effet, bien que plus compliquée à obtenir, la monocouche, qui constitue la limite d'épaisseur pour ce matériau, est plus difficile à maîtriser, notamment à cause de sa sensibilité à l'environnement. Tout procédé de fabrication donnant satisfaction sur une monocouche sera compatible des multicouches, si le nombre de couche reste faible bien entendu.

Nous nous sommes intéressés au développement d'un procédé de protection/passivation réalisé avec des techniques de PVD et d'ALD qui sont modulables avec la taille des échantillons, c'est-à-dire qu'elles sont compatibles du développement de procédés de fabrication sur de petites et grandes surfaces (substrats de 300 mm).

Nous décrivons dans un premier temps le procédé de protection/passivation adapté au caractère bidimensionnel du MoS<sub>2</sub>, nous étudierons ensuite l'impact de ce procédé sur les caractéristiques physiques de ce matériau, enfin, nous réaliserons des caractérisations d'un point de vue électronique pour extraire les performances, dans un régime DC, du dispositif obtenu.

### 5.1. Description du procédé de protection/passivation pour nos dispositifs

Les matériaux 2D possèdent la particularité d'être extrêmement sensibles à leur environnement, et par conséquent aux procédés de fabrication utilisés. Les procédés standards utilisés dans la micro- / nano-fabrication de dispositifs ne sont donc pas toujours compatibles de ces matériaux. Par exemple, lors d'un procédé de lithographie classique, pour nettoyer les résidus de résine après le développement de celle-ci, on utilise classiquement un plasma d'oxygène ainsi que des bains ultrasons. Appliqué à un matériau 2D un plasma d'oxygène entraînerait la gravure de celui-ci et les ultrasons entraîneraient son décollement du substrat car les forces de van der Waals qui le relient au substrat sont relativement faibles.

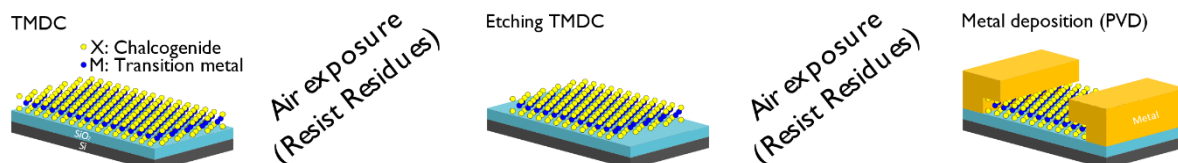


FIG. 5-1. Schéma d'un procédé basique de fabrication de dispositif (gravure, dépôt de contact métalliques)

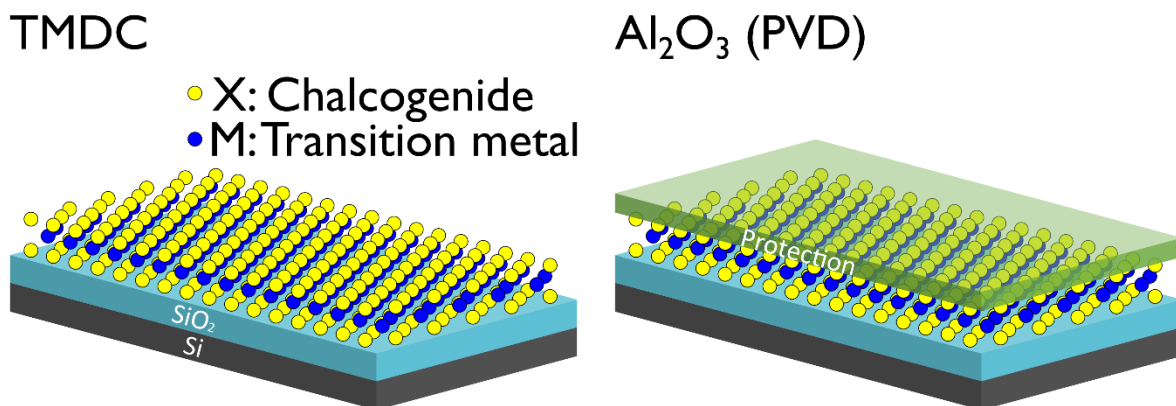
En l'absence de ces traitements, on a ainsi un procédé de fabrication de dispositifs basique (FIG. 5-1), dans lequel il est très difficile de se débarrasser des résidus de résine. Ceci pourrait impliquer qu'une couche de résine pourrait être présente entre le matériau 2D et les contacts métalliques. Cela se traduit électriquement par une augmentation de la résistance de contact et une non-reproductibilité du procédé. De plus, dans cette configuration, le matériau 2D est souvent exposé à l'environnement, ce qui peut être préjudiciable en fonction de sa stabilité dans l'air.

Nous avons donc dans un premier temps, choisi de développer un procédé de protection/passivation permettant de pallier les problèmes de résidus de résine et d'exposition à l'environnement.

- **Dépôt d'une couche de protection**

Afin de protéger le MoS<sub>2</sub> de son environnement, nous avons choisi de déposer une couche de protection de 1 nm d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) juste après l'exfoliation de celui-ci. Cette couche à plusieurs intérêts, tout d'abord elle sert à protéger le MoS<sub>2</sub>, elle sert également de couche intermédiaire qu'on viendra graver, de manière sélective, lors de la réalisation de lithographies, et elle sert également de couche de nucléation pour le dépôt de passivation qui interviendra par la suite.

Elle est déposée par le biais de l'évaporation qui est une technique de PVD. On dépose ainsi 1 nm d'aluminium qui s'oxyde ensuite naturellement lorsqu'il est exposé à l'oxygène. Cette technique possède l'avantage de réaliser un dépôt conforme à la surface du matériau 2D, contrairement à une technique de dépôt par ALD classique qui aura tendance à créer des amas au niveau des liaisons pendantes (défauts ponctuels, joints de grain, bords).



**FIG. 5-2. Schéma présentant le procédé de protection que nous utilisons pour protéger le MoS<sub>2</sub>.**

Ainsi, pour toute étape de lithographie, le MoS<sub>2</sub> n'est jamais en contact avec la résine. De plus, avant toute étape de gravure ou de dépôt de métal, nous graverons cette couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec un procédé de gravure sélective, pour ne pas endommager le MoS<sub>2</sub>. Cette technique de protection est donc parfaitement adaptée au caractère bidimensionnel des SC 2D et elle est compatible grandes surfaces.

- **Définition du canal de MoS<sub>2</sub> (gravure)**

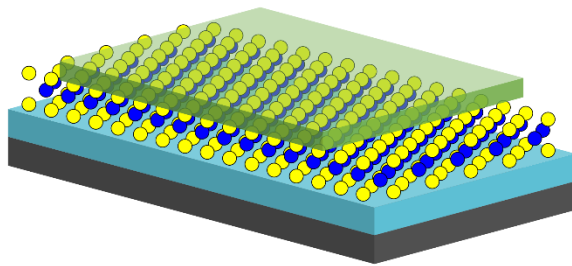
La seconde étape, une fois le matériau protégé, est la gravure de celui-ci. Pour réaliser nos lithographies, nous avons décidé de travailler avec la lithographie électronique (e-beam) qui nous offre plusieurs avantages. La précision offerte par une telle technique (< 50 nm) nous permet de réaliser des design spécifiques et adaptés à chacun des feuillets obtenus par le biais de l'exfoliation. De plus, dans un



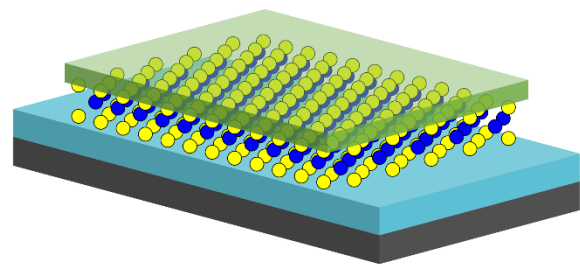
procédé de lithographie optique, on utilise en générale des résines qui se développent à l'aide de solutions à base d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). La TMAH est cependant connue pour graver l'alumine, or nous souhaitons dissocier les étapes de développement de la résine et de gravure de l'alumine, car nous souhaitons garder un contrôle sur chaque étape de fabrication. Les résines que nous utilisons en e-beam sont des PMMA, que nous développons avec du MIBK (méthylisobutylcétone) qui n'a pas d'effet notable sur l'alumine.

Ensuite, la gravure se déroule en deux temps, on grave dans un premier temps la couche de protection de 1 nm d'alumine puis le MoS<sub>2</sub> comme le montre la FIG. 5-3. La gravure de l'alumine se fait avec une solution de TMAH diluée dans l'eau (1:4) pendant 20 secondes, cette étape est très importante car elle permet non seulement de retirer la protection à la surface du MoS<sub>2</sub>, mais aussi tout éventuel résidu de résine présent au-dessus de cette couche de protection.

### Etch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### Etching TMDC



**FIG. 5-3. Schéma présentant le procédé de gravure en deux temps, dans un premier temps la gravure de la couche de protection, et dans un second temps la gravure du MoS<sub>2</sub>.**

Concernant la gravure du MoS<sub>2</sub>, nous avons développé plusieurs procédés, permettant de s'adapter au besoin en fonction des problématiques technologiques qui se posent. Nous avons ainsi étudié plusieurs approches :

- La gravure par bombardement ionique (IBE en anglais *Ion Beam Etching*) ;
- La gravure RIE par plasma de trifluorométhane (CHF<sub>3</sub>) ;
- La gravure RIE par plasma d'oxygène (O<sub>2</sub>).

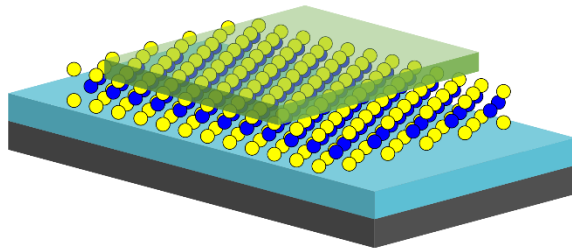
Ces trois approches permettent de graver efficacement le MoS<sub>2</sub>. La gravure IBE est peu sélective et grave rapidement le substrat de SiO<sub>2</sub>. La gravure par plasma CHF<sub>3</sub> peut également graver la passivation en alumine, dans le cas où on voudra graver en même temps ces deux couches, cette technique sera utile. Pour cette étude, on va préférer la gravure par plasma O<sub>2</sub> qui ne grave ni la silice ni l'alumine. Nous avons ainsi un procédé de gravure qui sera sélectif pour le MoS<sub>2</sub>.

- **Dépôt des électrodes**

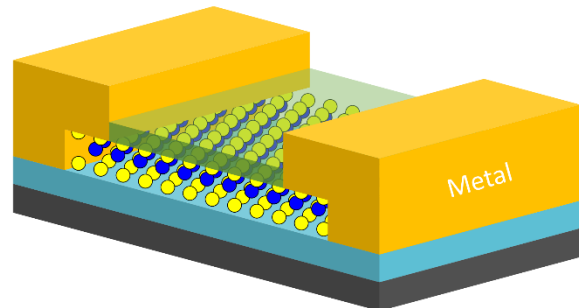
Vient ensuite la réalisation de contacts métalliques. Pour les mêmes raisons que lors de la gravure, nous avons choisi d'utiliser l'e-beam. Nous définissons ainsi les contacts métalliques, correspondant aux ouvertures dans la résine, puis nous gravons la couche de protection via la TMAH comme explicité

précédemment, et enfin nous réalisons le dépôt du métal souhaité puis un lift-off comme le montre la FIG. 5-4.

### Etching $\text{Al}_2\text{O}_3$



### Metal deposition (PVD)



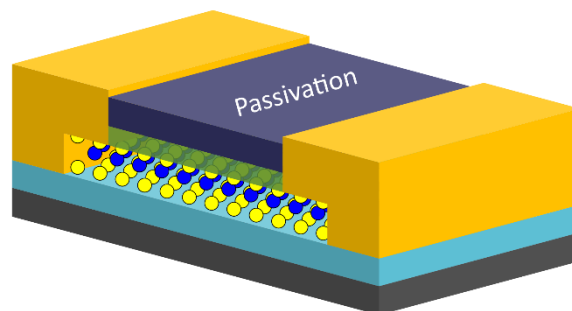
**FIG. 5-4. Schéma présentant le procédé de déposition des contacts métalliques. Dans un premier temps on ouvre la couche de passivation, et dans un second temps on réalise le dépôt des contacts métalliques.**

Pour la métallisation, nous avons choisi d'utiliser 10 nm de titane (Ti) couverts par 90 nm d'or (Au). L'utilisation du titane permet de réduire la barrière Schottky à l'interface métal/semi-conducteur,<sup>272</sup> et il se lie facilement au soufre.<sup>337</sup> De plus, juste avant le dépôt, nous réalisons un bombardement d'ions argon ( $\text{Ar}^+$ ) à la surface du  $\text{MoS}_2$ , afin de créer de légers défauts à sa surface pour créer des liaisons pendantes et améliorer les liaisons Ti- $\text{MoS}_2$ .

- **Dépôt d'une couche de passivation**

Enfin, nous déposons une couche de passivation de 10 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD que nous venons ensuite graver au niveau des contacts pour déposer les pointes servant à la mesure, comme le montre la FIG. 5-5. Cette couche permet d'un point de vue électronique, d'isoler complètement le  $\text{MoS}_2$  de son environnement, et de stabiliser les propriétés du dispositif.

### Passivation deposition (ALD)



**FIG. 5-5. Schéma présentant l'étape de dépôt de passivation sur le dispositif à base de  $\text{MoS}_2$ .**

La couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposée précédemment par le biais de la PVD sert de couche de nucléation pour ce dépôt de passivation. Pour rappel, lors d'un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD, ce matériau aura tendance à se déposer en premier sur les zones contenant des liaisons pendantes (bords, joints de grains, défauts

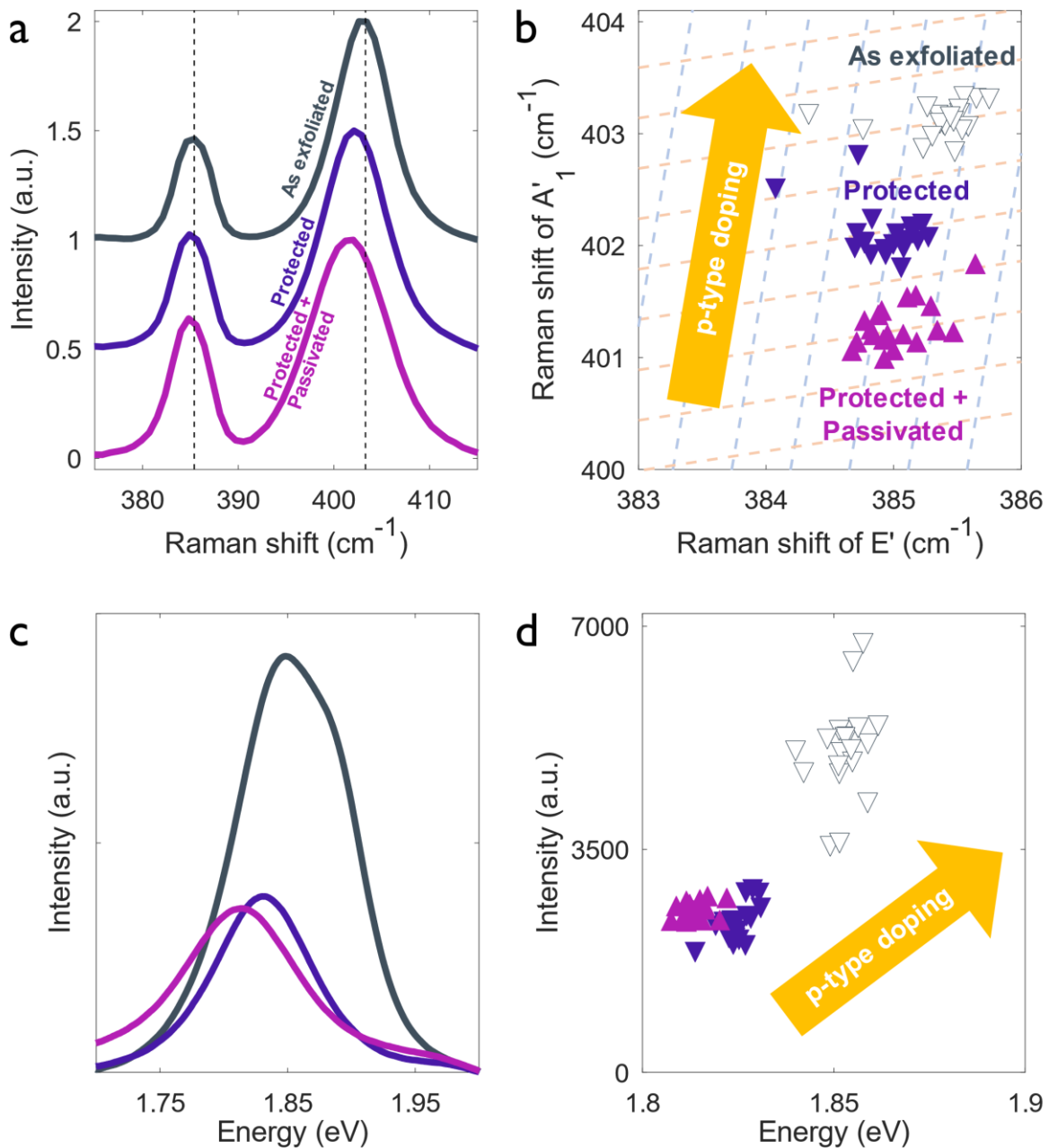
ponctuels).<sup>274</sup> Grâce à notre couche de protection déposée par PVD, le dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réalisé par ALD sera donc continu, même pour des épaisseurs très faibles.

## **5.2. Caractérisation du $\text{MoS}_2$ au cours du procédé de protection/passivation**

Au cours du procédé de protection/passivation utilisé, nous avons réalisé différentes caractérisations du  $\text{MoS}_2$  afin d'observer l'influence d'un tel procédé sur ses propriétés. Nous avons pour cela utilisé les deux techniques de caractérisation principalement développées précédemment, la spectroscopie Raman et la PL. Les étapes de gravures et de dépôt des électrodes métalliques n'affectent pas directement la région active du  $\text{MoS}_2$ , elles n'influencent donc pas ses caractéristiques Raman et PL. Les étapes de protection et de passivation quant à elles sont réalisées sur la surface active du  $\text{MoS}_2$ , nous avons ainsi observé leur influence sur les spectres Raman et la PL réalisés sur le  $\text{MoS}_2$  au cours du procédé de protection/passivation.

Nous avons donc choisi d'utiliser les repères spécifiques à savoir  $(\varepsilon, n)$  pour la spectroscopie Raman et l'intensité du signal obtenu en PL en fonction de l'énergie à laquelle le pic de PL apparaît pour représenter les données de caractérisation ainsi obtenues. Ces deux représentations particulières ont été présentées précédemment (FIG. 4-14).

Le procédé de protection/passivation a, tout d'abord, une influence sur les caractéristiques Raman du  $\text{MoS}_2$ . Comme le montre la FIG. 5-6.a, on observe au cours du procédé de protection/passivation un décalage vers le rouge pour le mode  $A'_1$  (situé autour de  $403 \text{ cm}^{-1}$ ) mais aucune variation évidente du mode  $E'$  (situé autour de  $385 \text{ cm}^{-1}$ ) qui pourrait donc correspondre à une réduction du dopage de type p induit par l'environnement. Nous avons ainsi réalisé 20 spectres à chaque étape, et nous avons représenté les données obtenues dans le repère spécifique  $(\varepsilon, n)$  (FIG. 5-6.b) qui permet de décorrélérer l'influence de la contrainte et du dopage. Dans notre cas, on obtient bien une réduction du dopage de type p engendré par l'environnement. Les FIG. 5-6.c et d présentent les spectroscopies PL réalisées aux différentes étapes de fabrication du dispositif. Notre procédé de protection/passivation entraîne donc une diminution de l'intensité du signal ainsi qu'un décalage vers le rouge pour le gap du  $\text{MoS}_2$ , ce qui peut également être attribué à la même modification de dopage présentée pour la spectroscopie Raman. Ceci est en accord avec les études précédentes qui ont montré qu'un tel procédé de protection/passivation engendre une réduction du dopage de type p causé par les conditions ambiantes dans le graphène.<sup>259</sup>



**FIG. 5-6. Caractérisation Raman et PL du MoS<sub>2</sub> : tel qu'exfolié (noir), avec la couche de protection (bleu foncé) et avec les couches de protection + passivation (violet). a) Spectres Raman. b) Repère spécifique ( $\epsilon, n$ ) construit à partir de la représentation du décalage Raman du mode A'<sub>1</sub> en fonction du mode E'. La flèche représente l'augmentation du dopage de type p pour l'échantillon non protégé, les lignes en pointillé permettent de guider la vue dans ce repère ( $\epsilon, n$ ). c) Spectres PL. d) Intensité du signal de PL en fonction de l'énergie du pic de PL. La flèche représente l'augmentation du dopage de type p pour l'échantillon non protégé.**

Aucune trace de défauts ou de dommages engendrés par ce procédé n'a été observée par ces techniques de spectroscopies sur notre échantillon de MoS<sub>2</sub>.

### 5.3. Design et extraction des propriétés du dispositif

Dans le cadre du développement d'applications hyperfréquences, il est important d'avoir une vue d'ensemble sur les caractéristiques électriques de ces matériaux et des dispositifs issus de ceux-ci, dans

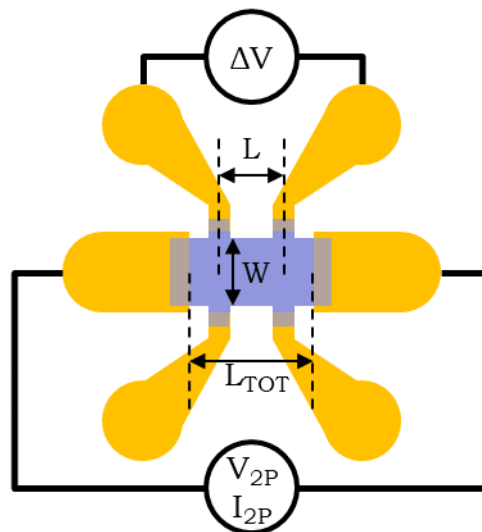
un premier dans un régime continu (DC). Dans l'optique de la réalisation de dispositifs, nous avons identifié plusieurs structures de tests dit PCM permettant d'extraire différentes FOM.

L'exfoliation étant relativement hasardeuse en termes de taille, de position et de quantité, le nombre de dispositifs réalisés par échantillon est relativement faible. Il est donc nécessaire de bien choisir le(s) PCM adéquat(s) pour extraire un maximum de caractéristiques avec un minimum de designs différents. Nous avons ainsi identifié 5 PCM (détaillés en Annexe F) permettant une caractérisation relativement complète des matériaux 2D.

Concernant le  $\text{MoS}_2$ , nous avons décidé de réaliser des croix de Hall, qui nous permet dans un premier temps d'extraire un large panel de caractéristiques du dispositif. En effet, le design utilisé pour réaliser une croix de Hall permet non seulement de réaliser des mesures de mobilité Hall, mais c'est aussi un design qui permet de réaliser des mesures 4 points, avec des contacts intermédiaires déportés, évitant de surestimer ou sous-estimer les résistances de contact (cf. partie 3.1). De plus, ce design nous permet également de réaliser des mesures de type transistor en utilisant la couche d'oxyde présente sur le substrat comme oxyde de grille. Pour cette étude, nous avons principalement réalisé des mesures 4 points et des mesures de type transistor afin d'extraire les différentes caractéristiques du dispositif comme présenté dans le Chapitre 3.

- **Dispositif pour la mesure 4 pointes**

La mesure 4 pointes (design présenté sur la FIG. 5-7), est une mesure permettant d'évaluer les résistivités des couches minces tout en s'affranchissant des résistances de contact. Par le calcul, il est ainsi possible d'extraire les résistances de contact en complément de la résistance par carré du matériau.



**FIG. 5-7. Schéma présentant un dispositif pour mesure 4 pointes avec les contacts intermédiaires permettant de ne pas sous- surestimer les résistances de contact.**

Cette mesure découle d'une mesure de transfert simple réalisée en 2 pointes. Si on prend le schéma présenté sur la FIG. 5-7, on applique une tension  $V_{2P}$  et on mesure l'intensité du courant  $I_{2P}$  entre deux électrodes présentes aux extrémités du dispositif. En utilisant la loi d'Ohm, on peut ainsi connaître la résistance totale d'un tel dispositif de manière très succincte :

$$R_T = \frac{V_{2P}}{I_{2P}} = 2 * R_C + R_{mat} \quad (5.1)$$

Si on ajoute maintenant deux contacts intermédiaires, il est possible d'extraire la résistance par carré du matériau. En effet, en mesurant la différence de tension entre les contacts intermédiaires, si on impose une intensité nulle dans ces électrodes intermédiaires, on obtient la résistance par carré du matériau comme suit :

$$R_{sq} = \frac{\Delta V}{I_{2P}} * \frac{W}{L} \quad (5.2)$$

Or connaissant la résistance par carré du matériau ainsi que la résistance totale du dispositif, il est possible d'extraire les résistances de contact comme suit :

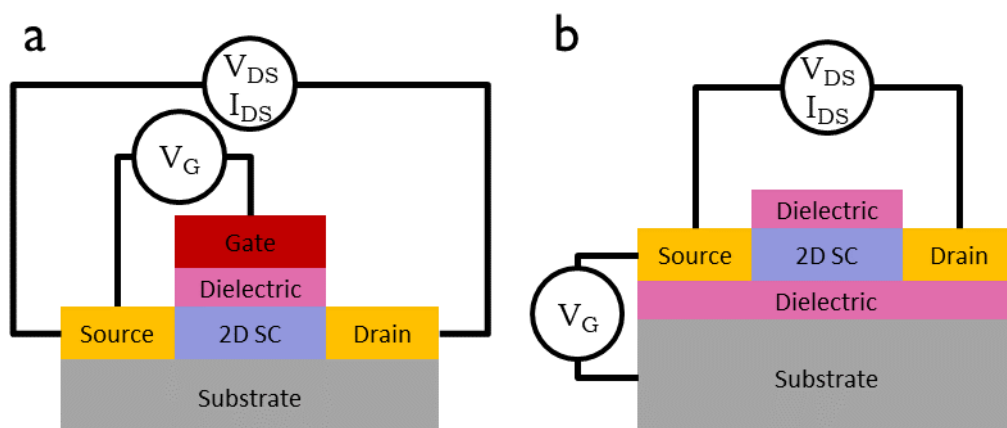
$$2 * R_C = \frac{V_{2P}}{I_{2P}} - R_{sq} * \frac{L_{TOT}}{W} \quad (5.3)$$

Des explications supplémentaires sont fournies en Annexe F.

- **Transistor à effet de champs**

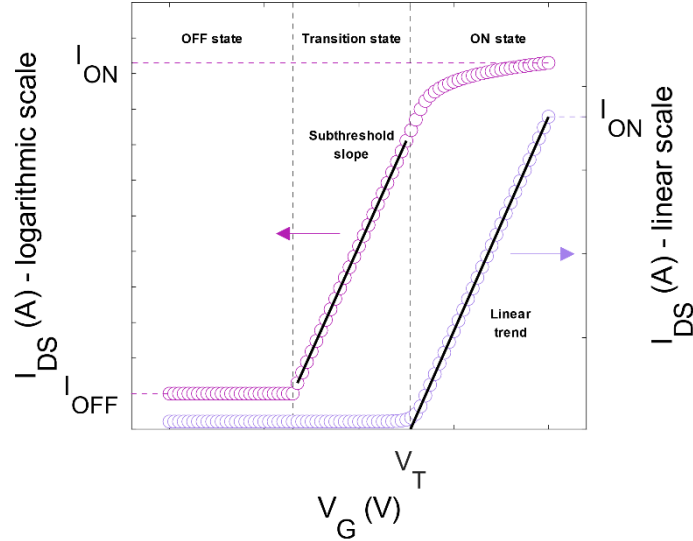
Le transistor à effet de champs (FET) permet notamment d'extraire, dans un régime continu, la résistance totale du dispositif, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , la transconductance, la tension de seuil, la pente infra-seuil, la mobilité à effet de champs ainsi que la densité de porteurs de charges.

Dans une configuration simple (FIG. 5-8.a), en faisant varier la tension entre le drain et une des sources, on obtient ainsi une mesure  $I_{DS}(V_{DS})$ ,  $I_{DS}$  et  $V_{DS}$  étant respectivement l'intensité du courant passant entre la source et le drain et la tension appliquée entre la source et le drain. Cette mesure est d'autant plus riche d'information si on fait varier la tension appliquée sur la grille. La tension de grille va permettre de moduler l'état du matériau semi-conducteur, le rendant ainsi passant (état ON) ou bloquant (état OFF). On obtient ainsi une mesure de transfert  $I_{DS}(V_G)$ , avec un  $V_{DS}$  fixe et non nul, qui permet d'extraire de nombreuses caractéristiques du dispositif. Dans notre configuration, nous utilisons le substrat comme grille et la couche d'oxyde de silice comme oxyde de grille (FIG. 5-8.b).



**FIG. 5-8. Schémas vus en coupe d'une mesure de type FET, a) dans une configuration avec une grille en face avant, b) dans une configuration avec une grille en face arrière appliquée par le substrat.**

Un exemple de courbe de transfert est présenté sur la FIG. 5-9. Cette mesure de transfert peut être divisée en 3 parties, le régime OFF, où le matériau semi-conducteur est bloquant, le régime de transition, où le matériau passe de l'état OFF à l'état ON, et le régime ON où le semi-conducteur est passant. Sur un tel graphique, on peut donc lire directement les valeurs pour  $I_{ON}$ ,  $I_{OFF}$ , la pente infra-seuil (SS) et la tension de seuil  $V_T$ , toutes ces caractéristiques sont présentées sur la FIG. 5-9.



**FIG. 5-9. Exemple de mesure de transfert  $I_{DS}(V_G)$  tracée dans un repère logarithmique et un repère linéaire.**

De manière indirecte, on peut aussi extraire d'autres paramètres du dispositif dans une telle configuration. On peut tout d'abord extraire la transconductance  $g_m$  du dispositif par la formule suivante :

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \quad (5.4)$$

De plus, dans le régime ON, où le courant a une tendance linéaire par rapport à la tension de grille appliquée, on a la relation suivante :

$$I_{DS} = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L_{TOT}} (V_G - V_T) V_{DS} \quad (5.5)$$

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (5.6)$$

Avec  $\mu_{FE}$  la mobilité à effet de champ des porteurs de charge,  $C_{OX}$  la capacité de l'oxyde diélectrique,  $W$  et  $L_{TOT}$  respectivement la largeur et la longueur du canal comme dénoté sur la FIG. 5-7,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'oxyde de grille et  $d$  l'épaisseur de l'oxyde de grille. Si on reprend la formule de la transconductance, on obtient ainsi :

$$g_m = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L_{TOT}} V_{DS} \quad (5.7)$$

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{V_{DS} C_{OX}} \frac{L_{TOT}}{W} \quad (5.8)$$



Cependant, cette configuration suppose que les résistances de contact sont nulles et sous-estime donc la valeur de la mobilité extraite. Si on ajoute des contacts intermédiaires comme pour la mesure 4 pointes, on aura ainsi la relation suivante :

$$I_{DS} = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L} (V_G - V_T) \Delta V \quad (5.9)$$

Avec L la longueur séparant les contacts intermédiaires et  $\Delta V$  la différence de potentiel entre ces contacts intermédiaires. On aura ainsi la conductivité ( $\sigma_0$ ) du matériau :

$$\sigma_0 = \frac{L}{W} \frac{I_{DS}}{\Delta V} \quad (5.10)$$

Et la mesure de la mobilité de champs s'affranchit ainsi des résistances de contact dans la mesure du possible (comme expliqué pour la mesure 4 pointes), on aura ainsi :

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial V_G} = \mu_{FE} C_{OX} \quad (5.11)$$

$$\mu_{FE} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial V_G} \frac{1}{C_{OX}} \quad (5.12)$$

De plus, si on reprend la formule qui relie la conductivité du matériau avec sa mobilité et sa densité de porteurs de charges, on aura :

$$n_{FE} = \frac{\sigma_0}{e \mu_{FE}} \quad (5.13)$$

Des explications supplémentaires sont fournies en Annexe F.

## 5.4. Caractérisation électrique DC d'un dispositif test (mesure 4-pointes)

Nous avons fabriqué des croix de Hall dans le but de réaliser des mesures 4-pointes comme présenté sur la FIG. 5-10 avec plusieurs contacts intermédiaires nous permettant ainsi de compenser les défauts de fabrications.

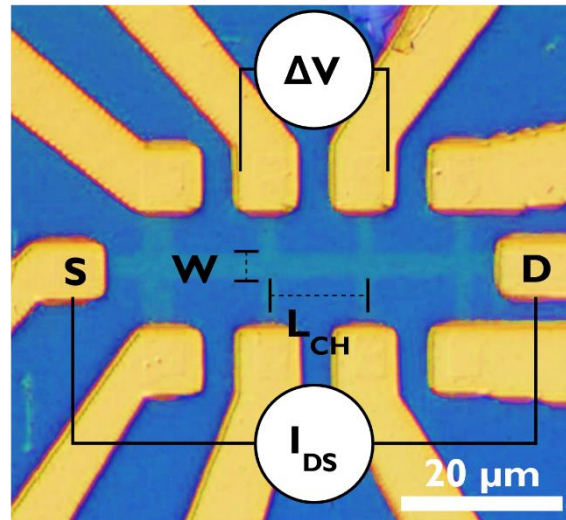
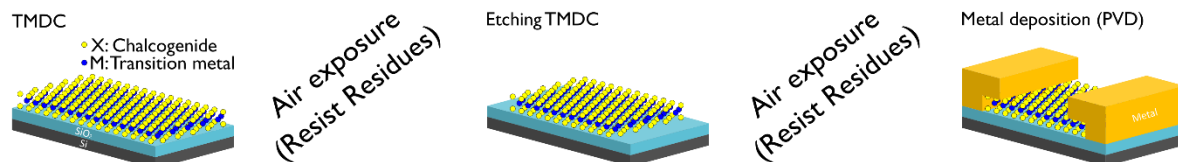


FIG. 5-10. Image optique d'une croix de Hall réalisée avec une plateforme de  $\text{MoS}_2$ .

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons réalisé un échantillon témoin, dit échantillon de référence, pour lequel nous avons utilisé le procédé de fabrication basique (FIG. 5-11.a). Nous avons ainsi un échantillon sans le procédé de protection/passivation. Nous avons également réalisé un échantillon avec le procédé de protection/passivation que nous avons caractérisé avant (étape 4 sur la FIG. 5-11.b) et après le dépôt de la couche de passivation (étape 5 sur la FIG. 5-11.b).

### a. Basic process



### b. Protection / Passivation process

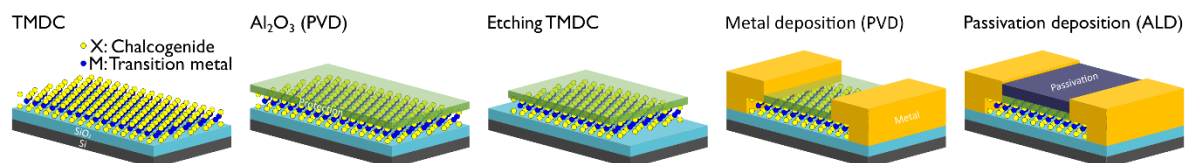


FIG. 5-11.a) Procédé de fabrication basique, comparé à b) procédé de protection/passivation utilisé pour notre dispositif.

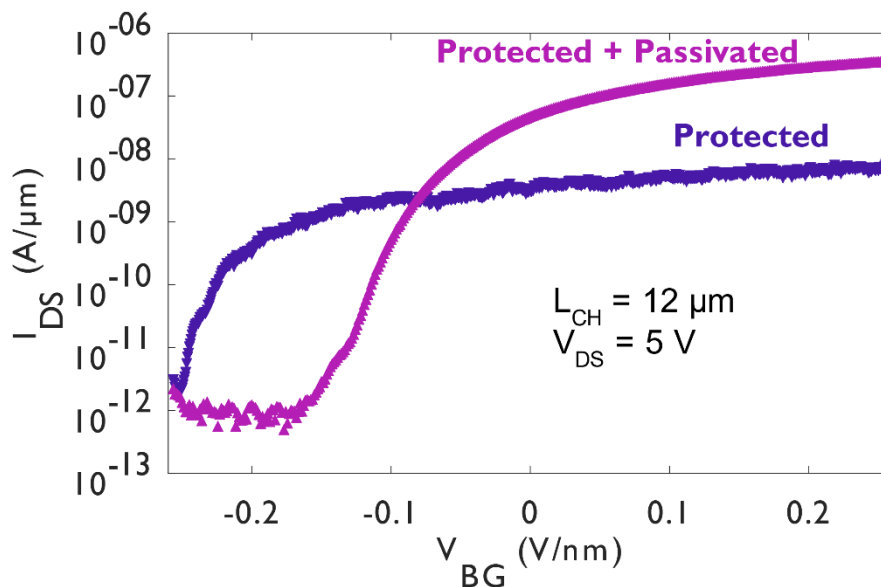
Nous avons donc réalisé une caractérisation du transport électrique pour notre dispositif ainsi que pour notre échantillon de référence. Nous utilisons une tension de grille en face arrière appliquée directement par le substrat ce qui nous permet d'extraire différentes FOM, la tension de seuil ( $V_T$ ), le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , les résistances de contact ( $R_C$ ) et la mobilité électronique ( $\mu$ ) du dispositif.

Comme escompté, la qualité des contacts métal-SC 2D est mauvaise sur l'échantillon de référence avec une résistance de contact de l'ordre de  $\sim 3 \text{ G}\Omega$  ( $\sim 10 \text{ G}\Omega \cdot \mu\text{m}$  si on ramène cette valeur aux dimensions

du dispositif). Une telle résistance de contact est extrêmement élevée en vue de la réalisation de dispositifs électroniques et ne permet pas d'extraire correctement les propriétés électroniques du MoS<sub>2</sub>. L'ajout de la couche de passivation en amont de la fabrication des contacts métalliques permet de réduire cette résistance de contact à environ 30 MΩ (~100 MΩ.μm) et l'ajout de la couche de passivation permet de réduire cette valeur à 3 MΩ (~10 MΩ.μm) voire quelques centaines de kΩ lorsque nous appliquons un champ de grille en face arrière de 0.26 V/nm. Ce procédé nous permet donc dans un premier temps de réaliser une caractérisation électrique correcte du MoS<sub>2</sub>.

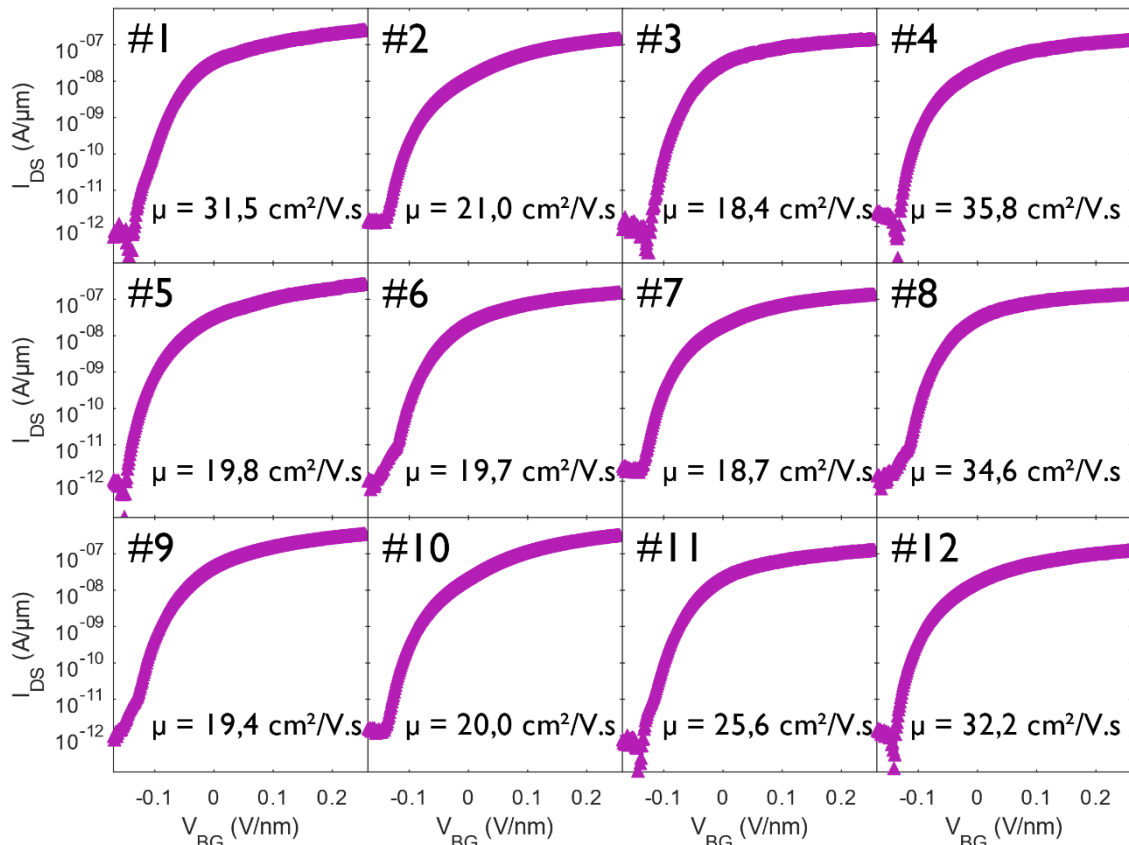
La FIG. 5-12 montre une mesure de transfert typique, c'est-à-dire l'intensité du courant entre la source et le drain ( $I_{DS}$ ) en fonction du champ de grille appliqué en face arrière ( $V_{BG}$ ) avec une tension Drain-Source ( $V_{DS}$ ) de 5 V, pour l'échantillon protégé avec et sans la couche de passivation. La couche de passivation permet dans un premier temps de réduire la valeur absolue du champ électrique correspondant à une diminution de la tension de seuil  $V_T$  de 50%, de 0,26 V/nm à environ 0,13 V/nm (pour une couche d'oxyde de grille de SiO<sub>2</sub> de 780 nm).

La couche de passivation permet d'augmenter le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  de deux ordres de grandeur, permettant ainsi d'obtenir une valeur de  $\sim 10^6$ , et ce en augmentant l'intensité du courant passant dans le canal de MoS<sub>2</sub> ( $I_{ON}$ ). Comme nous l'avons précisé précédemment, un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  dans la gamme  $10^4 - 5 \times 10^7$  est nécessaire pour l'utilisation de FET dans les technologies CMOS,<sup>19,95</sup> nous sommes ainsi conforme à ce besoin. Il est même envisageable d'obtenir un rapport plus élevé avec ce matériau,<sup>75,92</sup> même si nos besoins ne nous poussent pas dans cette direction pour le moment. Cette augmentation du rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est en adéquation avec la remarque précédente indiquant que cette couche de passivation réduit le dopage de type p causé par les conditions ambiantes (FIG. 5-6.b et d). De plus ce résultat ayant été obtenu sur un canal relativement long (12 μm), on peut considérer que cette mesure nous donne une réponse moyenne pour le MoS<sub>2</sub> sur une telle surface.



**FIG. 5-12. Intensité de courant passant entre la source et le drain ( $I_{DS}$ ) en fonction du champ de grille en face arrière ( $V_{BG}$ ) appliqué avec une tension entre la source et le drain ( $V_{DS}$ ) de 5 V pour l'échantillon protégé avec et sans la couche de passivation.**

Nous avons de plus pu vérifier que notre procédé de protection/passivation permet de stabiliser les propriétés électroniques d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> qui est connu, comme bon nombre de matériaux 2D, pour être extrêmement sensible à son environnement. Comme le montre la FIG. 5-13, le résultat obtenu sur le premier échantillon est reproductible montrant la stabilisation des propriétés électroniques avec des mobilités, tensions de seuil et des pentes infra-seuil similaires. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés à établir les performances typiques que nous attendons pour notre dispositif. Une étude détaillée de la stabilité offerte par un tel procédé sur le graphène a déjà été réalisée précédemment sur plus de 500 dispositifs.<sup>259</sup>



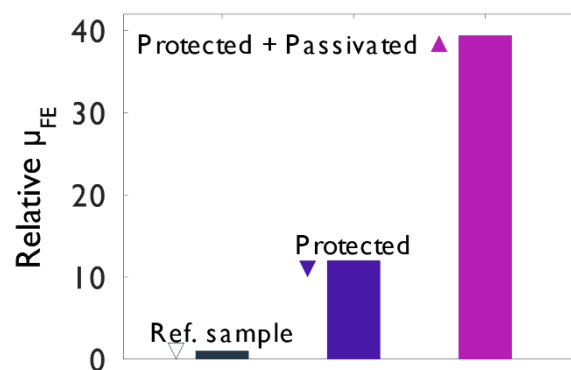
**FIG. 5-13. Intensité de courant passant entre la source et le drain ( $I_{DS}$ ) en fonction du champ de grille en face arrière ( $V_{BG}$ ) appliqué avec une tension entre la source et le drain ( $V_{DS}$ ) de 5 V pour des échantillons fabriqués avec notre procédé de protection/passivation.**

Nous avons ensuite extrait la mobilité 4-pointes pour nos dispositifs avec la méthodologie, présentée en Annexe F, qui consiste à utiliser 4-pointes pour s'affranchir des résistances de contact. Nous extrayons tout d'abord la conductivité 4 points du MoS<sub>2</sub>, avec  $L_{int}$  la longueur du canal de MoS<sub>2</sub> qui sépare les contacts intermédiaires ( $\sim 12 \mu\text{m}$ ),  $W$  la largeur du canal ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ),  $I_{DS}$  l'intensité du courant passant entre le drain et la source et  $\Delta V$  la différence de potentiel entre les contacts intermédiaires centraux (FIG. 5-10). De cette conductivité nous extrayons donc la mobilité 4-pointes, où  $C_{OX}$  est la capacité de l'oxyde diélectrique et  $V_{BG}$  est la tension de grille appliquée en face arrière. Pour la suite de ce manuscrit, nous considérerons une capacité pour l'oxyde (SiO<sub>2</sub> de constante diélectrique  $\epsilon_r = 3.9$  et d'épaisseur  $d = 780 \text{ nm}$ ) de :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} = 4.5 * 10^{-3} F.m^{-2} \quad (5.14)$$

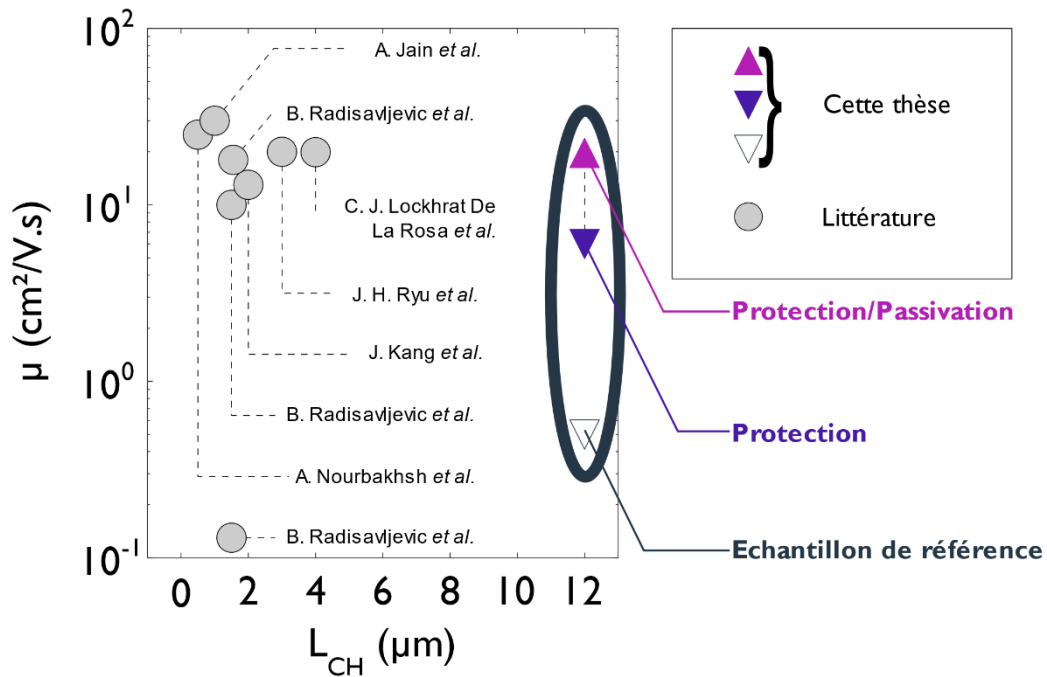
Nous avons ainsi extrait les mobilités pour l'échantillon de référence ainsi que pour le dispositif protégé, avec et sans la couche de protection. La FIG. 5-14 présente l'augmentation relative de la mobilité électronique par rapport à l'échantillon de référence. On constate ainsi que l'utilisation du procédé de protection/passivation permet une augmentation de la mobilité par un facteur 40. Pour l'échantillon de référence, on obtient une mobilité d'environ  $0,5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . A titre de comparaison, les valeurs typiques obtenues dans la littérature pour du  $\text{MoS}_2$  exfolié ou issu de la croissance CVD non passivé sont dans la gamme  $0,1-13 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .<sup>74,75,86,300</sup>

L'ajout de la couche de protection en amont des étapes de fabrication (gravure et dépôt d'électrodes) permet d'obtenir une mobilité électronique plus élevée de  $\sim 6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et ce sur une grande surface de  $\text{MoS}_2$ . Cette couche de protection permet donc déjà, avant l'ajout de la couche de passivation, de gagner un ordre de grandeur par rapport à un procédé standard de fabrication, ce qui démontre l'importance de la protection du  $\text{MoS}_2$  dès le début d'un procédé de fabrication. La couche de passivation, qui constitue la dernière étape de notre procédé, permet d'augmenter considérablement la mobilité électronique. On obtient ainsi, en moyenne, une mobilité électronique de  $20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pouvant atteindre jusqu'à  $35 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  sur certains dispositifs. De plus, contrairement à la majorité de la littérature, ces résultats ont été obtenus sur de grandes surfaces de  $\text{MoS}_2$ , nous ne sommes donc pas en train de sonder une zone de dimensions réduite « parfaite » mais nous réalisons une moyenne sur une surface relativement importante.



**FIG. 5-14. Mobilité électronique relative en fonction du procédé utilisé.**

En respectant ainsi les prérequis que nous avons définis, c'est-à-dire de grandes surfaces de  $\text{MoS}_2$ , un substrat compatible CMOS et RF, un procédé compatible de grandes surfaces et un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  stable, nous sommes donc capables de fabriquer un dispositif du même niveau que ceux obtenus sur des surfaces de  $\text{MoS}_2$  exfolié bien plus petites, dans des conditions atmosphériques et de température ambiantes comme le montre la FIG. 5-15.<sup>75,89,90,92,261,300,338</sup>



**FIG. 5-15. Mobilité électronique du MoS<sub>2</sub> en fonction de la taille du canal utilisé comparant nos résultats à la littérature actuelle. Ce graphique présente uniquement les résultats obtenus sur du matériau exfolié, non dopé, mesuré dans des conditions ambiantes.** <sup>75,89,90,92,261,300,338</sup>

## 5.5. Conclusion du chapitre

Nous avons développé et démontré un procédé de protection/passivation compatible grande échelle pour l'intégration des SC 2D dans des dispositifs fonctionnels discrets. À la suite de l'obtention et la caractérisation des SC 2D réalisés en amont, nous avons donc pu démontrer les différents avantages de ce procédé : il permet d'améliorer considérablement les caractéristiques de notre SC 2D, avec un gain d'un facteur 40 sur la mobilité, mais aussi des gains sur le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ ,  $V_T$ , etc... ; il permet de stabiliser et réduire l'influence de l'environnement sur la plateforme de SC 2D pour une utilisation en composant discret, et cela sans le dégrader.

Un point important est que nous avons développé ce procédé avec l'intention d'être le plus versatile et de pouvoir couvrir le plus d'utilisations possibles. Il a donc été développé et démontré dans le cas le plus contraignant, celui d'une monocouche qui constitue la limite d'épaisseur et la sensibilité à la dégradation maximale pour les matériaux 2D. Ce procédé sera donc bien sûr aussi compatible avec des multicouches en fonction des propriétés attendues (par exemple hétérostructures, meilleures mobilités...).

Nous avons ainsi développé un procédé compatible pleine plaque et respectant l'ensemble de nos prérequis (de grandes surfaces de MoS<sub>2</sub>, un substrat compatible CMOS et RF, un rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  stable...) autorisant la fabrication de composants discrets du même niveau que ceux obtenus en laboratoire sur des surfaces de MoS<sub>2</sub> exfolié bien plus petites. Nous identifions donc une plateforme SC 2D prête pour l'intégration de composants discrets.





# Conclusion et perspectives

## Conclusion

Nous avons pu voir que les SC 2D ont un fort potentiel pour de nombreux domaines de l'électronique (électronique digitale, électronique analogique, optoélectronique, spintronique, etc...) et notamment l'électronique hyperfréquence à laquelle nous nous sommes particulièrement intéressés. Il est même envisageable, à moyen-long terme d'imaginer des fonctions complètes (*e.g.* T/R modules) intégrant ces matériaux de façon monolithique sur des substrats compatibles avec les technologies CMOS.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été d'évaluer et de développer les briques technologiques nécessaires (passivation, gravure, contacts) qui permettront d'intégrer ces matériaux dans des composants discrets hyperfréquences.

Dans le premier chapitre, j'ai établi le contexte de cette étude et donné les objectifs ainsi que les enjeux de cette thèse.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des SC 2D d'intérêt choisis (MoS<sub>2</sub> et BP), leurs propriétés, les méthodes employées pour les obtenir, leur stabilité dans l'environnement et la caractérisation qui leur est associée.

Dans le troisième chapitre, j'ai dressé un état de l'art concernant la fabrication de dispositifs à base de ces SC 2D et j'ai identifié les briques technologiques clés à adresser, c'est-à-dire passivation/encapsulation, gravure et dépôt de contacts métalliques.

Dans le quatrième chapitre, j'ai présenté les résultats obtenus au cours de cette thèse en termes d'obtention et de caractérisation de ces SC 2D. J'ai donc développé un procédé d'exfoliation adapté à ces SC 2D, ce qui nous a permis de les obtenir sur de grandes surfaces (> 1000  $\mu\text{m}^2$ ) et sur des substrats compatibles à la fois avec les technologies CMOS et RF. J'ai par la suite établi une méthodologie de caractérisation afin d'évaluer différents paramètres essentiels de ces matériaux (épaisseur, niveau de dégradation, orientation cristallographique, etc...), ce qui nous permet d'adapter le matériau à l'application visée en fonction des besoins.

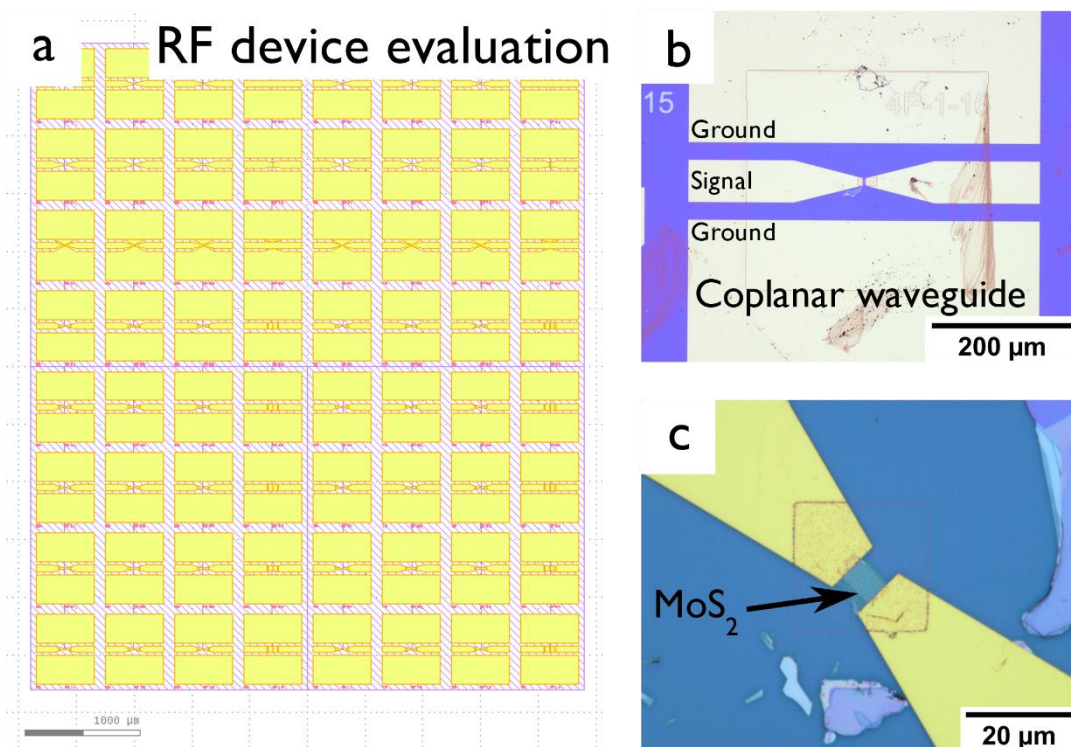
Le cinquième chapitre décrit le principal résultat de cette thèse, qui concerne l'identification et la définition d'une plateforme SC 2D compatible composants discrets. J'ai étudié un procédé de protection/passivation compatible grande surface, nous permettant d'extraire d'excellentes propriétés avec une plateforme de SC 2D. Nous obtenons ainsi des résultats comparables aux meilleurs de la littérature, mais : sur substrats compatibles CMOS et RF ; sur des grandes surfaces de matériau (> 1000  $\mu\text{m}^2$ ) ; avec un procédé compatible pleine plaque. Nous identifions donc une plateforme SC 2D prête pour l'intégration de composants discrets.

Ces résultats permettront l'intégration de ces SC 2D dans différentes applications et notamment la RF,<sup>53,56</sup> mais aussi l'électronique digitale<sup>29</sup> et analogique,<sup>30,339</sup> l'optoélectronique,<sup>31</sup> la spintronique<sup>32</sup> et au-delà...

## Perspectives

Au-delà des résultats obtenus au cours de cette thèse, des améliorations futures sont déjà entrevues pour le MoS<sub>2</sub> : la littérature rapporte des mobilités plus élevées par exemple en ajoutant un traitement chimique<sup>92,340</sup> ou encore des conditions de mesures sous vide.<sup>340,341</sup> De plus, concernant le MoS<sub>2</sub>, bien que l'exfoliation présente le matériau de référence, certaines études démontre déjà un potentiel accru pour ce matériau issu de la croissance CVD avec des mobilités élevées.<sup>77,91,94,306</sup>

Il sera intéressant par la suite d'évaluer les propriétés du MoS<sub>2</sub> avec le procédé de protection/passivation développé au cours de cette thèse dans le domaine RF. Nous sommes actuellement en train de réaliser des lignes coplanaires à base de MoS<sub>2</sub> (les designs sont présentés sur la FIG. 0-1.a) qui nous permettront d'établir des caractérisations préliminaires sur ce matériau (cf. partie ·) préalables à la fabrication de composants RF. Des premiers essais sont en cours à l'heure actuelle (FIG. 0-1.b et c).

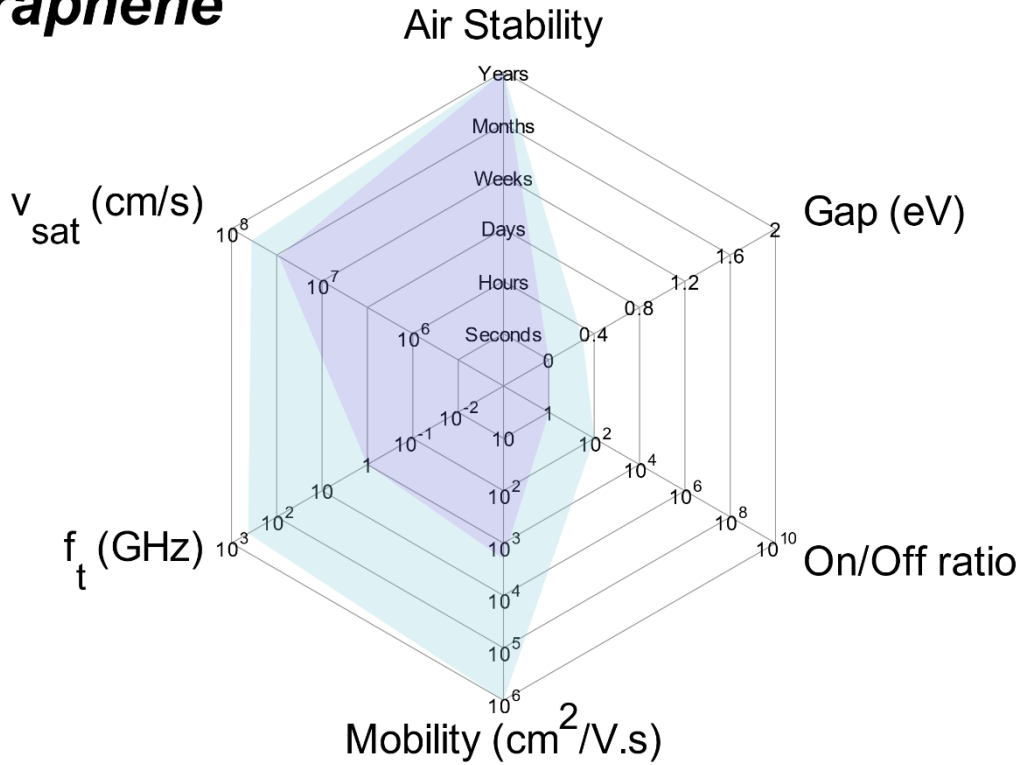


**FIG. 0-1. a) Masques pour lithographie des designs de différentes lignes coplanaires. b) et c) Images de lignes coplanaires à base de MoS<sub>2</sub> a) vue large, b) vue de la partie active à base de MoS<sub>2</sub>.**

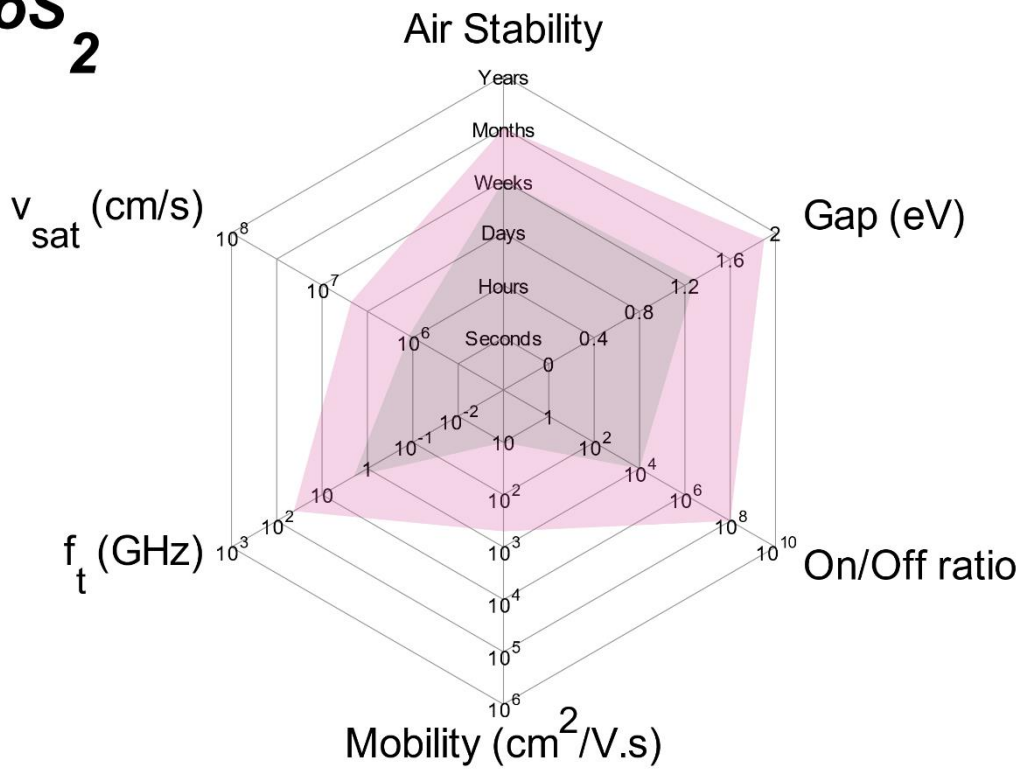
Par la suite, il sera intéressant d'utiliser ce procédé de protection/passivation sur le BP, tout en s'adaptant à son caractère extrêmement sensible à l'environnement. Nous avons commencé une telle étude, avec des procédés adaptés pour le BP, les premiers résultats sont présentés en Annexe I.

## Annexe A Graphiques en toile d'araignée présentant les propriétés de matériaux d'intérêt

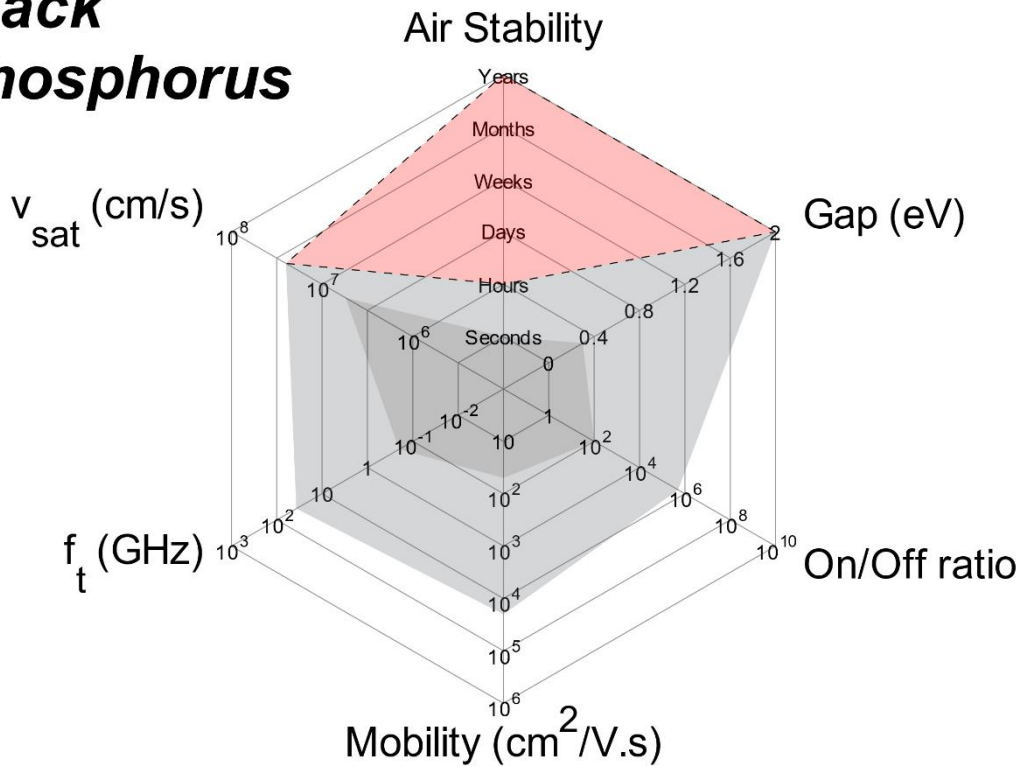
### Graphene



# MoS<sub>2</sub>



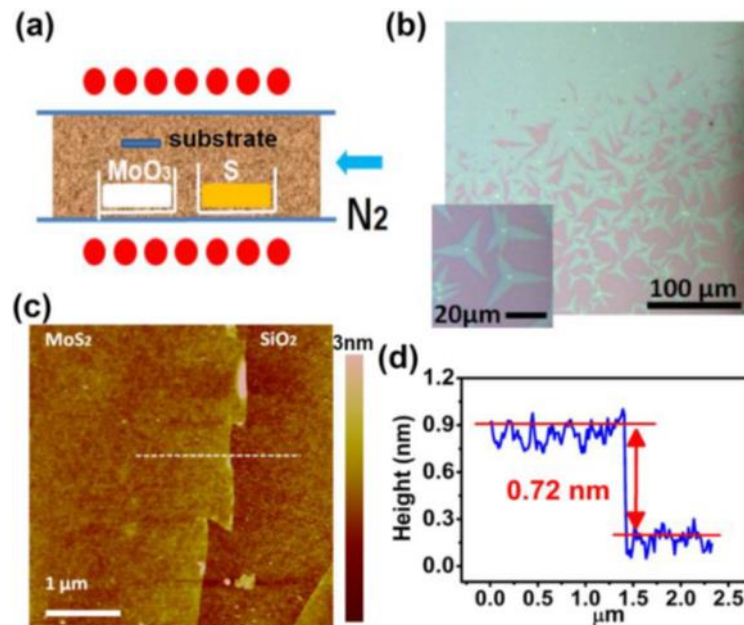
# Black Phosphorus



## Annexe B Autres méthodes d'obtention des SC 2D d'intérêt

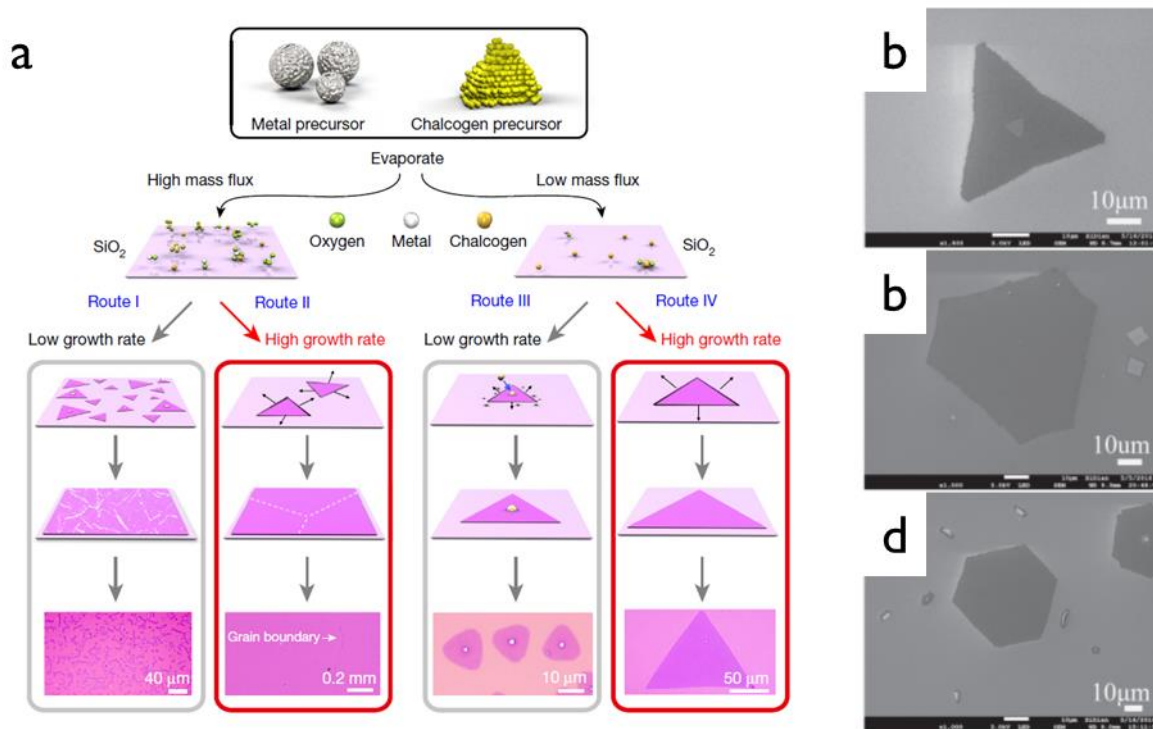
- **Pour le MoS<sub>2</sub>**

La technique la plus utilisée pour la croissance de MoS<sub>2</sub> est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais *Chemical Vapor Deposition*).<sup>162-164</sup> Cette technique repose sur la réaction en phase gazeuse de précurseurs. Pour le MoS<sub>2</sub>, ces précurseurs sont le soufre élémentaire et le trioxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>). Ces précurseurs sont disposés dans deux creusets différents comme présenté sur la FIG. B-1, afin de pouvoir les chauffer à des températures différentes pour éviter par exemple que le soufre ne s'évapore trop tôt (température d'évaporation du soufre de 250°C contre 750°C pour le MoO<sub>3</sub>). Le substrat qui va servir de cible pour le dépôt est placé en face du creuset de MoO<sub>3</sub>, face vers le bas. Lorsque les précurseurs sont chauffés, ils vont s'évaporer, puis être transportés par un gaz porteur (dans notre exemple du diazote de formule chimique N<sub>2</sub>) sur le substrat. La réaction chimique entre le soufre et le MoO<sub>3</sub> à la surface du substrat entraîne la formation de MoS<sub>2</sub>.



**FIG. B-1.** a) Schéma illustrant le setup expérimental pour la croissance CVD. b) Image optique des feuillets de MoS<sub>2</sub> obtenus. L'encart montre un zoom sur les feuillets de MoS<sub>2</sub> où on peut observer le point de nucléation au centre des feuillets. c) Image AFM d'un feuillet de MoS<sub>2</sub> obtenu dans cette étude. d) Vue de la coupe transversale de l'image AFM montrant l'épaisseur d'une monocouche.<sup>162</sup>

En jouant sur les différents paramètres de croissance (profil de température, quantité de précurseurs, rapport entre les deux quantités de soufre et de molybdène, distance entre les creusets, position des substrats par rapport aux creusets de précurseurs, débit et la pression du gaz porteur, etc...) on obtient différents résultats<sup>165</sup> comme illustré sur la FIG. B-2.a. Dans certaines configurations, la température de croissance a pu être baissée dans la gamme 150-300°C rendant ce procédé de croissance compatible des substrats en plastique utilisés dans l'électronique flexible.<sup>166</sup>

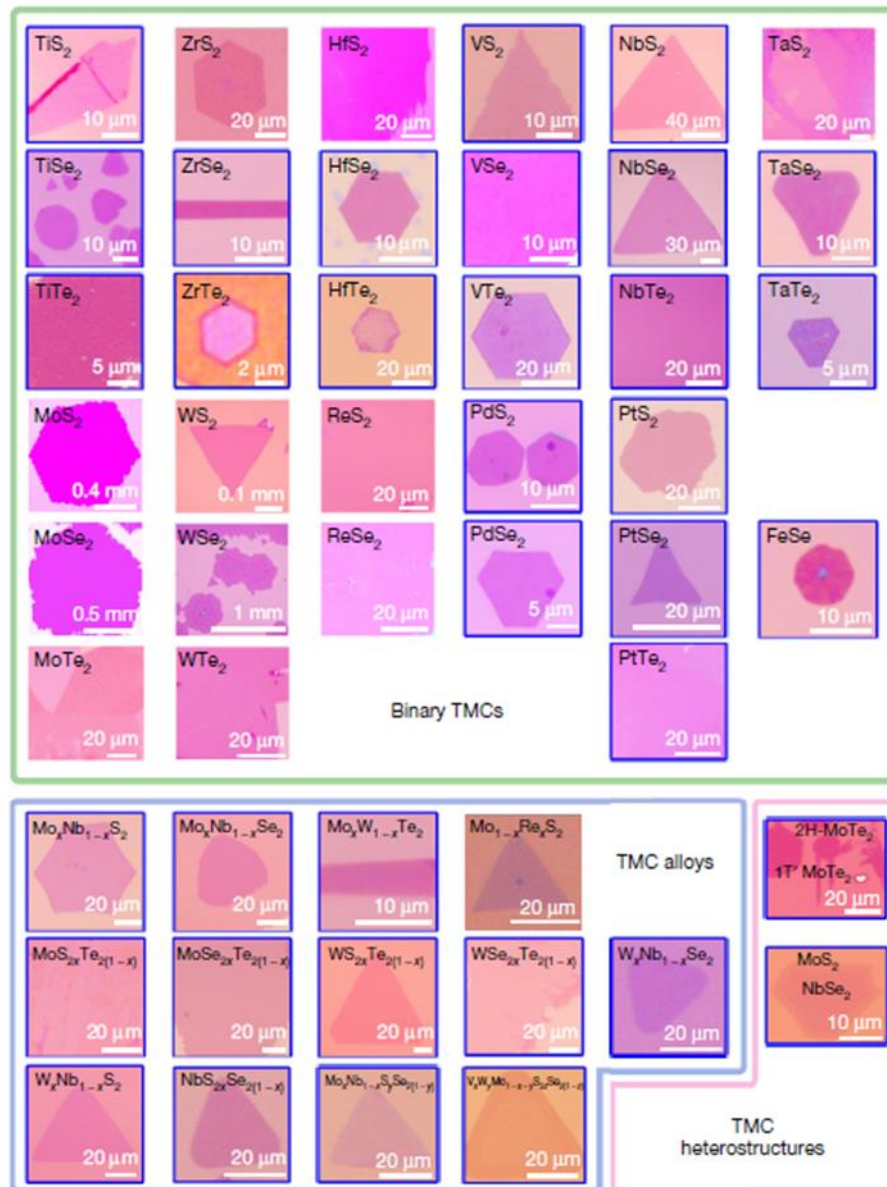


**FIG. B-2.a) Différents procédés de croissance CVD pour les TMDC.<sup>165</sup> b), c) et d) Feuillettes de MoS<sub>2</sub> issus de croissances CVD avec différents paramètres de croissance observés au microscope électronique à balayage (SEM) montrant différentes formes.<sup>167</sup>**

La forme des feuillettes, souvent triangulaire, varie en fonction des paramètres utilisés pour la croissance de MoS<sub>2</sub>,<sup>167</sup> mais elle peut aussi avoir d'autres formes comme le montre les FIG. B-2.b-d. Ainsi, au fil des années, les dimensions des feuillettes obtenus sont de plus en plus importantes. On retrouve ainsi des feuillettes de bonnes qualités et de dimensions latérales supérieures à la centaine de micromètres.<sup>165,167</sup>

Néanmoins, cette technique nécessite une adaptation spécifique du procédé de croissance pour chaque TMDC, que ce soit en fonction du métal utilisé ou du chalcogène. Cette technique est donc très prometteuse pour l'avenir, bien qu'encore limitée à l'heure actuelle. La FIG. B-3 présente des images optiques de différents TMDC issus de la croissance CVD obtenus par J. Zhou *et al.*<sup>165</sup> De plus, à l'heure actuelle, la littérature fournit principalement des croissances de monocouches de MoS<sub>2</sub> de manière contrôlable et reproductible. Dans les cas où on souhaiterait travailler avec des bicouches, tricouches, etc. ces voies ne sont encore que peu explorées aujourd'hui.





**FIG. B-3. Images optiques de 47 différents TMDCs et combinaisons de ceux-ci obtenues par croissances CVD.**<sup>165</sup>

L'exfoliation et la croissance CVD sont les deux techniques les plus utilisées pour obtenir les TMDC sous leur forme bidimensionnelle. On trouve d'autres méthodes qui sont utilisées moins fréquemment, pour décliner ces matériaux sous leur forme 2D.

On peut citer l'exfoliation en phase liquide<sup>148-151</sup> qui consiste à obtenir des feuillets monocouche en suspension dans une solution liquide qu'il faut ensuite venir déposer sur un substrat via un procédé de spin-coating. Les FIG. B-4.a et b. montrent des histogrammes statistiques des tailles et des épaisseurs de feuillets obtenues par l'exfoliation par voie liquide. Cette technique donne des résultats peu exploitables concernant les dimensions latérales des feuillets obtenus (de l'ordre de la centaine de nanomètres).<sup>152,153</sup>

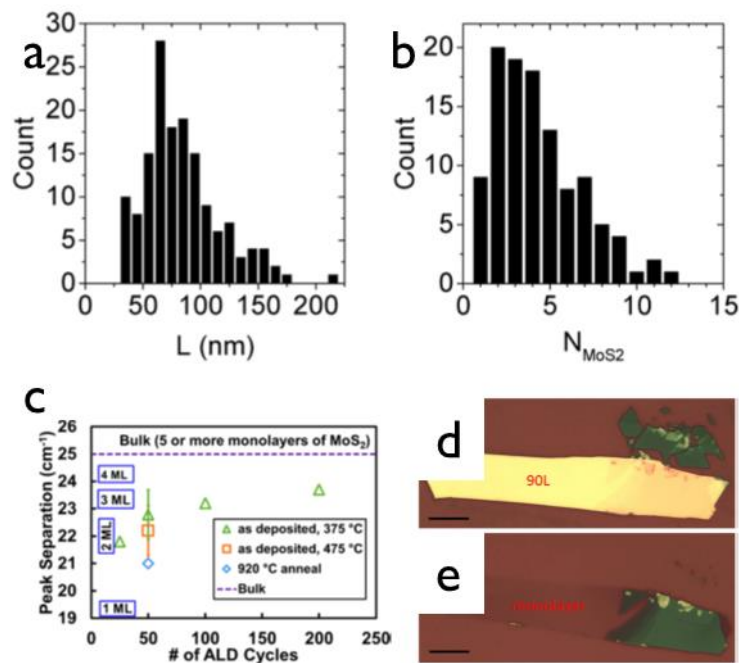
Une autre technique qui semble intéressante est la sulfuration de films de molybdène.<sup>170-172</sup> Cette technique donne des résultats prometteurs, la taille des dépôts est relativement grande (10-100  $\mu m$ ),



cependant les films obtenus sont polycristallins donc peu utilisables dans des applications d'électronique.

D'autres équipes se sont tourné vers une technique de dépôt de couches minces, l'ALD (en anglais *Atomic Layer Deposition*) pour réaliser la croissance de MoS<sub>2</sub>.<sup>173,174</sup> Cette technique, encore peu utilisée pour la croissance de matériaux 2D donne déjà des résultats prometteurs. L'épaisseur des couches de MoS<sub>2</sub> sont encore néanmoins un facteur à améliorer comme on peut le voir sur la FIG. B-4.c qui montre le nombre de couches déterminé par spectroscopie Raman (voir la partie 2.1.4) en fonction du nombre de cycles ALD.

La dernière méthode que nous avons répertoriée dans cet état de l'art est l'affinement couche par couche en partant de matériau massif exfolié. Cette technique est utilisée en complément de l'exfoliation mécanique afin de transformer des feuillets relativement épais en monocouches en gravant les monocouches supérieures. Pour réaliser cette gravure, certains utilisent une gravure par le biais d'un laser,<sup>156</sup> d'autres utilisent un recuit thermique dans l'air,<sup>157</sup> mais la plupart utilisent des plasmas parmi lesquels XeF<sub>2</sub> dans une RIE (en anglais *Reactive Ion Etchnig*),<sup>158</sup> Ar<sup>+</sup>, SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> dans une ICP (en anglais *Ion Coupled Plasma*)<sup>159,160</sup> ou un plasma Ar/H<sub>2</sub> dans un système spécifique de gravure par plasma à micro-ondes.<sup>161</sup> Cette technique permet ainsi d'augmenter le rendement de l'exfoliation mécanique. Les FIG. B-4.d et e présente un feuillet de MoS<sub>2</sub> d'environ 90 couches réduit à une monocouche après utilisation d'un procédé d'affinement couche par couche. Néanmoins, l'utilisation d'un tel procédé impose d'exposer la monocouche au plasma qui sert à l'affinement couche par couche.



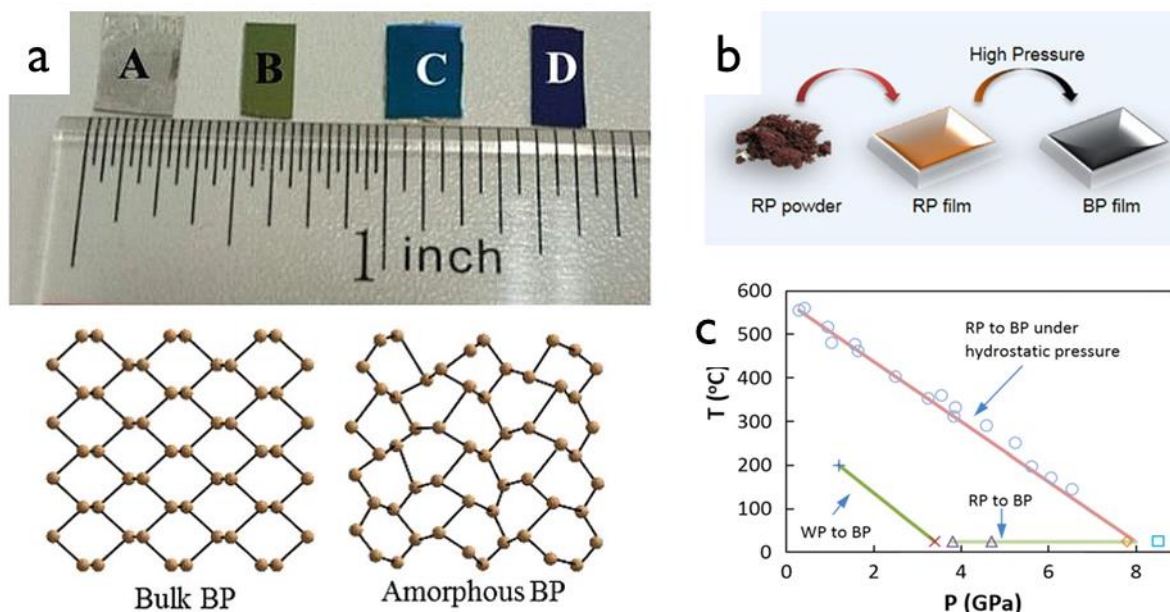
**FIG. B-4.** Histogrammes statistiques a) des tailles obtenues par exfoliation par voie liquide, b) du nombre de couches de MoS<sub>2</sub> obtenues par exfoliation par voie liquide.<sup>152</sup> c) Nombre de monocouches défini par spectroscopie Raman (différence des positions des 2 modes de vibration  $A_{1g}$  et  $E_{2g}^1$ ) par rapport au nombre de cycles ALD pour différentes conditions de dépôt ALD.<sup>174</sup> d) Feuillet composé de 90 couches de MoS<sub>2</sub> avant gravure couche par couche. e) Même feuillet après affinement, présentant donc une monocouche de MoS<sub>2</sub>. Les échelles correspondent pour ces deux images à 10  $\mu$ m.<sup>160</sup>

- **Pour le phosphore noir**

Plusieurs études se sont portées sur la croissance de BP.<sup>238–243,342–345</sup> Tout d'abord, il faut choisir le bon substrat pour la croissance, la théorie prédit que des substrats d'Au(111), de Cu(111), de GaN(001) ou encore de h-BN sont propices à la croissance de BP, néanmoins, la plupart de ces substrats ont tendance à donner du phosphore bleu (bP) plutôt que du BP.<sup>342–345</sup> Par exemple, des croissances réalisées par MBE (en anglais *Molecular Beam Epitaxy*) ont donné lieu à des croissances de bP sur substrats Au(111) et Au couvert par une monocouche de tellure.<sup>238,239</sup>

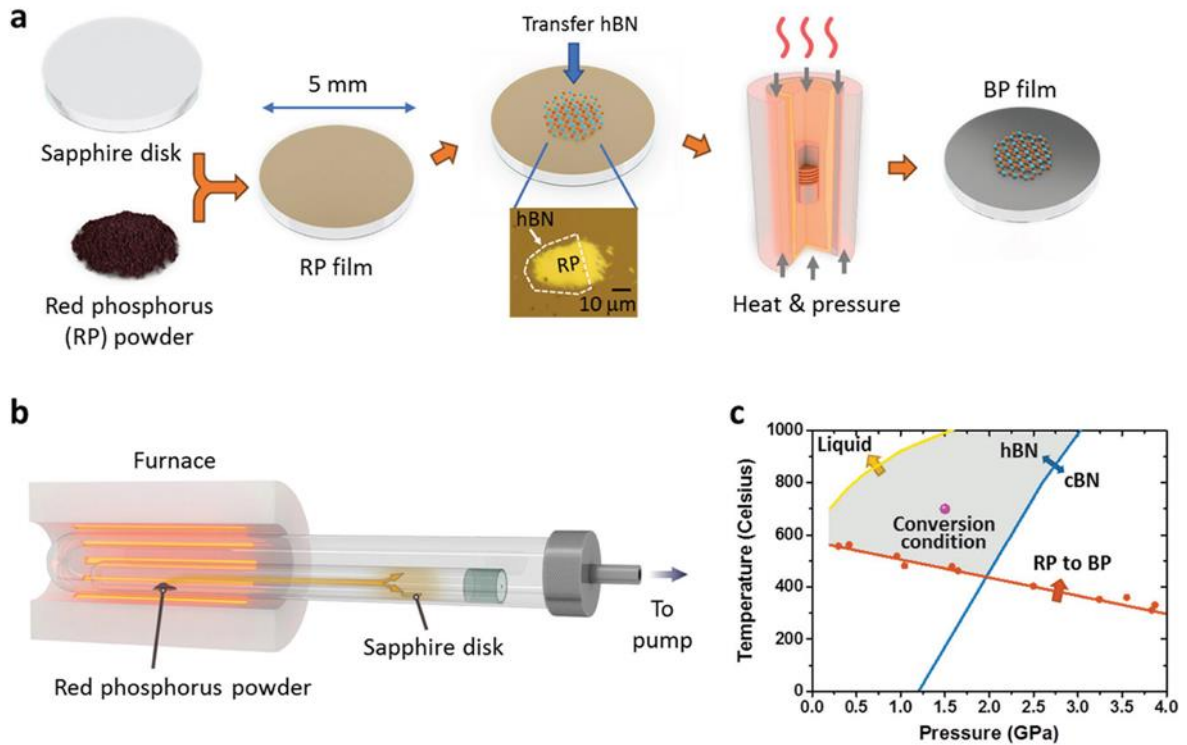
D'autres méthodes de synthèse du BP ont été étudiées, la PLD (en anglais *Pulsed Laser Deposition*) permet d'obtenir des couches de 2-10 nm d'épaisseur de BP sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si.<sup>240</sup> Néanmoins, cette croissance donne du BP amorphe de qualité limitée par sa nature. La FIG. B-5.a présente des photos de différents échantillons de BP amorphe obtenus par PLD avec différentes conditions de dépôt. Il est important de noter qu'il est préférable d'obtenir du BP amorphe que polycristallins car cela permet d'éviter les joints de grain qui limitent fortement le transport électronique. Sur ces échantillons obtenus par PLD, une mobilité de l'ordre de 10-100 cm<sup>2</sup>/V.s est obtenue avec un rapport ON/OFF d'environ 10<sup>2</sup>. Ces valeurs, bien qu'inférieures aux spécifications, ouvrent de nouvelles perspectives pour l'électronique flexible.

Une autre technique très prometteuse est utilisée pour la synthèse de BP, elle consiste à déposer par évaporation du phosphore rouge sur un substrat, puis de transformer ce phosphore rouge en BP cristallin sous des conditions adéquates de température – pression (voir FIG. B-5.b). La FIG. B-5.c présente les conditions permettant de transformer le phosphore rouge (RP) et le phosphore blanc (WP) en BP. Le RP est souvent préféré au WP car celui-ci est extrêmement toxique.<sup>346</sup> Ainsi, la première voie consiste à augmenter fortement la pression (8 GPa), tout en restant à température ambiante pour induire ce changement de phase.<sup>241</sup> Rester à température ambiante permet à ce procédé d'être compatible de l'utilisation de substrats PET (polyéthylène téréphtalate) utilisés pour l'électronique flexible. Cette étude a permis d'obtenir des couches minces de BP (~40 nm) polycristallins (taille des grains ~10 nm). La mobilité obtenue est de l'ordre de 0,5 cm<sup>2</sup>/V.s avec un rapport ON/OFF d'environ 200.



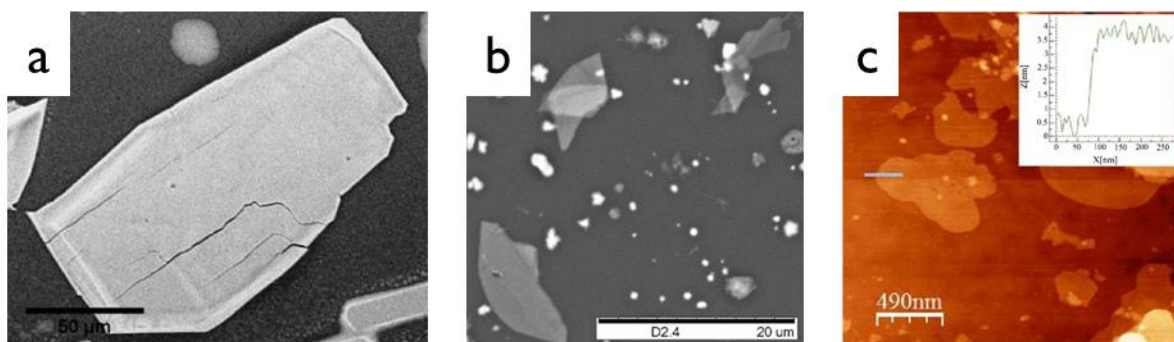
**FIG. B-5.a) (haut) Photographie de différents échantillons avec différentes conditions de dépôt par PLD de BP, (bas) représentation schématique vue du dessus du BP cristallin et du BP amorphe.<sup>240</sup> b) Schéma simplifié du procédé de synthèse du BP par évaporation de phosphore rouge puis transformation en BP. c) Critère de conversion du phosphore blanc et du phosphore rouge en BP en fonction de la température et de la pression.<sup>241</sup>**

Avec cette même technique, C. Li *et al.*<sup>242</sup> ont réalisé une synthèse de BP, directement encapsulé entre un substrat de saphir et un feuillet de h-BN. La FIG. B-6.a présente le procédé utilisé pour cette synthèse et la FIG. B-6.b présente le setup utilisé pour l'évaporation de phosphore rouge. Contrairement à l'étude précédemment présentée, ils ont choisi de réaliser cette synthèse à température élevée (700°C) et des pressions plus faibles (1,5 GPa) pour éviter un changement de phase du h-BN. La FIG. B-6.c présente les conditions nécessaires pour passer du RP au BP sans altérer la phase du h-BN. Ils obtiennent une hétérostructure de très bonne qualité entre le BP et le h-BN. Un tel procédé a permis d'obtenir du BP continu sur des surfaces allant jusqu'à 600  $\mu\text{m}$ . Le matériau obtenu, d'épaisseur d'environ 50 nm, est néanmoins polycristallin avec des joints de grains d'environ 40-70 nm. Les mesures électriques donnent des résultats prometteurs, proche de ceux obtenus sur du BP exfolié (similaire en taille et épaisseur), avec une mobilité de 160  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  et un rapport ON/OFF de 9.



**FIG. B-6.a) Procédé de synthèse du BP. b) Représentation schématique du setup utilisé pour l'évaporation de phosphore rouge sur substrat de saphir. c) Conditions de conversion du RP en BP et du h-BN en c-BN (phase cubique du BN).**<sup>242</sup>

Enfin, la dernière technique de croissance utilisée dans la littérature est la croissance par CVD qui est la technique privilégiée pour la croissance de graphène, et des TMDCs.<sup>165</sup> Ainsi, J. B. Smith *et al.*<sup>243</sup> ont réalisé la première étude de croissance du BP par CVD. Dans leur étude, il a été constaté qu'il est impossible d'obtenir simultanément des grandes tailles et de faibles épaisseurs de BP. En effet, le matériau obtenu est polycristallin d'une surface de  $9000 \mu\text{m}^2$  pour du BP épais de 600 nm (FIG. B-7.a), de  $100 \mu\text{m}^2$  pour du BP épais de quelques dizaines de nanomètres (FIG. B-7.b) et une surface de  $0,35 \mu\text{m}^2$  pour une épaisseur de 3,4 nm soit environ 4 monocouches (FIG. B-7.c). Cette technique présente l'avantage d'être réalisable directement sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , ce qui leur a permis d'extraire un rapport ON/OFF de  $10^4$  pour les échantillons les plus fins, aucune mobilité n'est présentée dans cette étude.

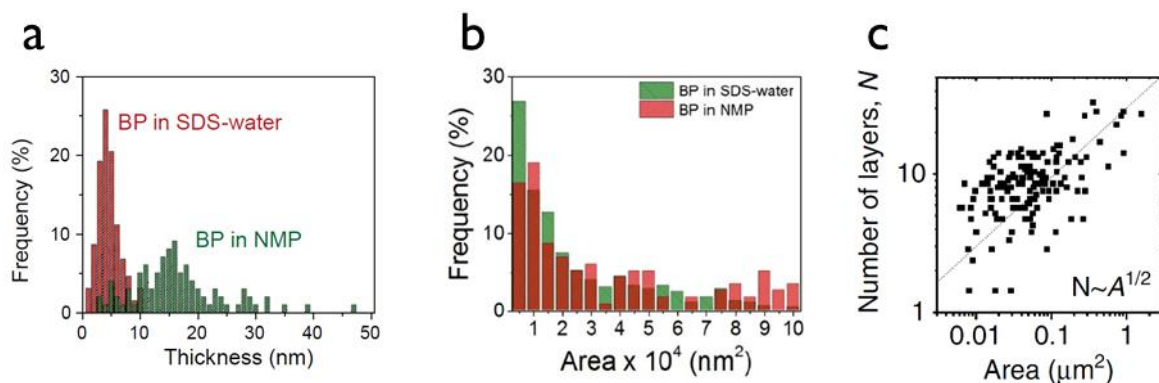


**FIG. B-7. Images de BP issus de la croissance CVD, image SEM d'un échantillon de a) 600 nm d'épaisseur, b) 40 nm d'épaisseur et c) image AFM d'un échantillon de 3,4 nm d'épaisseur.**<sup>243</sup>

La croissance est une étape cruciale du développement d'applications à partir de matériaux 2D. Ainsi, ces premiers résultats prometteurs devront être améliorés en vue de l'intégration du phosphore noir dans des applications.

Il existe d'autres méthodes permettant d'obtenir du BP. Comme pour le MoS<sub>2</sub>, certaines études portent sur l'exfoliation en phase liquide<sup>229-234</sup> qui consiste à obtenir des feuillets monocouche en suspension dans une solution liquide qu'il faut ensuite venir déposer sur un substrat via un procédé de spin-coating. Cette technique permet d'obtenir un cristal exfolié de la même qualité que le cristal duquel il est issu.<sup>233</sup> Les surfaces et épaisseurs des feuillets obtenus semblent varier en fonction de la solution utilisée :

- Les premiers résultats, avec une solution du NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) ont donné des feuillets d'environ 200 nm de côté pour une épaisseur d'environ 3,5-5 nm.<sup>229</sup>
- Le SDS (laurylsulfate de sodium) dilué dans l'eau donne des feuillets plus fins en moyenne comme l'illustre la FIG. B-8.a mais en contrepartie, les surfaces des feuillets obtenus sont plus faibles (FIG. B-8.b).<sup>232</sup>
- Les feuillets obtenus avec une solution de CHP (N-cyclohexyl-2-pyrrolidone), semblent à la fois plus fins et de plus grandes dimensions, cependant il a été remarqué une dépendance entre la taille des feuillets et la surface qu'ils couvraient (FIG. B-8.c).<sup>231</sup>
- Enfin, avec une solution de DMSO (diméthylsulfoxyde) des feuillets d'épaisseur moyenne de 5 couches ont été obtenus avec une surface en moyenne d'environ 10 μm<sup>2</sup>.<sup>234</sup>



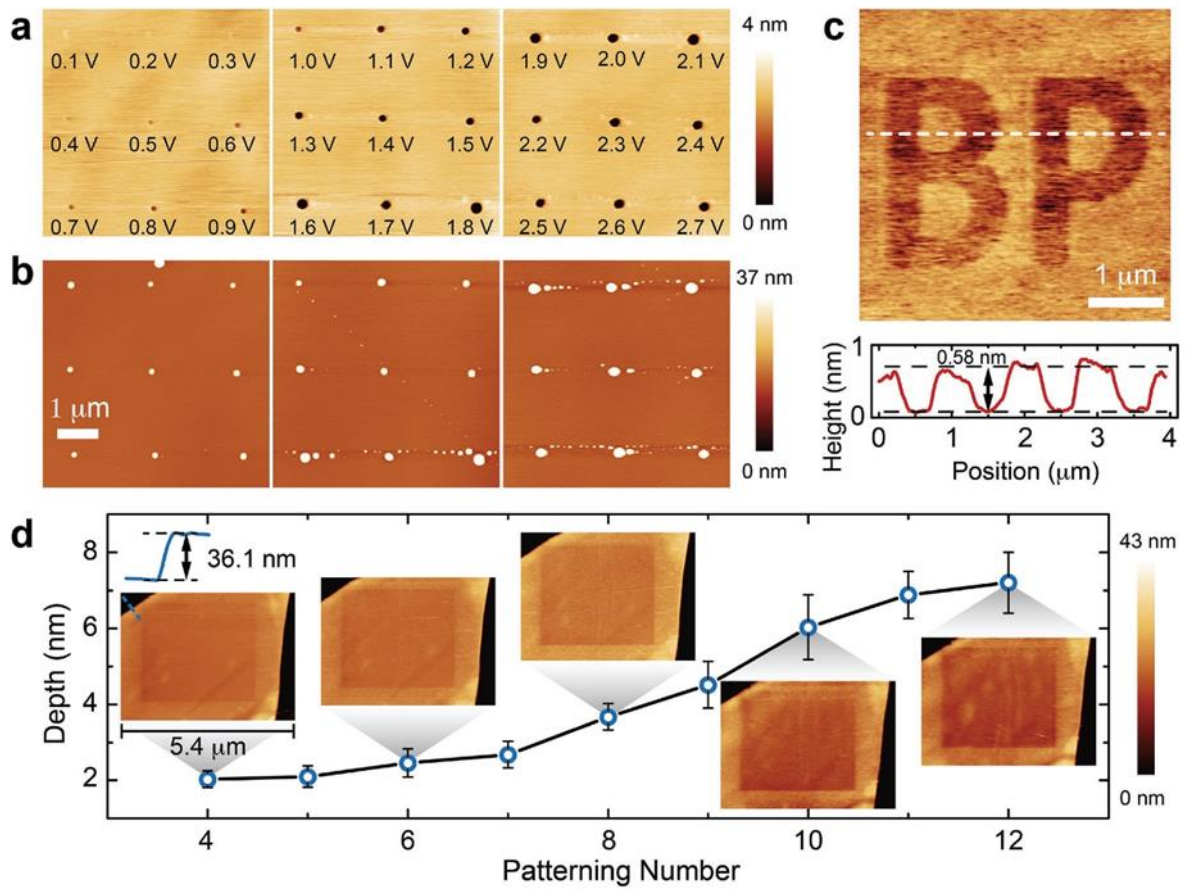
**FIG. B-8.** Distribution des épaisseurs a) et des surfaces b) des feuillets obtenus pour l'exfoliation en phase liquide de BP dans du NMP et du SDS dilué dans l'eau.<sup>232</sup> c) Nombre de couches en fonction de la surface des feuillets obtenus par l'exfoliation en phase liquide dans du CHP.<sup>231</sup>

Enfin, certaines équipes se sont tournées vers l'affinement couche par couche en partant du matériau massif exfolié. Ces gravures ont permis d'obtenir des monocouches. Ces gravures ont été réalisées de différentes manières :

- Par gravure plasma avec de l'AR<sup>+</sup> dans une ICP.<sup>235</sup>
- Par gravure plasma avec de l'O<sub>2</sub> dans une ICP permettant de conserver une couche de passivation de P<sub>x</sub>O<sub>y</sub> pour éviter la dégradation rapide du BP.<sup>236</sup>



- Par un procédé de nano-structuration à l'aide d'un AFM pour affiner les feuillets de BP, cette technique est illustrée sur la FIG. B-9.<sup>237</sup>



**FIG. B-9.** Technique de nano-structuration du BP. a) Images AFM en mode contact d'un champ de cercles nano structurés avec différentes tensions. b) Images AFM en mode oscillant correspondantes. c) Image AFM montrant un motif structuré avec les initiales BP de l'épaisseur d'environ 1 monocouche. d) Représentation de l'épaisseur gravée en fonction du nombre de structurations réalisées.<sup>237</sup>





## Annexe C Autres techniques de caractérisation

- **Pour le MoS<sub>2</sub>**

Tout d'abord, on retrouve la spectrométrie XPS. Cette technique est souvent utilisée dans le cas du MoS<sub>2</sub> pour caractériser les liaisons Mo-S, les liaisons Mo-O ainsi que le rapport Mo/S permettant ainsi d'évaluer la qualité du matériau et l'état d'oxydation du matériau.<sup>162,181,185,210,296,347</sup> Ensuite, on retrouve la microscopie STM, qui est une technique permettant d'obtenir une résolution atomique. Elle permet de rendre compte des défauts ponctuels (vacances de soufre, joints de grain, etc...), de la structure du MoS<sub>2</sub> (pattern de Moiré) mais aussi du niveau de dopage présent dans le MoS<sub>2</sub>.<sup>311,348,349</sup> Cette méthode présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter un substrat conducteur (ou semi-conducteur) ce qui est incompatible des applications électroniques sur lesquelles portent cette étude. Il existe également d'autres méthodes de caractérisation utilisée dans la littérature, parmi lesquelles on peut citer la diffraction d'électrons lents (LEED en anglais *Low Energy Electron Diffraction*) qui permet d'observer la structure cristalline du MoS<sub>2</sub>.<sup>347</sup> On trouve également la microscopie électronique à balayage (SEM en anglais *Scanning Electron Microscopy*) qui permet d'observer le MoS<sub>2</sub>,<sup>152,171,350</sup> ainsi que la spectroscopie Auger (AES en anglais *Auger Electron Spectroscopy*) qui renseigne sur la chimie de surface.<sup>181,351</sup> ces techniques, comme expliqué précédemment peuvent altérer les propriétés du MoS<sub>2</sub>.<sup>183</sup> La microscopie électronique en transmission (TEM en anglais *Transmission Electron Microscopy*) qui permet notamment de visualiser le réseau cristallin du MoS<sub>2</sub>.<sup>162,263,352</sup> et la spectroscopie de perte d'énergie (EELS en anglais *Electron Energy Loss Spectroscopy*) qui permet de connaître la composition atomique du matériau et d'avoir des information sur les bandes de conduction et de valence.<sup>353,354</sup> Néanmoins ces techniques nécessitent une préparation des échantillons compliquée et onéreuse. Il faut soit exfolier le matériau sur une grille TEM soit réaliser une coupe verticale de l'échantillon (lame TEM), qui sont deux techniques incompatibles des applications électroniques.

- **Pour le BP**

De même que pour le MoS<sub>2</sub>, la spectrométrie XPS permet de connaître les liaisons de phosphore, et de quantifier le niveau d'oxydation du matériau.<sup>231,233,234</sup> Cette technique est plutôt utilisée dans les études de synthèse/croissance du BP pour vérifier qu'il ne s'est pas oxydé au cours du procédé de fabrication. La microscopie STM est également utilisée, sa résolution atomique permet notamment de visualiser les lacunes de phosphore dans un feuillet de BP.<sup>355</sup> Cette technique est principalement utilisée lors des essais de croissance de ce matériau,<sup>238,239</sup> même si elle a permis d'identifier un gap de plus de 2 eV dans une monocouche de BP.<sup>217</sup> La principale limite de cette technique, pour notre étude, est qu'elle nécessite l'utilisation d'un substrat conducteur (ou semi-conducteur), ce qui ne permet donc pas de réaliser des applications électroniques. On trouve également l'interférométrie optique par décalage de phase, qui permet notamment d'identifier une monocouche de BP.<sup>215</sup> Il existe aussi le TEM, qui permet notamment de visualiser le réseau cristallin et de connaître l'orientation cristallographique du matériau,<sup>7,218,233</sup> la spectroscopie EELS, qui permet de connaître la composition atomique du matériau et d'avoir des information sur les bandes de conduction et de valence.<sup>223</sup> Comme nous l'avions précédemment d'écrit pour le MoS<sub>2</sub>, ces techniques ne sont pas compatibles de la fabrication de dispositifs électroniques, c'est pourquoi nous avons choisi de ne pas les utiliser.



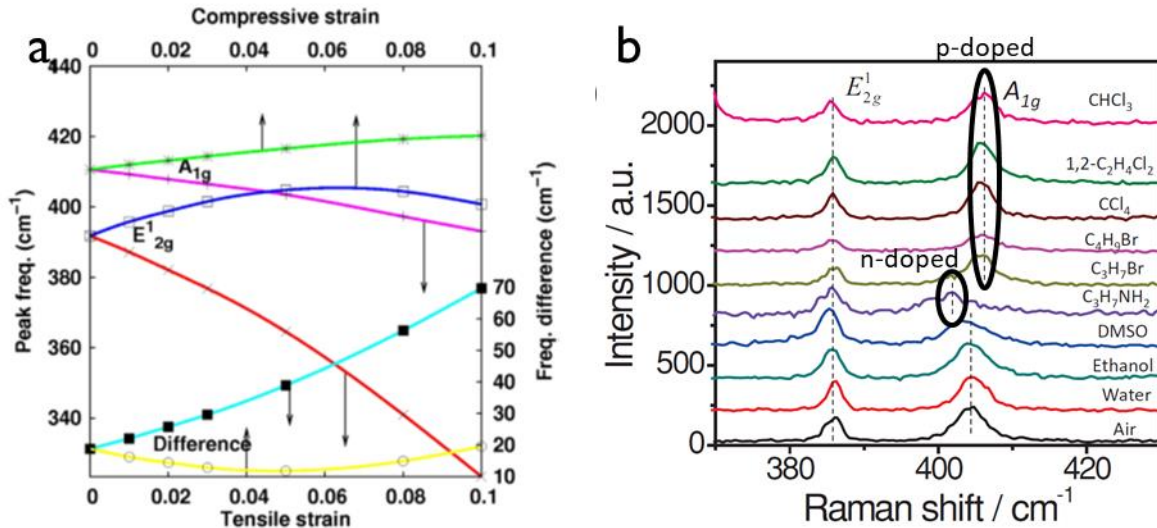
## Annexe D Influence de l'état de contrainte et du dopage sur les techniques de caractérisation usuelles pour les SC 2D d'intérêt

- **Pour le MoS<sub>2</sub>**

- a) En spectroscopie Raman

Outre l'identification du nombre de couches, la spectroscopie Raman est aussi une technique qui permet, de manière indirecte, d'obtenir des informations concernant la contrainte ainsi que le dopage présent au sein d'un feuillet de MoS<sub>2</sub>.<sup>188,200-204</sup> Pour quantifier l'effet d'une contrainte en tension, H. J. Conley *et al.*<sup>202</sup> ont déposé le MoS<sub>2</sub> sur un substrat flexible (SU8/Polycarbonate) puis sont venus avec des pointes appliquer une pression sur les bords de l'échantillon, induisant ainsi une contrainte en tension dans le MoS<sub>2</sub>. Y. Y. Hui *et al.*<sup>203</sup> ont quant à eux déposé le MoS<sub>2</sub> sur un substrat piezzoélectrique et recouvert celui-ci d'un feuillet de graphène. L'application d'une tension entre le substrat et le feuillet de graphène induit une contrainte en compression sur le MoS<sub>2</sub>. Pour observer les effets du dopage, N. Mao *et al.*<sup>201</sup> ont exposé le MoS<sub>2</sub> à différents solvants. Par effet solvatochromique ces solvants induisent différents dopages (n ou p) au MoS<sub>2</sub>.

Les résultats de ces expériences montrent qu'une contrainte en tension appliquée sur le matériau induira une diminution des décalages Raman pour les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  et par opposition, une contrainte en compression augmentera les décalages Raman de ces modes de vibrations comme présenté sur la FIG. D-1.a. Quant au dopage, il affecte principalement le mode de vibration  $A_{1g}$  et très peu le mode  $E_{2g}^1$ .<sup>188</sup> Un dopage de type « n » entrainera une diminution de la fréquence correspondant au mode  $A_{1g}$  (et dans une moindre mesure du mode  $E_{2g}^1$ ), tandis qu'un dopage de type « p » entrainera une augmentation de la fréquence de ces modes. Ces variations sont montrées sur la FIG. D-1.b.

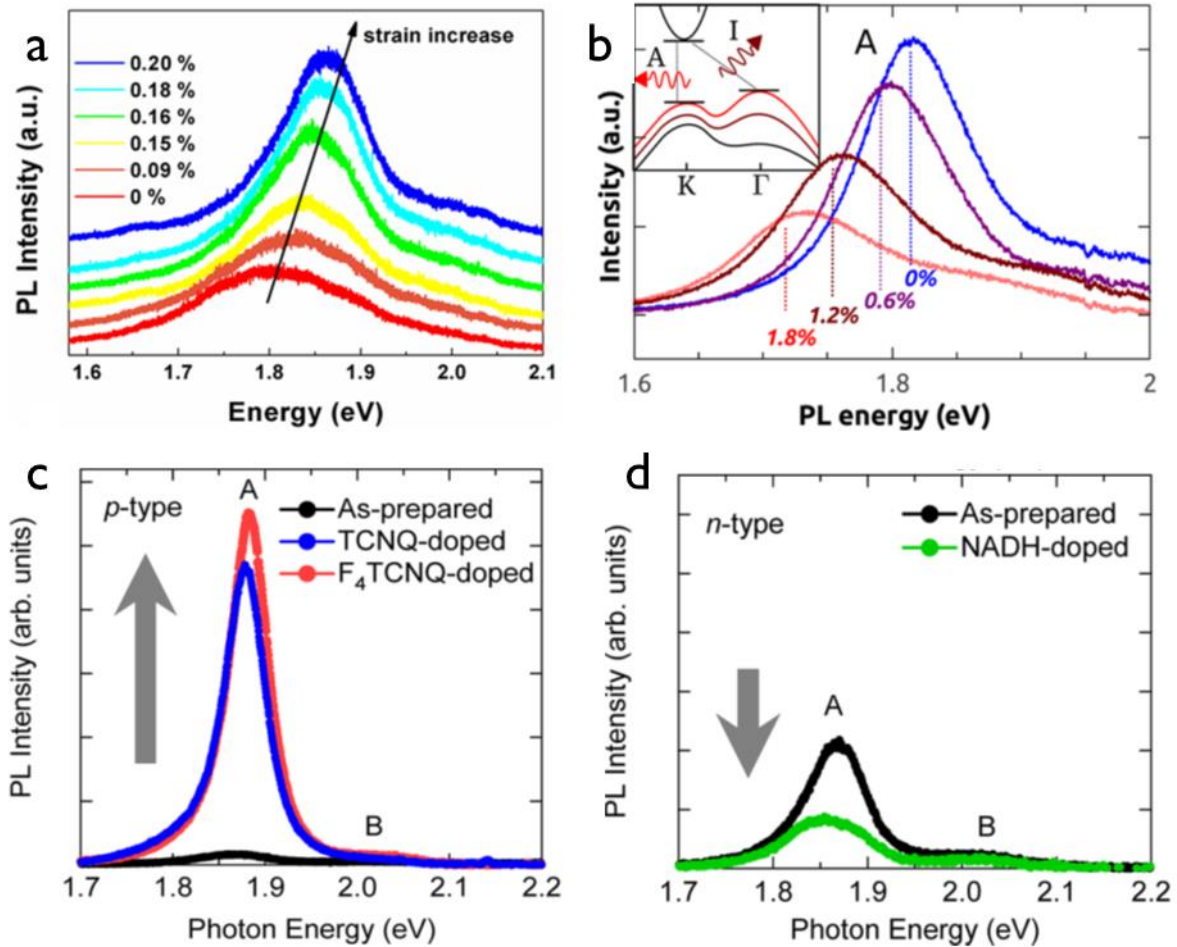


**FIG. D-1.a) Décalages Raman pour les modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  calculés en fonction de la contrainte appliquée.<sup>204</sup> b) Spectres Raman obtenue pour du MoS<sub>2</sub> sous l'effet de différents solvants impliquant un dopage (n ou p).<sup>201</sup>**

#### b) En PL

Comme pour la spectroscopie Raman, la PL est aussi affectée par la contrainte et le dopage présent dans le matériau.<sup>188,200–203,209</sup> Les expérimentations menées pour quantifier ces effets de dopage et contrainte sur la PL du MoS<sub>2</sub> sont expliquées dans la partie concernant la spectroscopie Raman du MoS<sub>2</sub> (partie a)).

L'application d'une contrainte en compression (resp. en tension) augmente (resp. diminue) la taille du gap. Ces variations dans la taille du gap se traduisent sur les spectres PL de la manière suivante, sous l'effet d'une contrainte biaxiale en compression, on constate que l'énergie et l'intensité du signal obtenu en PL augmentent comme présenté sur la FIG. D-2.a. Par analogie, lorsqu'une contrainte biaxiale en tension est appliquée au MoS<sub>2</sub>, l'énergie et l'intensité du signal obtenu diminuent comme illustré sur la FIG. D-2.b. Une contrainte biaxiale en tension pourrait même rendre le gap indirecte dans le cas d'une monocouche.<sup>202</sup> Les effets induits par le dopage sur les spectres joueront aussi sur l'énergie et l'intensité du pic de PL. En effet, un dopage de type n (resp. p) induira une diminution (resp. augmentation) de la taille du gap. Ce qui se traduit sur les spectres de PL par une diminution (resp. augmentation) de l'énergie et de l'intensité du signal obtenue dans le cas d'un dopage de type n (resp. p). Ces modifications induites par la contrainte et le dopage auront aussi des effets sur la largeur à mi-hauteur (FWHM en anglais *Full Width at Half Maximum*) des spectres obtenus en PL,<sup>188,201,203</sup> mais nous ne discuterons pas ces effets dans cette étude.



**FIG. D-2.** a) Spectres PL d'une tricouche de MoS<sub>2</sub> sous l'effet d'une contrainte biaxiale en compression.<sup>203</sup> b) Spectres PL d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> sous l'effet d'une contrainte biaxiale en tension.<sup>202</sup> c) et d) Spectres PL d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> sous l'effet d'un dopage de type p (c) et n (d).<sup>209</sup>

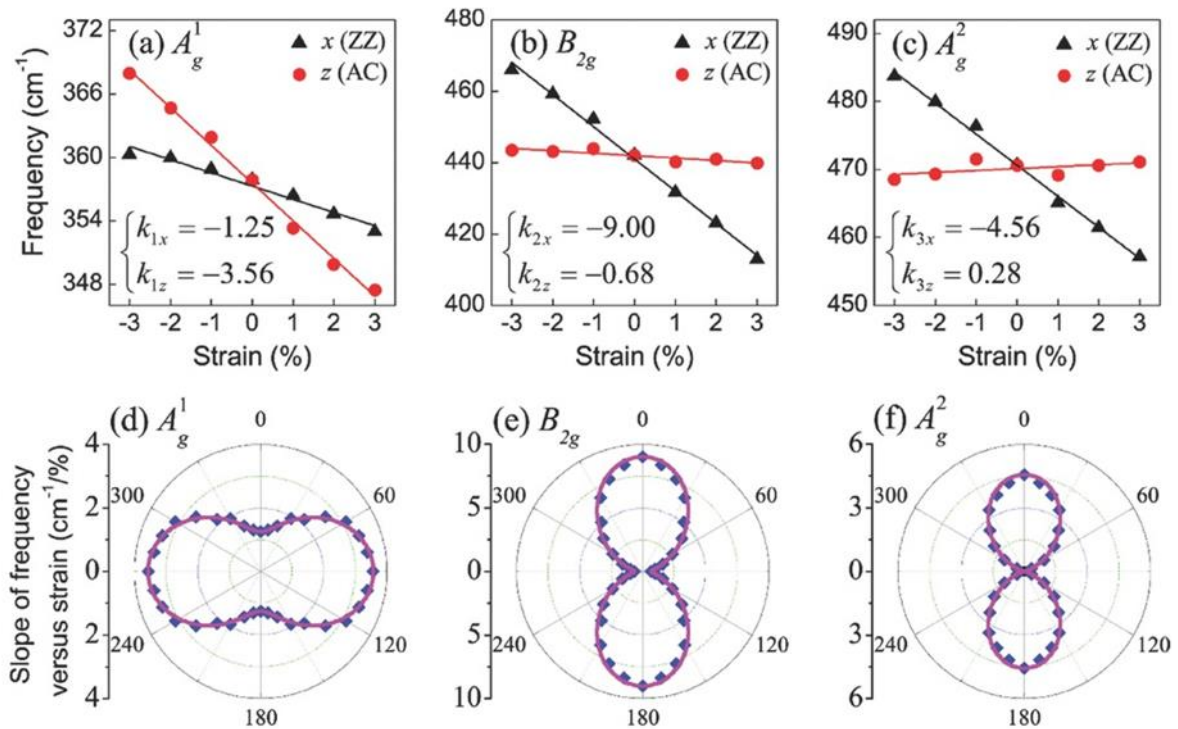
- **Pour le BP**

Les études concernant le BP étant moins avancées que celles portant sur le MoS<sub>2</sub>, on ne retrouve pas d'effet précis, mais plutôt des tendances portant sur différentes épaisseurs pour ce matériau.

a) En spectroscopie Raman

De même que pour le MoS<sub>2</sub>, les modes de vibrations Raman propres au BP seront affectés par la présence de contrainte, de dopage et de défauts présents dans le matériau. L'anisotropie du BP présente une inconnue supplémentaire dans le cas d'une contrainte uniaxiale. En effet, selon l'angle selon lequel cette contrainte est appliquée, les variations dans les décalages Raman observés pour le BP seront différentes comme le montre la FIG. D-3.a-c sur laquelle on peut voir qu'avec une contrainte appliquée sur le BP, les fréquences varient différemment si la contrainte est selon l'axe armchair ou zigzag. Ainsi, S. Zhang *et al.*<sup>248</sup> ont pu extraire des taux de variation pour les différents modes en fonction de l'angle selon lequel est appliquée la contrainte uniaxiale. Pour cela, ils ont exfolié des feuillets de BP sur des substrats flexibles sur lequel ils ont appliqué une contrainte uniaxiale (en tension et en compression) selon différents angles. Ces mesures sont accompagnées d'un modèle théorique permettant de définir une tendance précise. Comme l'illustre la FIG. D-3.d-f, le taux de variation pour ces différents modes de

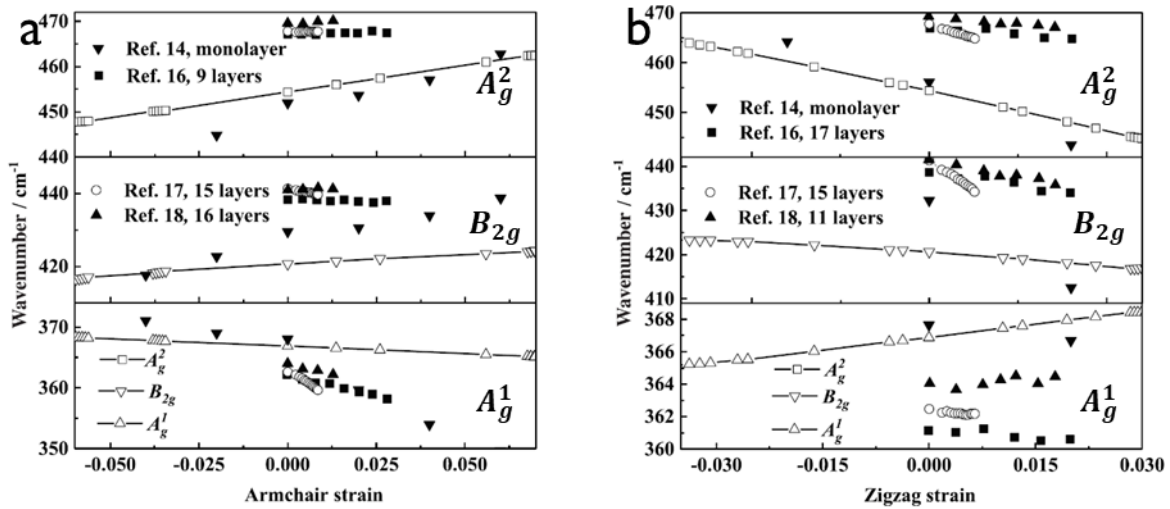
vibration sera différent selon l'angle selon lequel la contrainte est appliquée. Néanmoins, une telle méthode expérimentale n'est pas totalement précise car la contrainte est appliquée au substrat, et on ne considère pas forcément comment elle est transférée au BP.



**FIG. D-3. Variation du décalage Raman pour les modes du BP sous l'effet d'une contrainte uniaxiale. a-c) Décalage Raman en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée selon l'axe cristallographique armchair (AC) et zigzag (ZZ) pour les modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ . Les coefficients  $k_x$  et  $k_z$  (exprimés en cm<sup>-1</sup>/% de contrainte) correspondent aux taux de variation de ces modes en fonction de la contrainte appliquée. d-f) Variation des taux de variation pour les modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  en fonction de l'angle selon lequel est appliquée la contrainte uniaxiale.<sup>248</sup>**

Une revue plus récente, considérant plusieurs sources permet d'y voir plus claire concernant l'influence d'une contrainte uniaxiale appliquée à un feuillet de BP.<sup>249</sup> Néanmoins, ces variations dépendent tout de même de l'épaisseur du feuillet de BP étudié. Ainsi, une contrainte en compression (resp. tension) selon l'axe cristallographique armchair entrainera une augmentation (resp. diminution) des décalages Raman pour les modes  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  et une diminution (resp. augmentation) pour le décalage Raman du mode  $A_g^1$ . Une contrainte en compression (resp. tension) selon l'axe cristallographique zigzag quant à elle aura l'effet inverse, avec des taux de variation pour chacun des modes différents. Ces variations sont illustrées sur la FIG. D-4, sur laquelle figure différents travaux (expérimentaux et théoriques) réalisés sur différentes épaisseurs de BP.





**FIG. D-4. Variation des décalages Raman pour les modes de vibration Raman caractéristiques du BP en fonction de la contrainte appliquée a) selon l'axe cristallographique armchair et b) selon l'axe cristallographique zigzag.**<sup>249</sup>

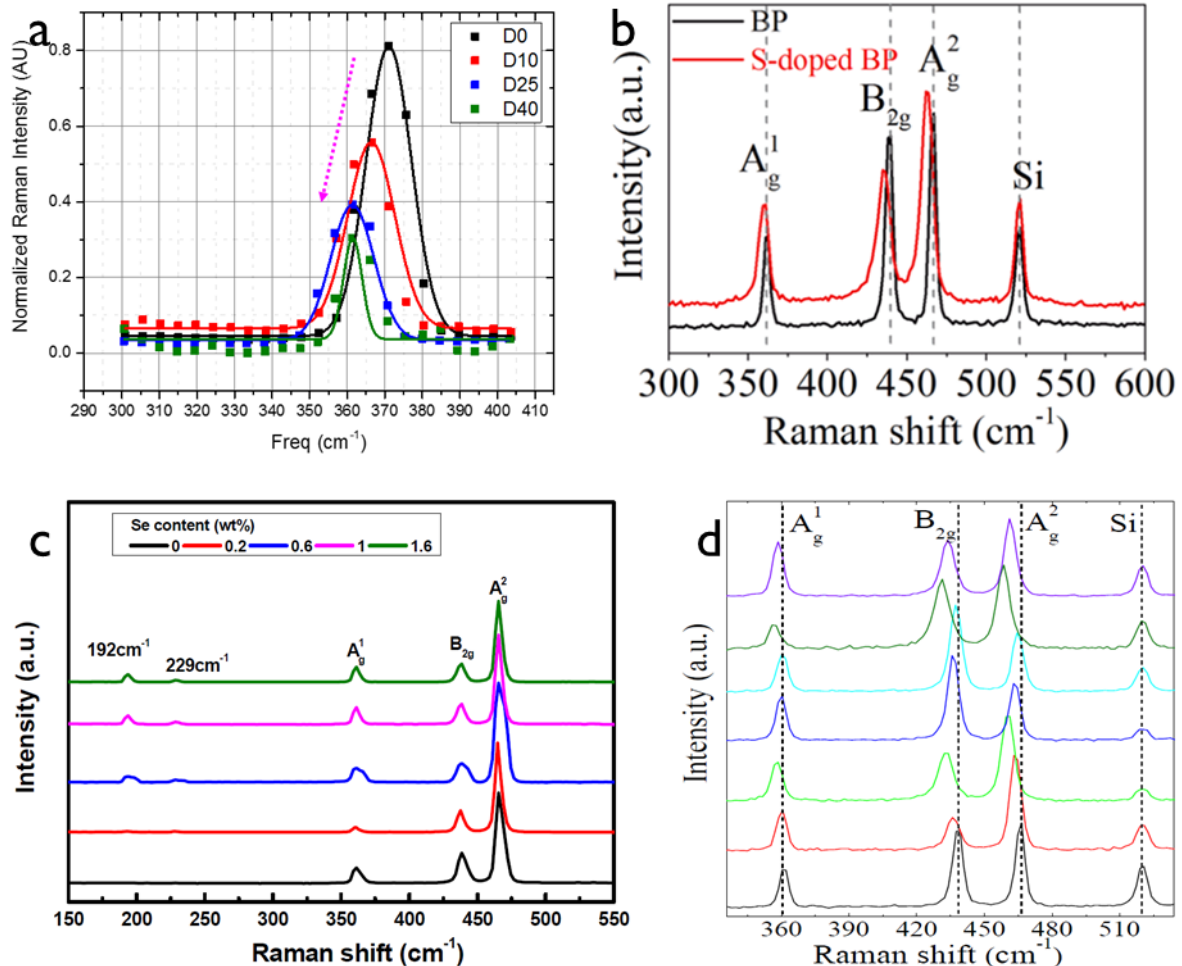
Concernant les effets du dopage sur la spectroscopie Raman pour le BP, les effets ne sont pas non plus clairement déterminés, encore moins de façon quantitative. On trouve tout de même de la spectroscopie Raman sur du BP dopé avec du carbone (ce qui correspond à un dopage de type p) ou encore avec du soufre (S), du sélénium (Se) ou du tellure (Te) (ce qui correspond à un dopage de type n). Cependant, il faut prendre en compte que dans ces cas de dopage, on ne regarde plus du BP mais de nouveaux matériaux issus du BP.

Pour obtenir du BP dopé au carbone, W. Chong Tan *et al.*<sup>250</sup> ont tout d'abord exfolié du BP sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> classique. Ils ont ensuite directement dopé le BP obtenu avec de l'hydrocarbure dans un bâti d'ALD, plus on fait de cycles, plus la quantité de dopant (c'est-à-dire le carbone) augmente. Le matériau obtenu est donc différent du BP initial, il est nommé carbure de phosphore noir (BPC, en anglais *Black Phosphorus Carbide*). Ainsi, ils ont remarqué que plus la quantité de carbone sera importante dans le matériau, plus le décalage Raman ainsi que l'intensité pour le mode  $A_g^1$  diminueront comme le montre la FIG. D-5.a. Ces diminutions ne sont cependant pas affectées à un effet de dopage mais à une diminution du nombre de couches de BP, au dépend de BPC. De plus, deux nouveaux modes de vibration attribués au BPC apparaîtront vers 677 cm<sup>-1</sup> et 762 cm<sup>-1</sup>. L'effet de ce dopage sur les modes  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  n'a pas été regardé dans cette étude, cependant on peut supposer qu'ils subiront les mêmes variations que le mode  $A_g^1$  si cette variation est réellement due à la diminution du nombre de couches.

Pour obtenir du BP dopé avec des chalcogènes (S, Se et Te), la méthode est différente. Le dopage intervient directement lors de la croissance du cristal massif, avec une concentration contrôlée de dopant dans les précurseurs. Ainsi, le BP dopé au S est obtenu par la croissance de BP à partir de RP et de S (1% en poids),<sup>251</sup> le BP dopé au Se est obtenu par la croissance de BP à partir de RP et de Se (0-1,6% en poids)<sup>252</sup> et le BP dopé au Te est obtenu par la croissance de BP à partir de Te (0,1% atomique).<sup>253</sup> Des spectres Raman ont ensuite été réalisés sur ces différents BP dopés obtenus (FIG. D-5.b-d). Dans le cas du Dopage au S, on observe une diminution des décalages Raman pour les 3 modes propres au BP, c'est aussi le cas pour le dopage au Te. Dans le cas du dopage au Te, il a été remarqué que la diminution du décalage Raman pour le mode  $A_g^1$  est plus faible que celle pour le mode  $A_g^2$ , réduisant ainsi l'écart entre



ces 2 modes lorsque le dopage au Te est induit dans le BP. Enfin, pour le BP dopé au Se, aucune variation significative n'a été observée sur les 3 modes propres au BP, mais deux nouveaux modes font leur apparition à  $192\text{ cm}^{-1}$  et  $229\text{ cm}^{-1}$ . Plus la quantité de dopant augmente, plus les intensités de ces modes augmentent, ils sont attribués à une phase P-Se et non au mode du Se ( $243\text{ cm}^{-1}$ ). Néanmoins, de même que pour le BPC, les variations observées sur les modes de vibration propres au BP sont attribuées à la diminution de l'épaisseur induite par le dopage et au changement d'espace entre les couches.



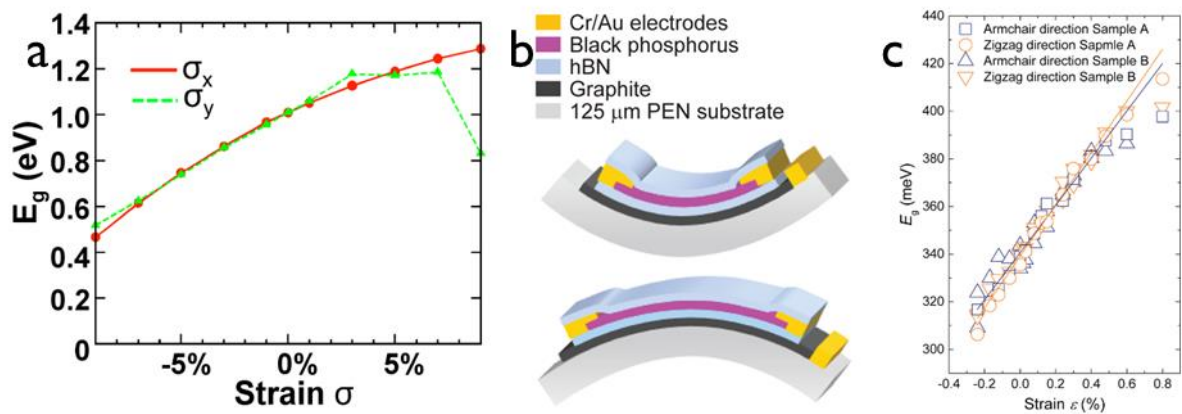
**FIG. D-5.** a) Spectres Raman pour le mode  $A_g^1$  en fonction du nombre de cycles de dopage avec de l'hydrocarbure, D0 correspondant à 0 cycles, D10 à 10 cycles etc...<sup>250</sup> b) Spectres Raman du BP et du BP dopé S.<sup>251</sup> c) Spectres Raman du BP dope Se avec différentes concentrations (en poids) pour le Se.<sup>252</sup> d) Spectres Raman typiques pour du BP (en noir) et du BP dopé Te (en couleur).<sup>253</sup>

b) En PL

Par le biais de la modélisation, H. Liu *et al.*<sup>98</sup> ont prédit qu'une contrainte en compression (resp. en tension) entraînera une augmentation (resp. diminution) de la taille du gap, les résultats obtenus par cette équipe sont présentés sur la FIG. D-6.a. La modélisation a tendance à sous-estimer la taille du gap, par exemple dans ce cas précis, le gap pour une monocouche est calculée à environ 1,0 eV, cependant, les tendances extraites dans cette modélisation restent intéressantes. Il est important de noter qu'ils prédisent qu'avec une contrainte en compression suffisamment élevée ( $\geq 5\%$ ), la nature du gap du BP

devrait passer de directe à indirecte. De plus, l'angle cristallographique (armchair, zigzag) selon lequel est appliquée une contrainte uniaxiale influence de la même manière le BP.

Z. Zhang *et al.*<sup>257</sup> ont ainsi mené l'expérience sur des feuillets de BP relativement épais (~20 nm). La configuration utilisée dans cette expérimentation est présentée sur la FIG. D-6.b et est comme suit, le BP est encapsulé dans du h-BN, déposé sur une couche de graphite faisant office de grille en face arrière (pour une caractérisation de type transistor), le tout déposé sur un substrat de polynaphtalate d'éthylène (PEN) flexible. En pliant le substrat flexible, ils ont donc appliqué une contrainte uniaxiale sur le BP, pour ainsi en déterminer les effets, notamment sur le gap. Les mesures indirectes permettant d'obtenir des informations sur le gap, réalisés dans cette expérimentation sont des mesures d'absorption et non de PL, cependant, ce qui nous intéresse est l'effet de la contrainte sur le gap du BP. Ainsi, pour cette épaisseur de BP, que la contrainte soit appliquée selon l'axe cristallographique zigzag ou armchair, l'effet semble être le même. Une contrainte en compression (resp. en tension), augmente (resp. diminue) la taille du gap comme le prédisait la modélisation.



**FIG. D-6.a) Résultats obtenus par le biais de la modélisation présentant l'évolution de la taille du gap du BP en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée à celui-ci.<sup>98</sup> b) Schéma présentant la configuration de l'expérience menée avec le BP encapsulé dans du hBN, déposé sur un feuillet de graphite, sur un substrat PEN. c) Evolution de la taille du gap en fonction de la contrainte appliquée au BP.<sup>257</sup>**

Concernant le dopage, dans une configuration de type transistor, comme le montre la FIG. D-7.a, il a été observé que si on applique une tension (positive ou négative) entre une grille et le BP, cela entraîne une diminution de la taille du gap.<sup>256</sup> Ainsi, que le BP soit dopé p ou dopé n, plus le dopage sera important, plus la taille du gap diminuera. De plus, ils ont remarqué par le biais de la modélisation que plus le BP était épais, plus les variations de la taille du gap apparaissent rapidement comme l'illustre la FIG. D-7.b.

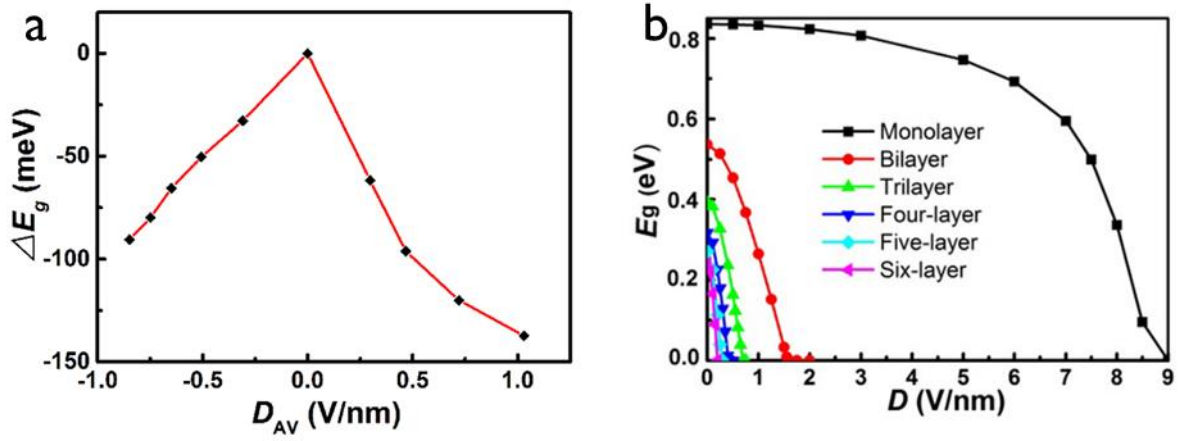


FIG. D-7.a) Variation relative de la taille du gap pour quelques couches de BP en fonction du champ électrique appliqué par le biais d'une grille dans un dispositif de type transistor. b) Modélisation de l'évolution de la taille du gap pour 1 à 6 monocouches de BP en fonction du champ électrique appliqué par le biais d'une grille dans un dispositif de type transistor.<sup>256</sup>

## Annexe E Les figures de mérite

Pour cette étude, nous allons regarder différentes figures de mérite (FOM) qui nous permettront d'évaluer le potentiel de ces différents matériaux pour les applications RF. Ces FOM sont principalement des caractéristiques électriques utilisées pour les matériaux semi-conducteurs. Tout d'abord, nous regardons les caractéristiques des matériaux dans un régime continu (DC) puis par la suite, nous regardons les caractéristiques de ces matériaux dans un régime radiofréquence (RF). Nous avons choisi de nous concentrer sur les caractéristiques DC suivantes :

- La **résistance par carré du matériau ( $R_{sq}$ )** qui est un paramètre électrique intrinsèque au matériau et qui correspond à sa résistance pour un carré de matériau (en surface).
- La **résistance de contact ( $R_c$ )** qui relate de la qualité des contacts. Plus sa valeur sera faible, moins ce paramètre limitera le transport dans le matériau 2D.
- La **résistance totale du canal ( $R_T$ )** qui correspond à la résistance du matériau en série avec les résistances de contact dans un dispositif.
- La **longueur de transfert ( $L_T$ )** qui est la longueur moyenne sur laquelle les porteurs de charge traversent le semi-conducteur en dessous du contact. En d'autres termes, c'est la longueur sur laquelle le courant passe du contact métallique au matériau actif et inversement
- Le **rapport ON/OFF ( $I_{ON}/I_{OFF}$ )** qui correspond à l'intensité du courant dans l'état passant par rapport à l'intensité du courant à l'état bloquant. Idéalement, on souhaite que le courant à l'état OFF nommé courant de fuite, soit le plus faible possible, et que le rapport entre le courant à l'état ON et le courant à l'état OFF soit dans la gamme  $10^4 - 5 \times 10^7$  selon le besoin pour les applications (faible puissance ou hautes performances).<sup>19,95</sup>
- La **transconductance ( $g_m$ )** qui est la variation du courant en sortie du dispositif en fonction de la variation de la tension appliquée via la grille.
- La **tension de seuil ( $V_T$ )** qui correspond à la tension, appliquée via la grille, à partir de laquelle le matériau devient passant (état ON).
- La **pente infra-seuil (Subthreshold swing – SS)** qui correspond à un comportement exponentiel du courant en fonction de la tension de grille qui lui est appliquée. En d'autres termes, elle correspond à un changement de la tension de grille à appliquer pour créer une augmentation d'une décade pour le courant en sortie du dispositif. C'est donc ce qui caractérise la vitesse de transition entre l'état OFF et l'état ON pour un dispositif à base de semi-conducteur. Plus cette valeur est faible, plus la transition de l'état OFF vers l'état ON se fera rapidement.
- La **mobilité à effet de champ ( $\mu_{FE}$ )** qui correspond à la vitesse des électrons en fonction du champ électrique appliqué entre la grille et le matériau.
- La **mobilité de Hall ( $\mu_{Hall}$ )** qui comme la mobilité à effet de champ correspond à la vitesse des électrons en fonction du champ appliqué entre la grille et le matériau. Cette mobilité se différencie de la mobilité à effet de champ car elle fait abstraction des résistances de contact par son design et de sa mesure.

- 
- La **densité de porteurs ( $n$ )** qui correspond à la quantité d'électrons (ou de trous) qui participent au transport du courant électrique, selon la façon dont cette densité est mesurée, elle aura l'appellation  $n_{FE}$  pour une mesure réalisée sous effet de champs et  $n_{Hall}$  pour une mesure d'effet Hall.

Les caractéristiques que nous avons identifiées dans le domaine RF et qui nous souhaitons extraire sont les suivantes :

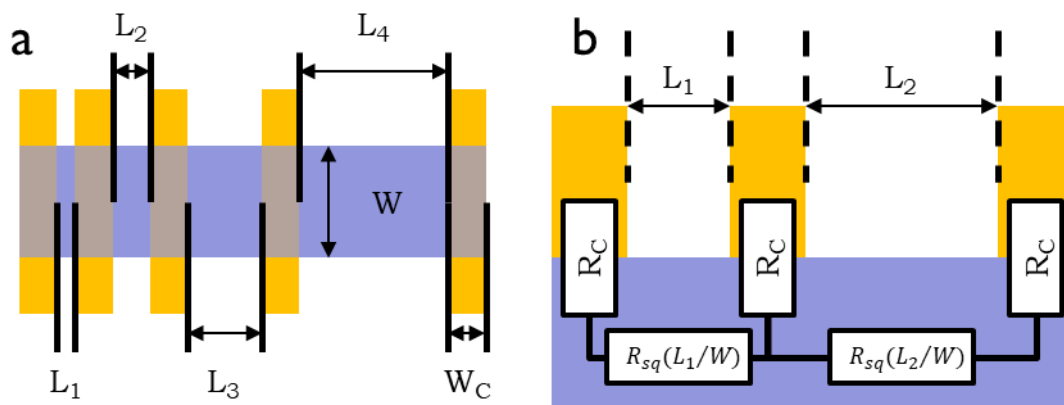
- Les **paramètres S ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  et  $S_{22}$ )** permettant de quantifier la quantité de signal transmis, réfléchi et absorbé via le matériau par le dispositif.
- La **fréquence de coupure ( $f_T$ )** qui est la fréquence limite de fonctionnement utile du dispositif, c'est-à-dire la fréquence à laquelle le gain en courant est nul.
- La **fréquence maximum d'oscillation ( $f_{max}$ )**, c'est la fréquence pour laquelle le gain en puissance devient nul.

## Annexe F Description des structures de tests (designs, dispositifs, structures)

Dans le cadre du développement d'applications hyperfréquences, il est important d'avoir une vue d'ensemble sur les caractéristiques électriques de ces matériaux et des dispositifs issus de ceux-ci, dans un premier dans un régime continu (DC, en anglais *Direct Current*). Dans l'optique de la réalisation de dispositifs, nous avons identifié plusieurs structures de tests dit PCM (en anglais *Process Control Monitor*) permettant d'extraire différentes FOM. Concernant l'étude des matériaux 2D ayant un degré de maturité moindre, il est préférable de travailler sur un matériau exfolié, ayant des propriétés idéales en comparaison avec un matériau de croissance qui pourraient être affecté par le procédé de synthèse. L'exfoliation étant relativement hasardeuse en termes de taille, de position et de quantité, le nombre de dispositifs réalisé par échantillon est relativement faible. Il est donc nécessaire de bien choisir le(s) PCM adéquat(s) pour extraire un maximum de caractéristiques avec un minimum de designs différents. Nous avons ainsi identifié 5 PCM permettant une caractérisation relativement complète des matériaux 2D.

- **PCM 1 : TLM**

La mesure par la méthode TLM (en anglais *Transfer Length Method*) présentée sur la FIG. F-1, est une mesure classique utilisé pour la caractérisation des matériaux en couche minces. Elle permet, à la suite d'une série de mesure électriques, d'extraire la résistivité du matériau étudié, la résistance de contact ainsi que la longueur de transfert.



**FIG. F-1.a) Schéma présentant un exemple de TLM vu du dessus. b) Schéma vu en coupe pour le montage TLM avec trois contacts, un schéma électronique équivalent est représenté sur ce schéma.**

Le principe utilisé pour réaliser une mesure TLM est relativement simple. Quand on réalise une mesure entre 2 contacts, la résistance totale obtenue est de la forme suivante :

$$R_T = 2 * R_{metal} + 2 * R_C + R_{mat} \quad (F. 1)$$

Avec  $R_T$  la résistance totale pour une mesure entre deux pistes métalliques,  $R_{metal}$  la résistance de la piste métallique,  $R_C$  la résistance de contact à proprement parler, c'est-à-dire à l'interface métal/semi-conducteur et  $R_{mat}$  la résistance du matériau étudié. La résistance d'un seul contact correspondra donc à  $R_{metal} + R_C$ , or la résistance de la piste métallique étant très faible comparée aux résistances du

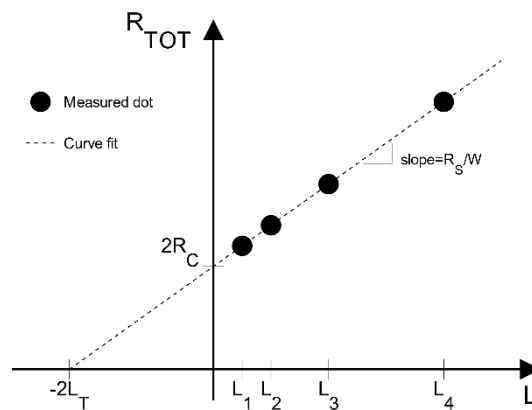
matériau étudié et de l'interface métal/semi-conducteur, elle peut être négligée. La résistance du matériau quant à elle dépend de ses dimensions, on aura ainsi :

$$R_{mat} = R_{sq} * \frac{L}{W} \quad (F.2)$$

Avec  $R_{\square}$  la résistance par carré du matériau étudié (en  $\Omega/\square$ ),  $L$  la longueur séparant les deux électrodes et  $W$  la largeur du canal, ces dimensions géométriques sont représentées sur les FIG. F-1.a et b. On obtient ainsi la formule suivante pour la résistance totale représentée sur le schéma électronique équivalent de la FIG. F-1.b :

$$R_T = 2 * R_C + R_{sq} * \frac{L}{W} \quad (F.3)$$

En faisant ainsi varier la longueur qui sépare les deux électrodes, tout en gardant les autres paramètres identiques, il est possible de tracer la résistance totale en fonction de la longueur entre deux électrodes comme présenté sur la FIG. F-2. On obtient ainsi une droite, dont le coefficient directeur est  $R_{\square}/W$ . La largeur du canal ( $W$ ) est un paramètre défini au préalable lors du dessin du dispositif, on connaît ainsi la résistance par carré du matériau. De plus, si on tend vers la limite de 0 pour la longueur du canal, la résistance totale correspondra uniquement aux deux résistances de contact en série, l'ordonnée à l'origine pour cette droite correspondra à  $2R_C$ .



**FIG. F-2. Graphique présentant la mesure extraite d'une TLM, résistance totale mesurée sur différentes longueurs en fonction de la longueur séparant deux électrodes.**

Il faut garder à l'esprit que la résistance de contact ainsi obtenue dépend de la géométrie du contact. Ce qu'il est intéressant de comparer quand on compare plusieurs procédés de fabrication est la résistivité du contact ( $\rho_C$ ), qui prend en compte sa géométrie et permet ainsi de réaliser une comparaison correcte. Pour cela, il faut ramener la résistance de contact à la surface « efficace » de celui-ci. La largeur du contact est déjà connue, c'est la longueur sur laquelle le transfert des porteurs de charges a lieu qui reste à déterminer. Cette longueur s'appelle longueur de transfert ( $L_T$ ) et est définie par la formule suivante :<sup>356</sup>

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_{sq}}} \quad (F.4)$$

La surface efficace du contact est donc  $L_T * W$ , on obtient ainsi :



$$R_C = \frac{\rho_C}{L_T W} = \frac{R_{sq} L_T}{W} \quad (F.5)$$

Ainsi, si on reprend la formule de la résistance totale, on obtient :

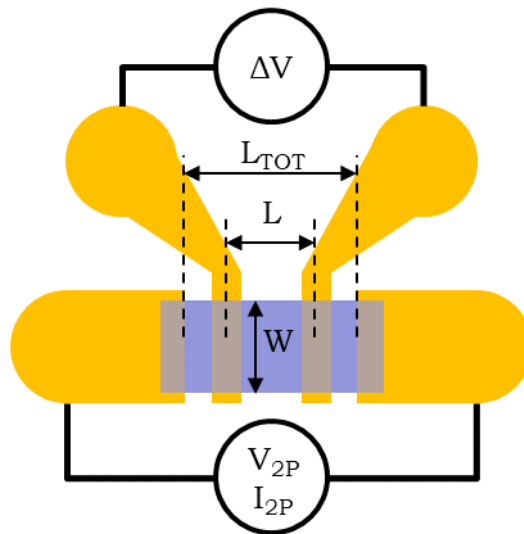
$$R_T = \frac{R_{sq}}{W} (L + 2L_T) \quad (F.6)$$

En extrapolant la courbe obtenue sur la FIG. F-2, pour  $L = -2L_T$  on aura ainsi  $R_T = 0$ . La droite correspondant au fit pour  $R_T$  en fonction de la longueur entre deux électrodes coupera donc l'axe des abscisses en  $-2L_T$ .

Ainsi, cette mesure est riche d'informations pour caractériser un contact métal/semi-conducteur, et il est important de noter que plus on réalise de contacts, plus les résultats obtenus seront précis. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite de relativement grandes surfaces de matériau permettant ainsi de multiplier les contacts et de rendre la mesure la plus précise possible.

- **PCM 2 : Dispositif pour mesure 4 pointes**

La mesure 4 pointes présentée sur la FIG. F-3, est une mesure permettant d'évaluer les résistivités des couches minces tout en s'affranchissant des résistances de contact. Par le calcul, il est ainsi possible d'extraire les résistances de contact en complément de la résistance par carré du matériau. Cependant, il faut noter que dans une configuration classique, la mesure 4 pointes est une mesure invasive.

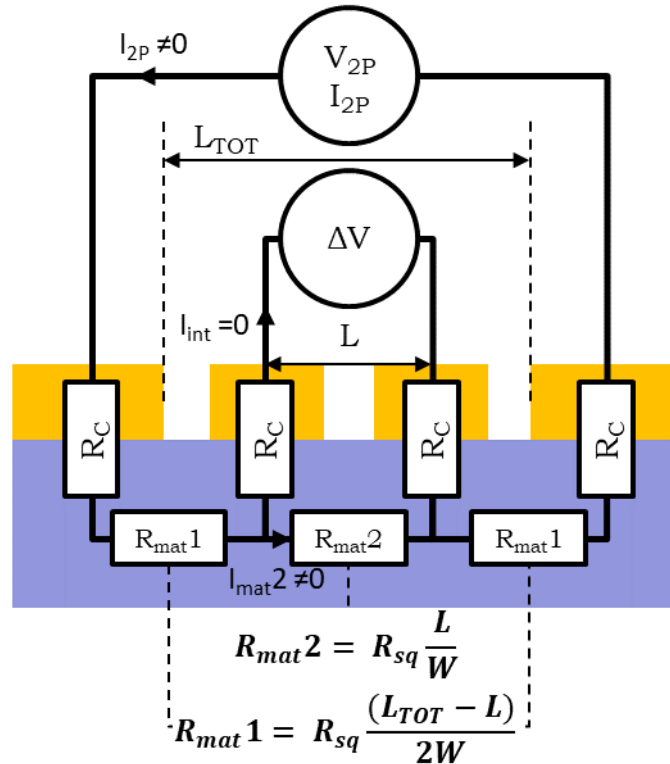


**FIG. F-3. Schéma présentant une mesure 4 pointes.**

Cette mesure découle d'une mesure de transfert simple réalisée en 2 pointes. Si on prend le schéma présenté sur la FIG. F-3, on applique une tension  $V_{2P}$  et on mesure l'intensité du courant  $I_{2P}$  entre deux électrodes présentes aux extrémités du dispositif. En utilisant la loi d'Ohm, on peut ainsi connaître la résistance totale d'un tel dispositif de manière très succincte :

$$R_T = \frac{V_{2P}}{I_{2P}} = 2 * R_C + R_{mat} \quad (F.7)$$

Si on ajoute maintenant deux contacts intermédiaires comme le montre la FIG. F-3, il est possible d'extraire la résistance par carré du matériau. Cela est plus claire avec un schéma électronique équivalent, celui-ci est présenté sur la FIG. F-4. Pour plus de clarté, la résistance du matériau est séparée en 3 résistances, 2 résistances nommées  $R_{mat1}$  qui correspondent à la résistance entre un contact initial et un contact intermédiaire, et une résistance nommée  $R_{mat2}$  qui correspond à la résistance entre les deux contacts intermédiaires.



**FIG. F-4. Schéma électronique simplifié équivalent pour la mesure 4 pointes. La résistance du matériau est séparée en 3,  $R_{mat1}$  (x2) et  $R_{mat2}$ , représentés ainsi pour prendre en compte les différentes dimensions représentées par  $L_{TOT}$  et  $L$ .**

On a ainsi la relation suivante permettant de dissocier la résistance du matériau en trois parties comme présenté sur la FIG. F-4 :

$$R_{mat} = 2 * R_{mat1} + R_{mat2} \quad (F.8)$$

$$R_{mat1} = R_{sq} * \frac{L_{TOT} - L}{W} \quad (F.9)$$

$$R_{mat2} = R_{sq} * \frac{L}{W} \quad (F.10)$$

Grâce aux lois de Kirchhoff, on a tout d'abord par la loi des nœuds la relation suivante :

$$I_{2P} = I_{int} + I_{mat2} \quad (F.11)$$

Lors de la mesure, on impose une intensité nulle au niveau de la mesure de  $\Delta V$ . Ainsi, l'intensité passant par les contacts intermédiaires ( $I_{int}$ ) étant nulle (imposée par la mesure),  $I_{2P} = I_{mat2}$ . Dans la maille intermédiaire, on a donc la relation suivante :

$$\Delta V = I_{2P} * R_{mat}L \quad (F. 12)$$

L'intensité nulle passant par les contacts intermédiaires rend ainsi les différences de potentiels aux bornes des  $R_C$  nulles. Ceci nous permet donc de négliger les résistances de contact intermédiaires. Connaissant la géométrie du dispositif ainsi que les valeurs de  $I_{2P}$  et  $\Delta V$ , cette mesure permet donc d'extraire la résistance par carré du matériau par la formule suivante :

$$R_{sq} = \frac{\Delta V}{I_{2P}} * \frac{W}{L} \quad (F. 13)$$

On peut aller plus loin avec ce même dispositif, en effet, maintenant qu'on connaît la résistance par carré du matériau, si on reprend la formule de la résistance totale du dispositif on obtient ainsi :

$$2 * R_C = \frac{V_{2P}}{I_{2P}} - R_{sq} * \frac{L_{TOT}}{W} \quad (F. 14)$$

Il est donc possible, grâce à cette méthode de connaître la valeur de la résistance par carré du matériau, ainsi que les résistances de contact. Néanmoins, il faut noter que cette mesure est invasive, par conséquent, les schémas électroniques équivalents sont plus complexes et les résultats obtenus peuvent être sous-estimés, ou surestimés...

La mesure 4-pointes dans sa configuration classique est une mesure invasive qui aura tendance à surestimer ou sous-estimer les résistances de contact. La FIG. F-5 présente le schéma équivalent pour la résistance totale, la formule est nettement plus complexe si on prend en compte tous les paramètres, la résistance totale dans cette configuration devient ainsi :

$$R_T = 2R_C + R_{sq} * \frac{L_{TOT} - 2W_C}{W} + 2 * \frac{2R_C R_{sq} \frac{W_C}{W}}{2R_C + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \quad (F. 15)$$

C'est donc la maille correspondant à  $R_{mat}B$  sur la FIG. F-5 qui complexifie le calcul, avec le terme correspondant aux deux résistances de contact intermédiaires en parallèle avec la résistance du matériau sous le contact dénotée  $R_{mat}B$  qu'il faut prendre en compte :

$$\frac{2R_C R_{sq} \frac{W_C}{W}}{2R_C + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \quad (F. 16)$$

Dans le cas où la résistance de contact  $R_C$  est très grande par rapport à la résistance du matériau, on est dans la configuration où l'approximation précédente fonctionne car on a :

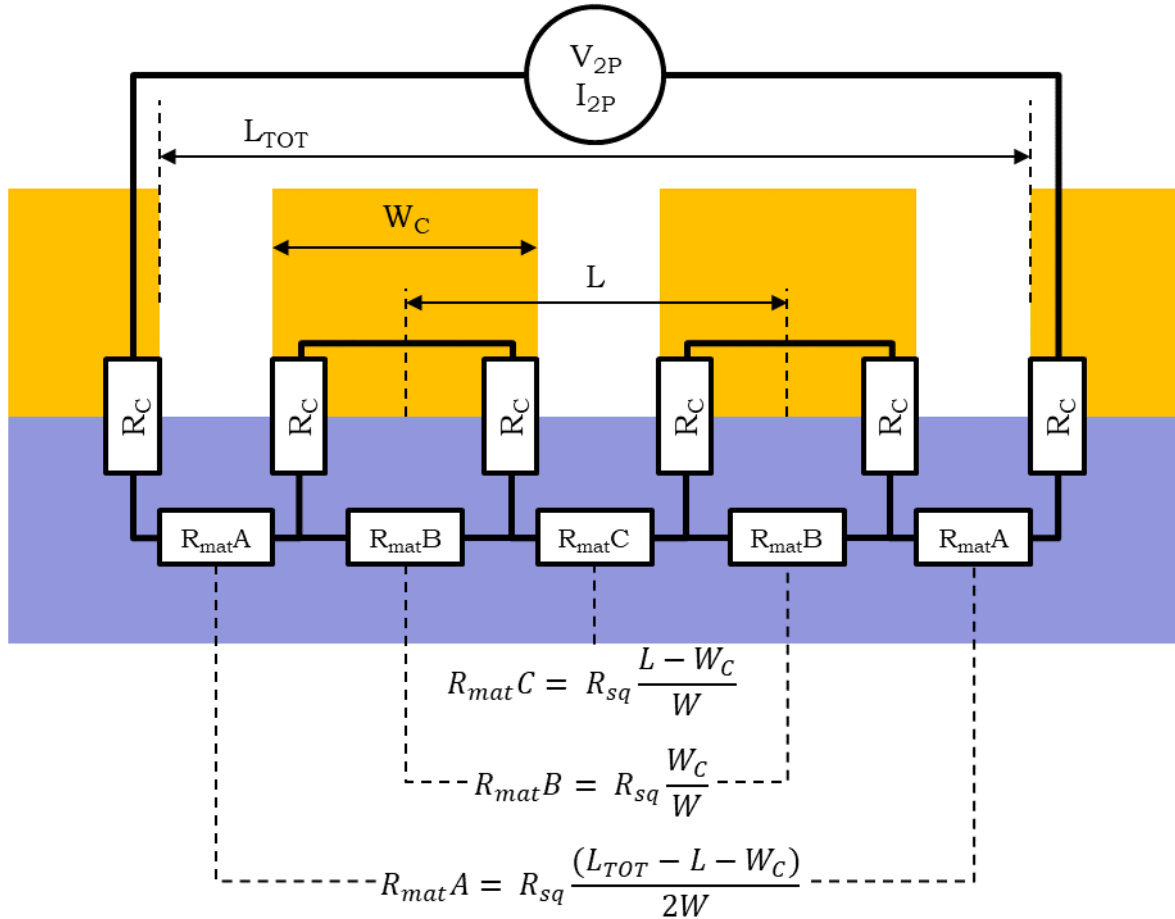
$$2R_C \gg R_{sq} \frac{W_C}{W} \implies \frac{2R_C R_{sq} \frac{W_C}{W}}{2R_C + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \approx R_{sq} \frac{W_C}{W} \quad (F. 17)$$

Dans le cas inverse, où la résistance de contact est négligeable par rapport à la résistance du matériau, l'approximation change et on aura :

$$2R_C \ll R_{sq} \frac{W_C}{W} \implies \frac{2R_C R_{sq} \frac{W_C}{W}}{2R_C + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \approx 2R_C \quad (F. 18)$$

$$R_T = 6R_C + R_{sq} * \frac{L_{TOT} - 2W_C}{W} \quad (F. 19)$$

Dans ce cas précis, on surestimera la résistance de contact avec la formule classiquement utilisée car on ne prend pas en compte que le courant ne passe presque pas dans le matériau sous-jacent aux contacts intermédiaires. La résistance de contact étant tout de même initialement une inconnue, il est souvent compliqué de réaliser ce genre d'approximation, de plus le cas où la résistance de contact serait plus ou moins équivalente à la résistance du matériau n'est pas géré.



**FIG. F-5. Schéma vu en coupe de la mesure 4 points avec le schéma électronique équivalent complexe de la mesure 4 points réelle.**

Pour que la mesure soit la plus correcte possible, il faudrait déporter les contacts intermédiaires pour éviter au maximum d'avoir des lignes de courant passant par ceux-ci comme le montre la FIG. F-6. Ainsi, pour la résistance totale, avec  $L_D$  la longueur sur laquelle on déporte le contact intermédiaire, on aura :

$$R_T = 2R_C + R_{sq} * \frac{L_{TOT} - 2W_C}{W} + 2 \frac{\left(2R_C + 2R_{sq} \frac{L_D}{W_C}\right) R_{sq} \frac{W_C}{W}}{\left(2R_C + 2R_{sq} \frac{L_D}{W_C}\right) + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \quad (F. 20)$$

Ainsi, il suffit de respecter la condition suivante pour que l'approximation précédente soit respectée :

$$\left(2R_C + 2R_{sq} \frac{L_D}{W_C}\right) \gg R_{sq} \frac{W_C}{W} \implies \frac{\left(2R_C + 2R_{sq} \frac{L_D}{W_C}\right) R_{sq} \frac{W_C}{W}}{\left(2R_C + 2R_{sq} \frac{L_D}{W_C}\right) + R_{sq} \frac{W_C}{W}} \approx R_{sq} \frac{W_C}{W} \quad (\text{F. 21})$$

La valeur de  $R_C$  étant ce qu'on souhaite mesurer, elle est inconnue, or toutes les résistances étant positives, il suffit donc de respecter la condition suivante :

$$2R_{sq} \frac{L_D}{W_C} \gg R_{sq} \frac{W_C}{W} \implies L_D \gg \frac{W_C^2}{2W} \quad (\text{F. 22})$$

Ainsi, plus on déporte les contacts intermédiaires loin, avec une largeur pour ces contacts, la plus faible qui soit, plus on réduit l'erreur sur la mesure, des résistances de contacts.

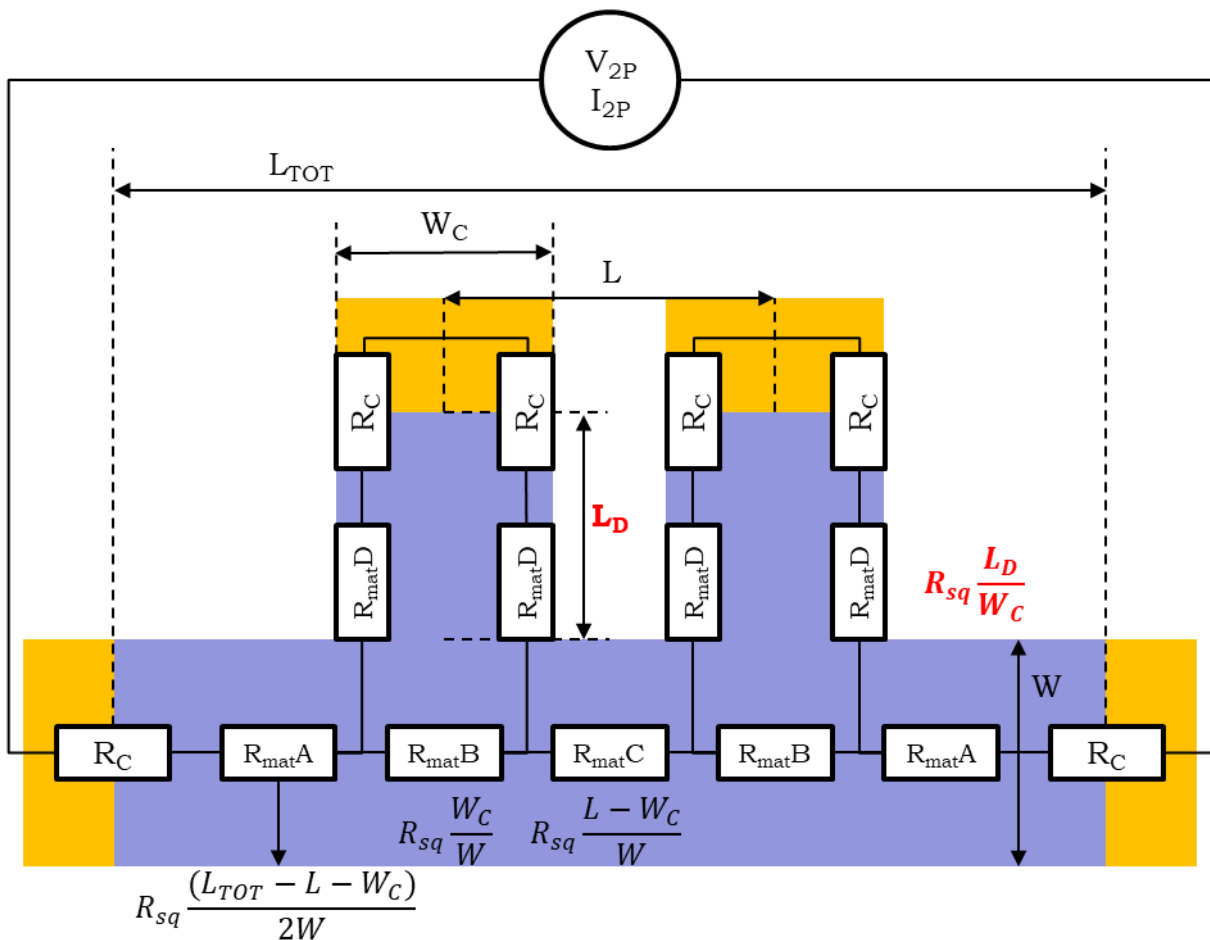
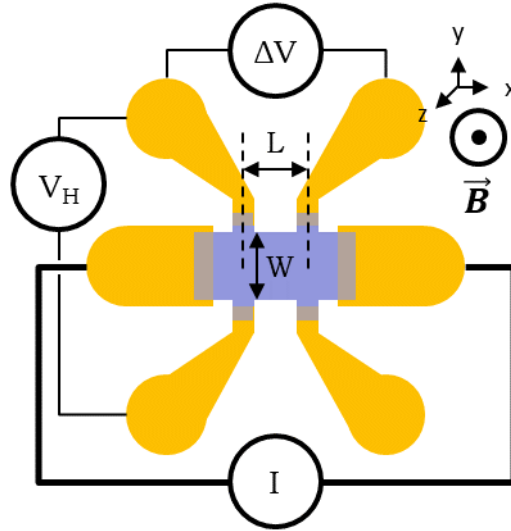


FIG. F-6. Schéma vu du dessus de la mesure 4 points avec les contacts intermédiaires déportés, avec le schéma électronique équivalent complexe de la mesure 4 points réelle.

- **PCM 3 : Croix de Hall**

La croix de Hall, présentée sur la FIG. F-7, est un PCM qui permet d'extraire la résistance longitudinale et la résistance transversale en fonction d'un champ magnétique appliqué. Cette mesure permet ainsi d'extraire la densité de porteurs de charges ainsi que la mobilité de Hall en s'affranchissant des résistances de contact.



**FIG. F-7. Schéma présentant une croix de Hall.**

La croix de Hall est un PCM composé d'au moins 6 contacts, comme le présente la FIG. F-7 dans lequel on fait passer un courant, tout en appliquant un champ magnétique  $B$  au dispositif. Une mesure de la tension  $\Delta V$  entre deux contacts intermédiaires permet ainsi d'extraire la résistance longitudinale  $R_{mat}$  correspondant à la résistance du matériau étudié comme pour la mesure 4 pointes. Une mesure de la tension transversale (ou tension de Hall) dénotée  $V_H$  permet en complément d'extraire la résistance transversale (ou résistance de Hall)  $R_H$ .

Le principe derrière la mesure d'une croix de Hall réside sur la force de Lorentz. Quand un porteur de charge se déplace dans une direction ( $x$  sur la FIG. F-7) perpendiculaire au champs magnétique appliqué ( $z$  sur la FIG. F-7), il subit une force normale à ces deux directions ( $y$  sur la FIG. F-7). C'est la force de Lorentz, et elle a pour expression :

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \wedge \vec{B}) = -qv_x B_z \vec{u}_y \quad (F. 23)$$

Avec  $\vec{F}_L$  la force de Lorentz,  $q$  la charge élémentaire,  $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$  les vecteurs unitaires dans les 3 directions principales de l'espace,  $\vec{v}$  le vecteur représentant la vitesse de saturation des porteurs de charge selon  $x$  d'expression  $v_x \vec{u}_x$ ,  $\vec{B}$  le vecteur représentant le champ magnétique appliqué au dispositif selon  $z$  d'expression  $B_z \vec{u}_z$ . Or, par définition, on a la relation suivante entre l'intensité du courant passant dans le matériau et la vitesse de saturation des porteurs de charge :

$$I = n_{Hall} q v_x W \iff v_x = \frac{I}{n_{Hall} q W} \quad (F. 24)$$

Avec  $I$  l'intensité du courant passant dans le matériau,  $n_{Hall}$  la densité de porteurs de charge et  $W$  la largeur du canal comme présenté sur la FIG. F-7.

Cette force de Lorentz peut aussi être modélisée par une force électrostatique ayant l'expression suivante :

$$\vec{F}_E = q\vec{E} = -\frac{qV_H}{W} \vec{u}_y \quad (F. 25)$$

Où  $\vec{E}$  est le champ électrostatique et  $V_H$  la tension de Hall mesurée de façon transversale. Ces deux forces sont donc équivalentes, ce qui nous permet d'extraire la densité de porteurs de charge avec la relation suivante :

$$n_{Hall} = \frac{IB_z}{qV_H} \quad (F. 26)$$

La signe de la tension de Hall  $V_H$  indiquera le type de porteurs. De plus, on a les relations suivantes reliant la conductivité à la densité de porteurs de charge ainsi qu'à la mobilité des porteurs de charge, ce qui nous permet d'extraire cette dernière :

$$\sigma_0 = n_{Hall}e\mu_{Hall} = \frac{1}{R_{sq}} = \frac{I}{\Delta V} * \frac{L}{W} \quad (F. 27)$$

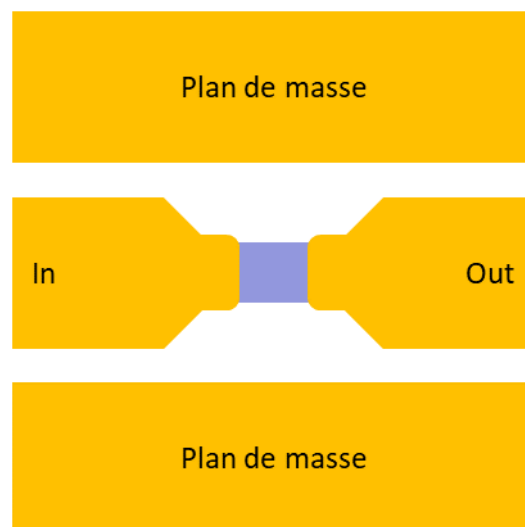
$$\mu_{Hall} = \frac{\sigma_0}{en_{Hall}} \quad (F. 28)$$

Avec  $e$  la charge élémentaire d'un électron et  $\mu_{Hall}$  la mobilité de Hall. Grâce aux 6 contacts, cette mesure a l'avantage de réaliser une mesure de la densité de porteurs et de la mobilité des porteurs de charge tout en s'affranchissant des résistances de contact.

Il est important de noter qu'avec un tel design, il est aussi possible de réaliser une mesure 4 pointes avec des contacts intermédiaires déportés, ce qui permet de s'affranchir du problème cité pour la mesure 4 pointes.

- **PCM 4 : Ligne coplanaire**

La ligne coplanaire, présentée sur la FIG. F-8, est une structure de test utilisée dans un régime hyperfréquences. Elle permet notamment d'extraire les paramètres S (en anglais *Scattering Parameters*) pour un dispositif. Dans un régime DC, cette configuration permet aussi d'extraire la résistance totale du dispositif.



**FIG. F-8. Schéma présentant une ligne coplanaire.**



Les paramètres S sont utilisés pour les hyperfréquences pour décrire le comportement d'un composant/matériau quand il reçoit un signal RF. Il se présente sous la forme d'une matrice :

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{F. 29})$$

Dont les paramètres extraits sont :

- $S_{11}$  : coefficient de réflexion à l'entrée ;
- $S_{12}$  : coefficient de transmission à l'entrée ;
- $S_{21}$  : coefficient de transmission à la sortie ;
- $S_{22}$  : coefficient de réflexion à la sortie.

On peut donc de ces mesures en extraire le gain ainsi que les pertes d'insertion par les formules suivantes :

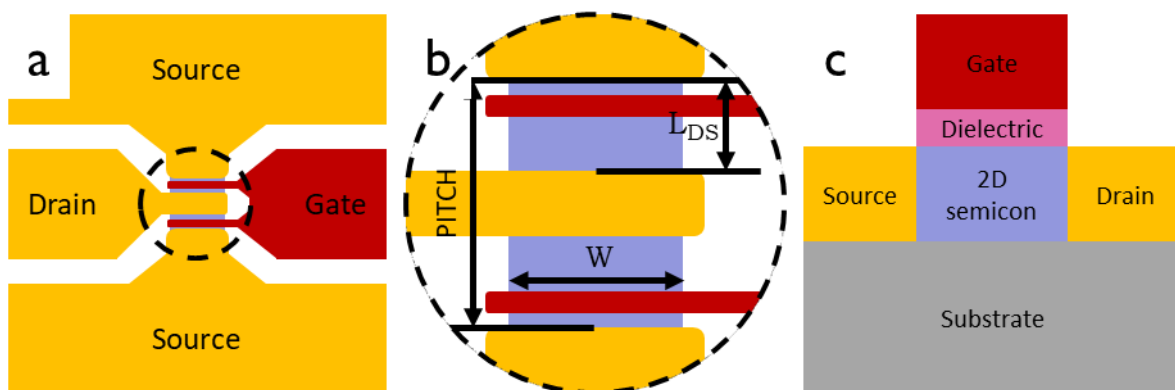
$$g = 20 \log_{10}(|S_{21}|) \quad (\text{F. 30})$$

$$IL = -20 \log_{10}(|S_{21}|) \quad (\text{F. 31})$$

Avec les structures de de-embedding adéquates, il est possible de qualifier l'influence du matériau étudié sur le dispositif. Cette mesure permet ainsi de réaliser une première caractérisation dans un domaine hyperfréquences.

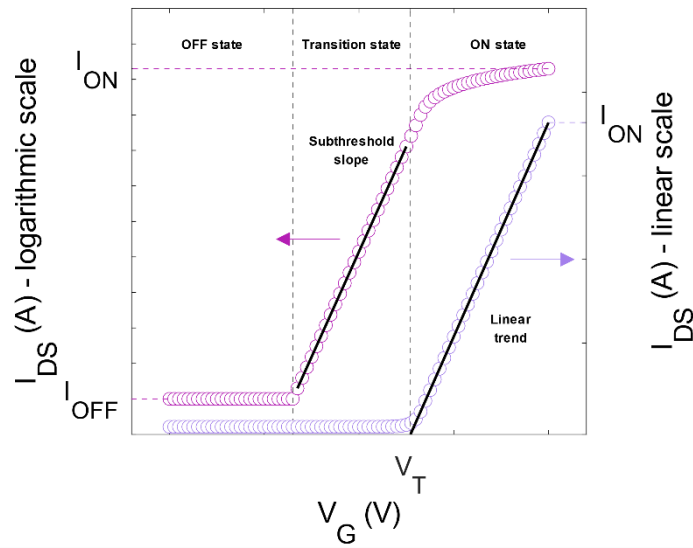
- **PCM 5 : Transistor à effet de champs**

Le transistor à effet de champs (FET), présenté sur la FIG. F-9, est un dispositif très intéressant pour la caractérisation du matériau. Il permet notamment d'extraire, dans un régime continu, la résistance totale du dispositif, le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ , la transconductance, la tension de seuil, la pente infra-seuil, la mobilité à effet de champs ainsi que la densité de porteurs de charges. Dans un régime RF, ce PCM permet aussi d'extraire la fréquence de coupure et la fréquence maximum d'oscillation qui sont deux FOM dépendantes du design (largeur du canal, longueur du canal, etc...).



**FIG. F-9. Schémas présentant un transistor à effet de champs, a) vue du dessus, b) zone centrale détournée sur a et c) vue en coupe simplifiée.**

Dans une configuration simple, comme présenté sur la FIG. F-9.c, en faisant varier la tension entre le drain et une des sources, on obtient ainsi une mesure  $I_{DS}(V_{DS})$ ,  $I_{DS}$  et  $V_{DS}$  étant respectivement l'intensité du courant passant entre la source et le drain et la tension appliquée entre la source et le drain. Cette mesure est d'autant plus riche d'information si on fait varier la tension appliquée sur la grille. La tension de grille va permettre de moduler l'état du matériau semi-conducteur, le rendant ainsi passant (état ON) ou bloquant (état OFF). On obtient ainsi une mesure de transfert  $I_{DS}(V_G)$ , avec un  $V_{DS}$  fixe et non nul, qui permet d'extraire de nombreuses caractéristiques du dispositif. Un exemple de courbe de transfert est présenté sur la FIG. F-10. Cette mesure de transfert peut être divisée en 3 parties, le régime OFF, ou le matériau semi-conducteur est bloquant, le régime de transition, ou le matériau passe de l'état OFF à l'état ON, et le régime ON où le semi-conducteur est passant. Sur un tel graphique, on peut donc lire directement les valeurs pour  $I_{ON}$ ,  $I_{OFF}$ , la pente infra-seuil (SS) et la tension de seuil  $V_T$ , toutes ces caractéristiques sont présentées sur la FIG. F-10.



**FIG. F-10. Exemple de mesure de transfert  $I_{DS}(V_G)$  tracée dans un repère logarithmique et un repère linéaire.**

De manière indirecte, on peut aussi extraire d'autres paramètres du dispositif dans une telle configuration. On peut tout d'abord extraire la transconductance  $g_m$  du dispositif par la formule suivante :

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \quad (F. 32)$$

De plus, dans le régime ON, où le courant a une tendance linéaire par rapport à la tension de grille appliquée, on a la relation suivante :

$$I_{DS} = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L_{DS}} (V_G - V_T) V_{DS} \quad (F. 33)$$

$$C_{OX} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (F. 34)$$

Avec  $\mu_{FE}$  la mobilité à effet de champ des porteurs de charge,  $C_{OX}$  la capacité de l'oxyde diélectrique,  $W$  et  $L_{DS}$  respectivement la largeur et la longueur du canal comme dénoté sur la FIG. F-9.b,  $\epsilon_0$  la permittivité

du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'oxyde de grille et d l'épaisseur de l'oxyde de grille. Si on reprend la formule de la transconductance, on obtient ainsi :

$$g_m = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L_{DS}} V_{DS} \quad (F. 35)$$

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{V_{DS}} \frac{L_{DS}}{C_{OX} W} \quad (F. 36)$$

Cependant, cette configuration suppose que les résistances de contact sont nulles et sous-estime donc la valeur de la mobilité extraite. Si on ajoute des contacts intermédiaires comme pour la mesure 4 pointes, on aura ainsi la relation suivante :

$$I_{DS} = \mu_{FE} C_{OX} \frac{W}{L_{int}} (V_G - V_T) \Delta V \quad (F. 37)$$

Avec  $L_{int}$  la longueur séparant les contacts intermédiaires et  $\Delta V$  la différence de potentiel entre ces contacts intermédiaires. On aura ainsi la conductivité ( $\sigma_0$ ) du matériau :

$$\sigma_0 = \frac{L_{int}}{W} \frac{I_{DS}}{\Delta V} \quad (F. 38)$$

Et la mesure de la mobilité de champs s'affranchit ainsi des résistances de contact dans la mesure du possible (comme expliqué pour la mesure 4 pointes), on aura ainsi :

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial V_G} = \mu_{FE} C_{OX} \quad (F. 39)$$

$$\mu_{FE} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial V_G} \frac{1}{C_{OX}} \quad (F. 40)$$

De plus, si on reprend la formule qui relie la conductivité du matériau avec sa mobilité et sa densité de porteurs de charges, on aura :

$$n_{FE} = \frac{\sigma_0}{e \mu_{FE}} \quad (F. 41)$$

Enfin dans un régime RF, si on fait passer un signal du drain vers la grille, en utilisant la source comme plan de masse, il est possible d'extraire les fréquences de coupure en courant ( $f_T$ ) et en puissance ( $f_{max}$ ) décrites dans le FOM.

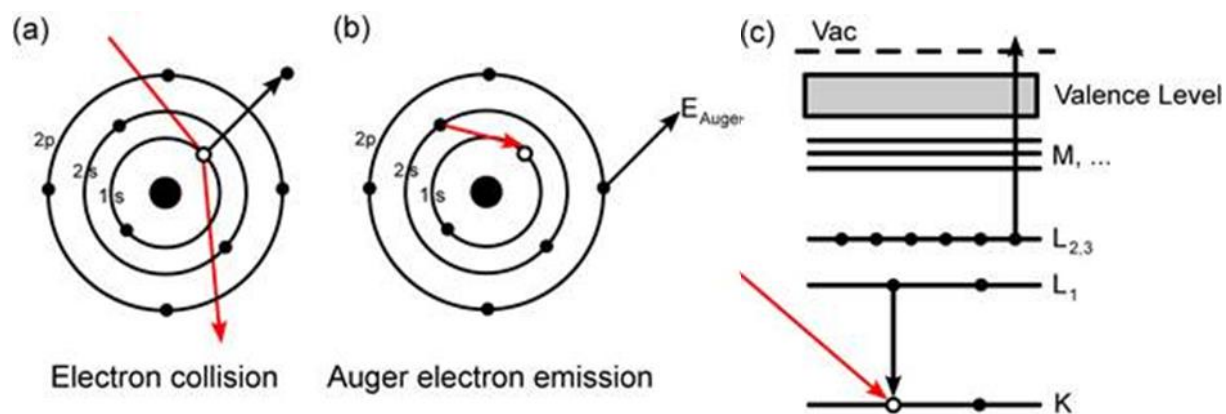
## Annexe G Techniques de caractérisation et conditions expérimentales

- **Nanosonde Auger à balayage (selon le mode opératoire de Thales Research & Technology)**

Modèle : Nanosonde Auger à balayage PHI 680

La nanosonde Auger à balayage permet l'analyse de l'extrême surface (0.5 à 3 nm) d'un échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de 30 à 50 nm (taille ultime de la sonde électronique 13 nm). On visualise la topographie de surface comme dans un MEB (microscope électronique à balayage) et on peut pointer le faisceau électronique sur la zone qui nous intéresse et obtenir la composition chimique élémentaire (sauf l'hydrogène) des toutes premières couches atomiques de l'échantillon. Cette technique de caractérisation offre une sensibilité importante, pour une information de volume elle est d'environ  $5 \cdot 10^{19}$  à  $10^{20}$  atomes /  $\text{cm}^3$ .

L'émission d'électrons Auger d'un atome (FIG. G-1) est un processus atomique de relaxation interne après excitation (bombardement d'électrons ou de photons) d'un niveau énergétique profond dans l'atome (création d'une lacune ou première ionisation sur un niveau K, L ou M). Le processus Auger fera intervenir en général 3 niveaux énergétiques et la transition Auger sera référencée KLL ou LMM ou MNN par exemple. Ces électrons Auger (Energie cinétique 30 eV à 3000 eV) ont un libre parcours moyen inélastique limité dans la matière ( $\lambda$  environ 0.5 à 3 nm) et ne pourront donc sortir de que s'ils sont situés sur une faible épaisseur (profondeur d'échappement environ 3 fois le libre parcours moyen  $\lambda$ ) c'est ce qui donne sa spécificité d'analyse d'extrême surface de cette technique.



**FIG. G-1. Mécanisme d'émission des électrons Auger (a) Un électron incident (ou un photon) crée un trou de cœur dans le niveau 1s, (b) Un électron du niveau 2s remplit le trou 1s et l'énergie de transition est transmise à un électron 2p qui est émis. Le niveau atomique final a ainsi deux trous, un sur l'orbitale 2s et un autre sur l'orbitale 2p. (c) Illustre le même processus en utilisant la notation spectroscopique  $KL_1L_{2,3}$**

Une information sur la composition chimique de l'échantillon ne peut être obtenue que si on travaille dans une enceinte sous ultra vide ( $< 5 \cdot 10^{-10}$  Torr) sous peine de voir très rapidement la surface se contaminer avec les espèces présentes dans le vide résiduel (carbone et oxygène essentiellement). De plus avec le faisceau électronique à forte densité impactant la surface il y aura cracking des espèces

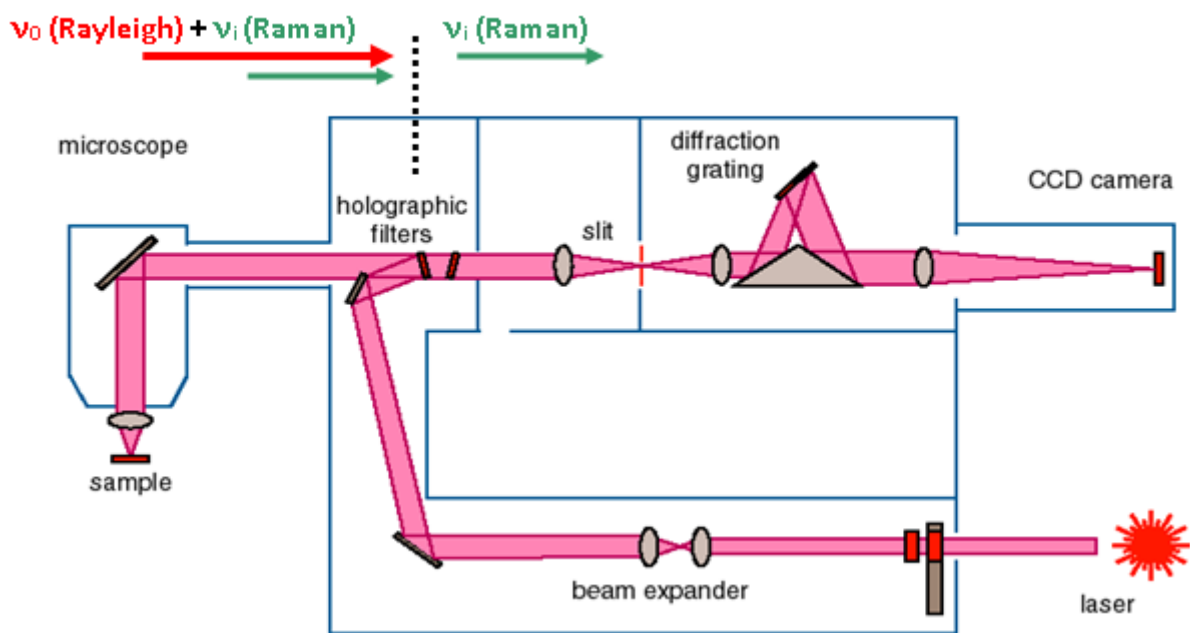
résiduelles sous ce faisceau, c'est la contamination induite par le faisceau électronique lui-même, on verra alors en temps réel le signal Auger du carbone monter si le vide n'est pas suffisant.

- ***Spectroscopie Raman et photoluminescence (selon le mode opératoire de Thales Research & Technology)***

*Modèle : Spectromètre Raman inVia Renishaw*

En spectroscopie Raman/photoluminescence, on fait interagir une lumière monochromatique (faisceau laser) avec le matériau étudié et on analyse le spectre de lumière émise (par diffusion et/ou par luminescence) dispersée par un réseau de diffraction puis collectée par un détecteur CCD. L'information obtenue concerne les fréquences de vibrations atomiques (analyse Raman) et/ou le gap optique (analyse PL).

Le micro-Raman de Renishaw est un appareil compact doté de nombreuses technologies clés qui lui confèrent un trajet optique optimal et donc un excellent rapport signal/bruit, voir FIG. G-2. Le couplage entre spectrométrie et microscopie confocale permet d'accéder à l'analyse Raman ou PL à l'échelle micrométrique ainsi qu'à l'imagerie optique et vibrationnelle.



**FIG. G-2. Schéma du spectromètre Raman inVia de Renishaw**

La source laser utilisée (Argon ionisé) fournit une raie intense à 514,5 nm et diverses raies plasma de plus faibles intensités. Un filtre interférentiel passe-bande placé en sortie du laser permet d'éliminer ces raies parasites et de sélectionner la longueur d'onde à 514,5 nm.

**Partie amont :** le faisceau incident (lumière monochromatique à 514,5 nm) est d'abord aligné dans le compartiment inférieur puis dirigé vers le microscope pour permettre la focalisation sur l'échantillon.

**Partie aval :** pour l'analyse de la lumière diffusée, le spectromètre est équipé de filtres dits de réjection qui permettent de réduire la raie excitatrice d'un facteur de typiquement  $10^8$  sans trop affecter l'intensité des signaux Raman. Les raies Raman sont alors dispersées à l'aide d'un réseau de diffraction puis collectées par un détecteur CCD multicanal. Dans cette thèse, 2 filtres de réjection ont été utilisés : Edge

avec coupure à  $<50\text{ cm}^{-1}$ , Notch basses fréquences (LWN) avec coupure entre  $-10$  et  $+10\text{ cm}^{-1}$ . On dispose également de 3 réseaux de diffraction pour avoir le choix entre 3 résolutions spectrales : réseau 1800 traits/mm, réseau 300 traits/mm, réseau 3000 traits/mm. Les conditions expérimentales utilisées pour la réalisation de cette thèse sont présentées sur le tableau FIG. G-3.

<b>Matériau</b>	<b>Analyse</b>	<b>Réseaux</b>	<b>Filtre</b>	<b>Puissance</b>	<b>Temps d'acquisition</b>	<b>Taille du faisceau</b>
<i>MoS<sub>2</sub></i>	Raman HWN	3000 t/mm	Edge $50\text{ cm}^{-1}$	90 $\mu\text{W}$	40 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>MoS<sub>2</sub></i>	Raman LWN	3000 t/mm	Notch basses fréquences	450 $\mu\text{W}$	120 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>MoS<sub>2</sub></i>	PL	300 t/mm	Edge $50\text{ cm}^{-1}$	45 $\mu\text{W}$	10 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>BP (&gt; 2 nm)</i>	Raman HWN	3000 t/mm	Edge $50\text{ cm}^{-1}$	90 $\mu\text{W}$	60 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>BP (&gt; 2 nm)</i>	Raman LWN	3000 t/mm	Notch basses fréquences	450 $\mu\text{W}$	120 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>BP (&lt; 2 nm)</i>	Raman HWN	3000 t/mm	Edge $50\text{ cm}^{-1}$	450 $\mu\text{W}$	2500 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$
<i>BP (&lt; 2 nm)</i>	Raman LWN	3000 t/mm	Notch basses fréquences	450 $\mu\text{W}$	2500 sec	$\sim 0,8\ \mu\text{m}^2$

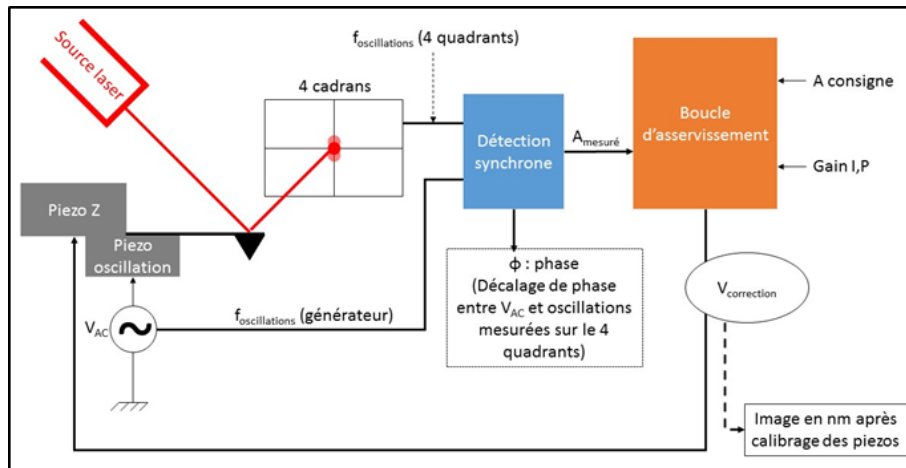
**FIG. G-3. Tableau récapitulatif des configurations utilisées pour réaliser des spectres Raman dans cette thèse.**

- **Microscopie à force atomique (selon le mode opératoire de Thales Research & Technology)**

*Modèle : AFM ICON BRUKER*

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde locale utilisée pour caractériser la topographie de surface d'un matériau avec une résolution nanométrique. L'AFM permet la mesure de la rugosité d'une surface, de tailles de grains, des hauteurs de marche et d'autres dimensions caractéristiques de tous types d'échantillons (métaux, isolants, polymères, etc...).

Le principe de l'AFM repose sur les différentes forces d'interaction entre les atomes de la surface d'un échantillon et une pointe montée sur un levier (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Un faisceau laser est utilisé pour suivre la déflexion du cantilever : le faisceau laser est réfléchi à l'extrémité du cantilever sur un ensemble de 4 diodes photodétectrices qui enregistrent le signal (source laser et 4 quadrants sur la FIG. G-4).



**FIG. G-4. Boucle de rétroaction de l'AFM dans un mode oscillant (ou tapping).**

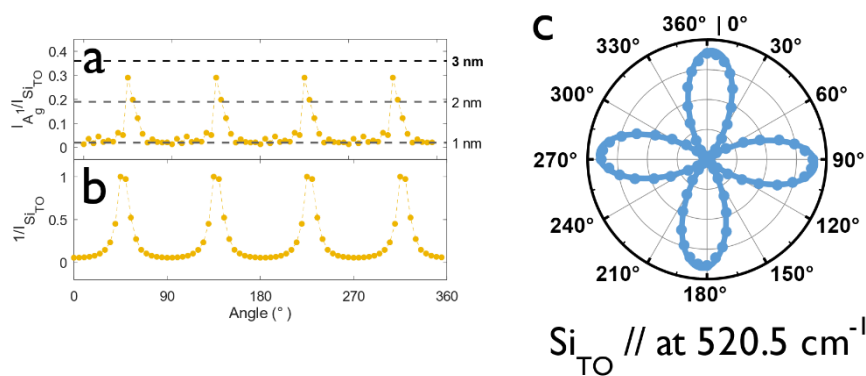
Les déplacements  $x$ ,  $y$  et  $z$  se font grâce à des céramiques piézo-électriques. En  $x$ ,  $y$ , le balayage peut aller de quelques nanomètres à  $100 \mu\text{m}$ . La sensibilité en  $z$  est de la fraction de nanomètre et le déplacement maximale en  $z$  est de  $7 \mu\text{m}$ .

L'AFM ICON peut fonctionner en mode contact, en mode tapping ou en mode peakforce tapping. Pour cette thèse, le mode principalement utilisé est le mode peakforce tapping. Dans ce mode, en chaque point, le système enregistre une courbe de force et le signal d'asservissement est fixé sur la force d'appui. On contrôle ainsi le contact pointe-surface ce qui permet de ne pas endommager la surface de l'échantillon. Après une étape de calibration, ce mode permet de mesurer localement les propriétés mécaniques des matériaux (module d'Young, déformation, adhésion, dissipation d'énergie). Enfin, ce mode permet de travailler en mode automatique, appelé ScanAsyst. Dans ce cas, les gains sont ajustés automatiquement pendant le scan.



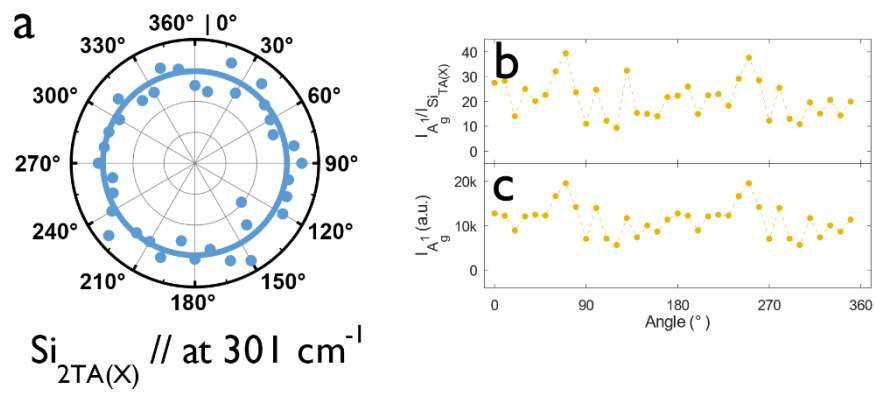
## Annexe H Proposition d'une nouvelle méthode pour caractériser le BP par spectroscopie Raman

L'orientation cristalline du BP étant totalement indépendante de celle du silicium, nous avons souhaité regarder comment évolue le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  propre au BP et le mode correspondant au silicium à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  (dénoté TO). La FIG. H-1.a présente la variation de ce rapport en fonction de l'angle selon laquelle est réalisée la mesure avec une polarisation parallèle entre l'excitation du laser et l'analyseur. Cette étude est réalisée sur le même feuillet de 3 nm qui a été utilisé pour réaliser les spectres Raman résolus en angle. Sur ce graphique, on retrouve aussi les valeurs pour ce rapport correspondant à différentes épaisseurs (1-2-3 nm). Ceci met en évidence le fait que l'utilisation de ce rapport est approximative, dans ce cas précis, il est facile de se tromper et de considérer ce feuillet comme faisant 1 nm d'épaisseur alors que ce n'est pas le cas. Nous avons de plus constaté que dans notre cas, ce rapport suit la tendance  $\frac{1}{I_{Si_{TO}}}$  (FIG. H-1.b) et est donc quasiment indépendante de l'intensité du mode  $A_g^1$ . Cette affirmation n'est vraie que dans les cas où le feuillet est fin, plus il sera épais, moins ce rapport sera dépendant de l'intensité du mode TO du silicium. Une première solution à ce problème serait de s'orienter dans un angle où l'intensité du mode TO du silicium est la plus faible (dans notre cas  $45^\circ$ ), en générale, l'orientation cristalline du substrat est connue à l'avance. Cependant, le manque d'étude statistique sur cette solution ne permet pas de s'assurer de sa véracité.



**FIG. H-1.a** Graphique présentant le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode TO du silicium (à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'angle selon lequel est réalisé le spectre Raman. **b** Graphique présentant le rapport  $1/I_{Si_{TO}}$  en fonction de l'angle selon lequel est réalisée la mesure. **c** Graphique circulaire présentant l'intensité du mode  $Si_{TO}$  en fonction de l'angle selon lequel est réalisée la mesure. Toutes ces mesures ont été réalisées avec une polarisation parallèle entre l'excitation du laser et de l'analyseur.

Nous nous proposons plutôt d'utiliser le mode  $Si_{2TA(X)}$  du silicium (à  $301 \text{ cm}^{-1}$ ) qui lui est isotrope (FIG. H-2.a), ce qui permet de lever une des inconnues citées précédemment (orientation du silicium). On constate ainsi que le rapport d'intensité entre le mode  $A_g^1$  et le mode  $Si_{2TA(X)}$  (FIG. H-2.b) correspond dans la tendance aux variations d'intensité du mode  $A_g^1$  (FIG. H-2.c), ce qui amène à penser que l'utilisation de ce mode serait plus propice à une identification de l'épaisseur d'un feuillet de BP. Ce mode étant très faible en intensité, nous n'avons pas toujours utilisé des conditions d'acquisition permettant de l'observer lorsque nous avons réalisé nos spectres Raman, ce qui ne nous permet donc pas de définir des valeurs permettant d'identifier le nombre de couches qui constituent un feuillet.



**FIG. H-2.a) Graphique circulaire présentant l'intensité du mode  $\text{Si}_{2\text{TA}(\text{X})}$  en fonction de l'angle selon lequel est réalisée la mesure. Toutes ces mesures ont été réalisées avec une polarisation parallèle entre l'excitation du laser et de l'analyseur.**

Une telle méthode semble prometteuse, bien qu'il faille prévoir de mesurer l'intensité du mode 2TA(X) du silicium. Il serait intéressant de la développer par la suite.

## Annexe I Procédé de fabrication adapté au phosphore noir

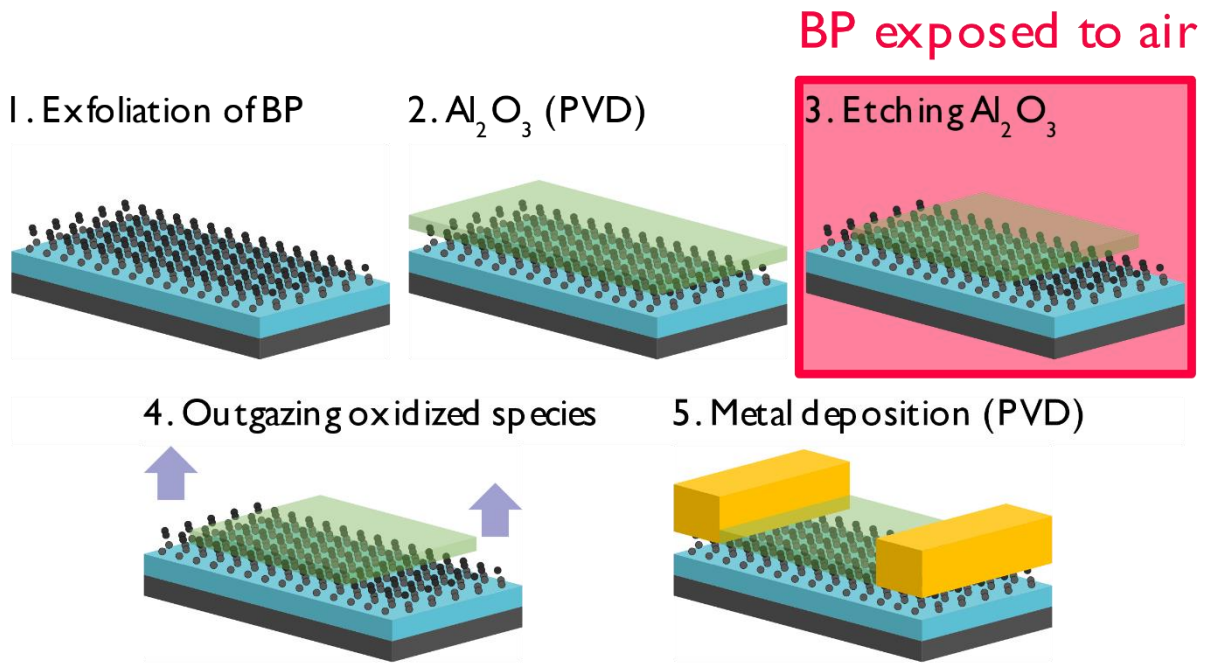
En ce qui concerne le BP, l'utilisation du procédé développé pour cette thèse n'est pas évidente car le BP est bien plus sensible à l'environnement que le MoS<sub>2</sub>. Quelques minutes peuvent suffire à dégrader complètement les feuillets fins lorsqu'il est exposé aux conditions ambiantes (air, humidité, lumière cf. Chapitre 2). Nous avons ainsi exploré 3 approches différentes afin de développer des composants à base de BP.

Afin de développer ce procédé étapes par étapes, nous avons choisi de ne pas réaliser l'étape de gravure et dans un premier temps de réaliser simplement des dispositifs de type TLM qui nous permettent de varier les distances entre les contacts métalliques sans se soucier de la géométrie du dispositif.

- **Procédé 1 : Procédé de Protection/Passivation**

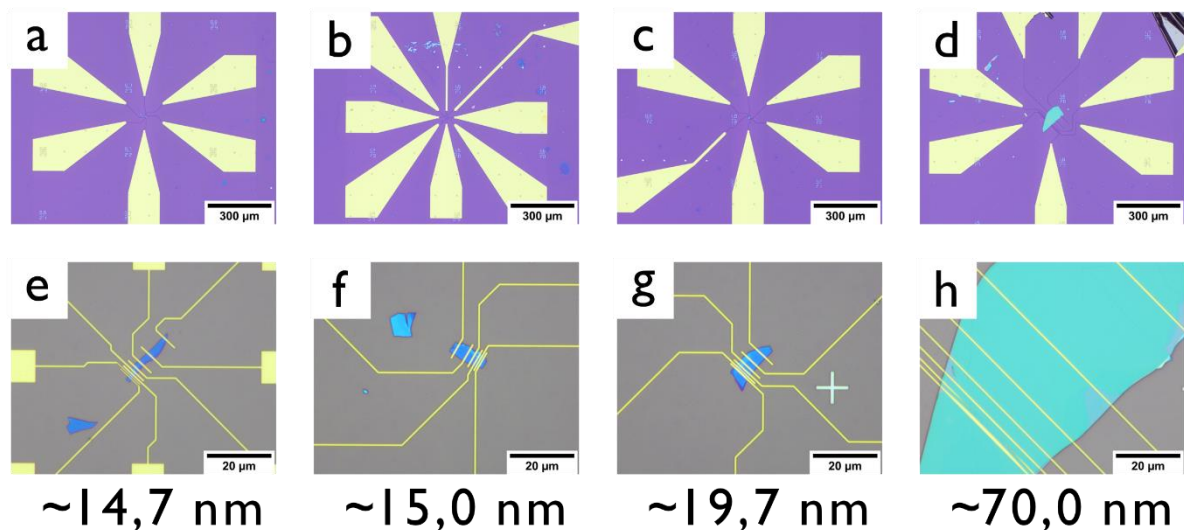
La première approche consiste à utiliser le procédé de protection/passivation en enchaînant les étapes très rapidement afin d'exposer au minimum le BP aux conditions ambiantes. Ce procédé est décrit sur la FIG. I-1. Ainsi, ce procédé commence par l'exfoliation du BP réalisée dans la boîte à gants (étape 1). Comme nous l'avons décrit précédemment (Chapitre 4), afin d'éviter que le BP ne se dégrade, nous déposons à sa surface notre couche de protection, à savoir 1 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par PVD, directement en sortie de boîte à gants (étape 2). Nous utilisons pour transférer le BP entre la boîte à gants et le bâti de PVD une valise de transfert saturée en azote afin d'éviter au maximum la présence d'oxygène et d'humidité. Cette méthode, développée en amont de cette thèse,<sup>222</sup> s'est avérée efficace sur des durées relativement longues (de l'ordre de plusieurs mois).

L'étape la plus limitante lors de l'utilisation d'un tel procédé est la gravure de cette couche de protection (étape 3) préalable au dépôt des contacts métalliques. En effet, cette gravure est réalisée dans une solution aqueuse (TMAH diluée dans l'eau), ce qui implique que le BP est exposé à l'eau, même pour un laps de temps court, cela peut être préjudiciable. De plus, le BP est exposé à l'air juste après la réalisation de la gravure de la couche de protection. Afin de limiter la présence de BP dégradé à l'interface métal/semi-conducteur, nous avons décidé d'ajouter une étape de dégazage des parties dégradées/oxydées à la surface du BP une fois que celui-ci a été introduit dans la chambre de dépôt (étape 4). Pour cela, nous laissons la pompe présente dans le bâti d'évaporation descendre à une pression d'environ 10<sup>-8</sup> mTorr (contre environ 10<sup>-7</sup> mTorr que nous utilisons classiquement pour un dépôt de Ti/Au), puis nous laissons notre échantillon dégazer pendant environ 12 heures à cette pression. Enfin, nous réalisons le dépôt des électrodes métalliques, nous avons choisi d'utiliser de même que pour le MoS<sub>2</sub>, 10 nm de Ti couverts par 90 nm d'Au (étape 5).



**FIG. I-1. Procédé de protection pour la fabrication pour de dispositifs à base de BP**

Nous avons par la suite réalisé quelques mesures électriques préliminaires afin de connaître l'efficacité d'un tel procédé. Nous avons ainsi fabriqué des TLM avec des feuillets de BP de différentes épaisseurs (15-70 nm) que nous avons ensuite mesuré. Ces dispositifs sont présentés sur la FIG. I-2, on a ainsi des feuillets de différentes épaisseurs, avec des géométries relativement simples qui nous permettront par la suite d'extraire différents paramètres du dispositif sans trop de complications.

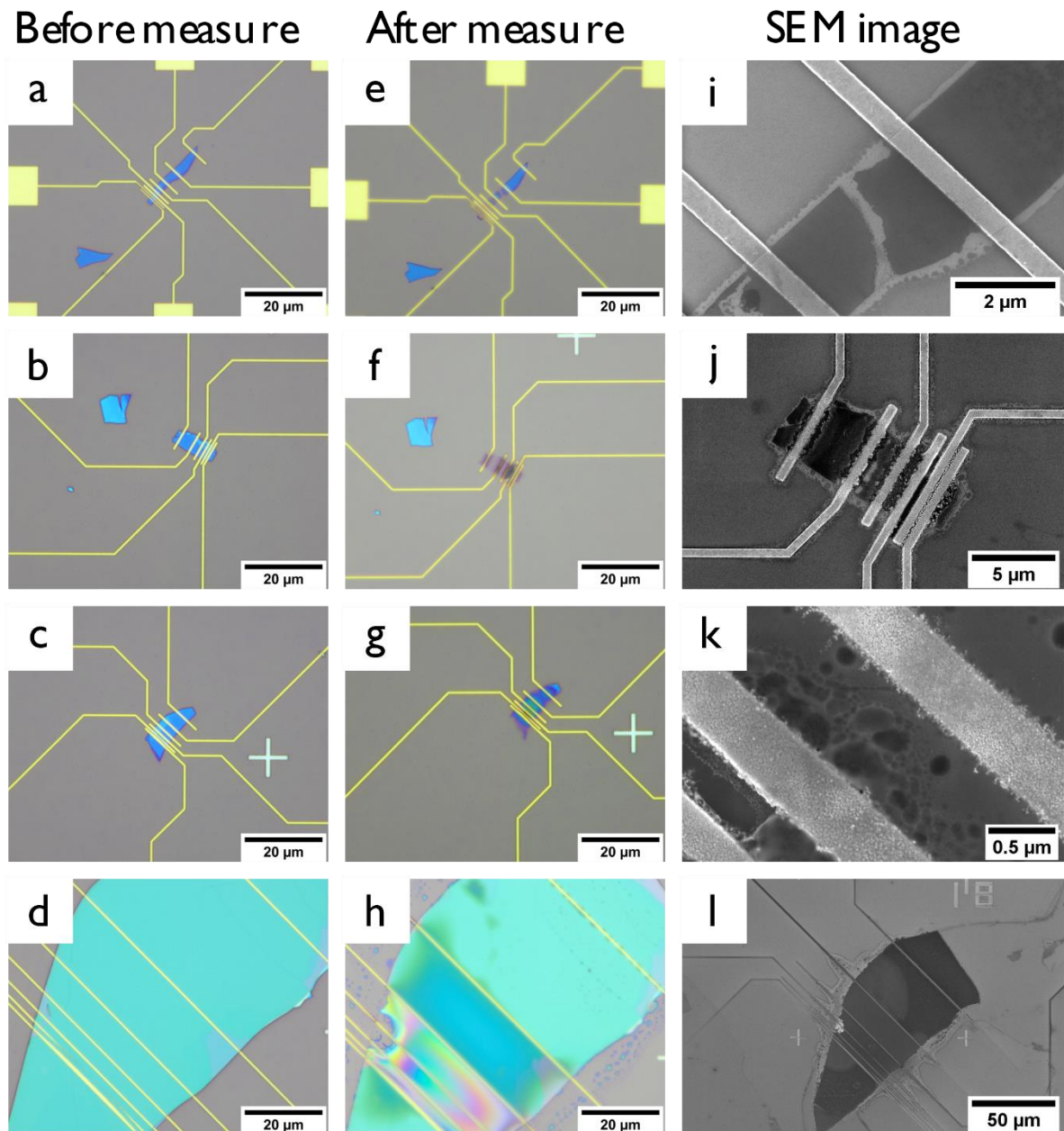


**FIG. I-2. Images optiques des TLM à base de BP réalisées sur des feuillets de : a)  $\sim 14,7 \text{ nm}$ , b)  $\sim 15,0 \text{ nm}$ , c)  $19,7 \text{ nm}$  et d)  $70,0 \text{ nm}$ . Des vues plus précises de ces dispositifs sont présentées en e-h).**

Nous avons ainsi réalisé des mesures de type TLM sur ces dispositifs, en appliquant des tensions relativement faibles (de l'ordre de 100 mV) pour éviter au maximum d'endommager le BP. Cette expérimentation s'est révélée infructueuse. En effet, lors de la mesure nous obtenions un comportement

parfois assimilable à un matériau conducteur, parfois assimilable à un matériau isolant, sans obtenir une tendance, que ça soit en fonction de l'épaisseur ou de la distance entre les électrodes.

Nous avons donc réalisé des observations, tout d'abord par voie optique puis à l'aide d'un SEM (FIG. I-3 Images optiques des TLM à base de BP réalisées sur des feuillets de : a) ~14,7 nm, b) ~15,0 nm, c) 19,7 nm et d) 70,0 nm, avant la mesure électrique, et e-h) après la mesure électrique. i-l) Images SEM de ces mêmes feuillets après la mesure. FIG. I-3), afin de vérifier que les feuillets n'étaient pas endommagés. Nous avons pu constater que les feuillets semblaient avoir été affectés par la mesure. En effet, pour les feuillets les plus fins, on constate qu'ils n'apparaissent peu, voire plus, dans les régions mesurées (FIG. I-3.e et f) et que leur aspect était altéré dans les cas de feuillets plus épais (FIG. I-3.g et h). Les observations réalisées au SEM ont permis d'émettre des premières hypothèses. On constate tout d'abord qu'un liseré de couleur plus claire au SEM apparaît autour des feuillets (FIG. I-3.i, j et l) et que par endroits, le feuillet semble sectionné, avec la même couleur que ce liseré (FIG. I-3.i). Nous pensons que ce liseré correspond au BP dégradé, avec une transformation en acide phosphorique. De plus, comme le montre les FIG. I-3.k et l, cette dégradation semble plus prépondérante au niveau des électrodes, ce qui incite à penser que la dégradation commence au niveau des électrodes.



**FIG. I-3** Images optiques des TLM à base de BP réalisées sur des feuillets de : a) ~14,7 nm, b) ~15,0 nm, c) 19,7 nm et d) 70,0 nm, avant la mesure électrique, et e-h) après la mesure électrique. i-l) Images SEM de ces mêmes feuillets après la mesure.

Nous avons donc émis 3 hypothèses concernant la dégradation que nous avons observé.

La première est que le matériau sous-jacent aux électrodes est dégradé, ce qui implique que le contact électrique est mauvais et ainsi, on observe une diffusion de l'acide phosphorique qui partirait des électrodes.

La seconde hypothèse est que la tension appliquée entre les électrodes accélère la dégradation du BP, probablement par effet Joule.

La troisième hypothèse est que le potentiel électrostatique au niveau des pointes utilisées induit ce même effet de surtension, et que ça serait donc la mesure en elle-même qui entrainerait cette dégradation.

Nous nous sommes donc tournés vers un second procédé qui implique une couche de protection supplémentaire afin de ne pas exposer le BP à l'air.

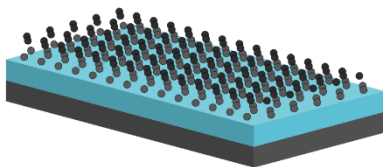
- **Procédé 2 : Protection avec une barrière tunnel**

La seconde approche que nous avons étudiée est une variante de la première, qui consiste à ajouter une couche de protection supplémentaire entre le BP et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui constituait initialement notre couche de protection. L'objectif est ainsi de conserver cette nouvelle couche de protection pour avoir un contact entre le BP et le métal par voie tunnel. Ensuite, l'idée que nous avons est de progressivement réduire son épaisseur afin qu'il soit, idéalement, « invisible » d'un point de vue électronique.

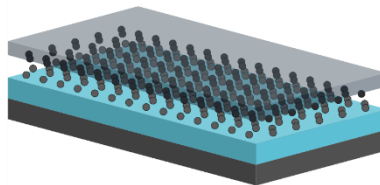
Pour cette couche de protection, nous utilisons initialement 3 nm de MgO comme nous l'avons développé précédemment pour le BP.<sup>119</sup>

Ce procédé est décrit sur la FIG. I-4. Il commence par l'exfoliation du BP réalisée dans la boîte à gants (étape 1). Nous déposons ensuite la première couche de protection, 3 nm de MgO par ALD (étape 2) puis la seconde couche de protection, 10 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD également (étape 3). Nous gravons ensuite la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  localement (étape 4), ce qui permettra de déposer les contacts métalliques à la surface du MgO, cette gravure est réalisée dans une solution aqueuse (TMAH diluée dans l'eau). Enfin, nous réalisons le dépôt des électrodes métalliques, nous avons choisi d'utiliser de même que pour le  $\text{MoS}_2$ , 10 nm de Ti couverts par 90 nm d'Or (étape 5).

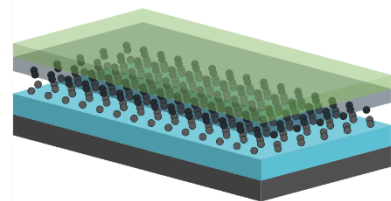
1. Exfoliation of BP



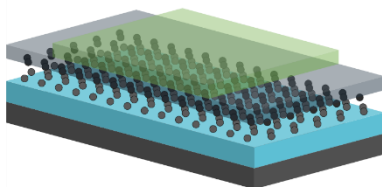
2. MgO (ALD)



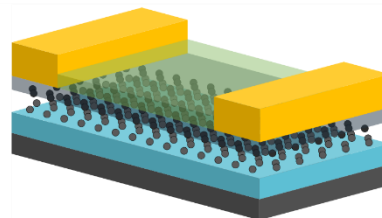
3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ALD)



4. Etching  $\text{Al}_2\text{O}_3$



5. Metal deposition (PVD)

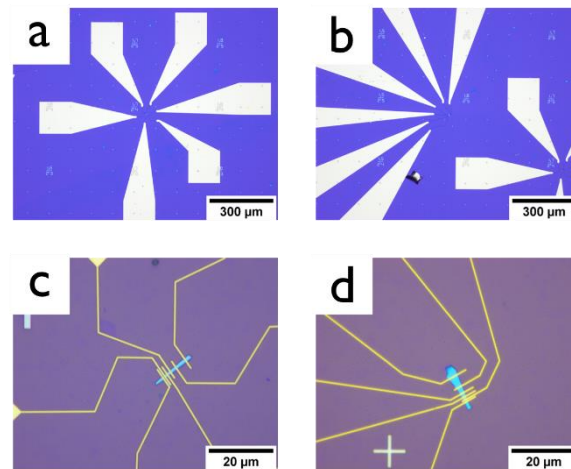


**FIG. I-4. Procédé de protection/passivation avec des contacts par voie tunnel pour réaliser des dispositifs à base de BP.**

De même que pour les dispositifs avec la barrière tunnel (procédé 1), nous avons réalisé des mesures électriques sur des TLM avec des feuillets de BP de différentes épaisseurs. Ces dispositifs sont présentés sur la FIG. I-5. De même que pour le premier procédé, nous avons tenté au maximum de prendre des

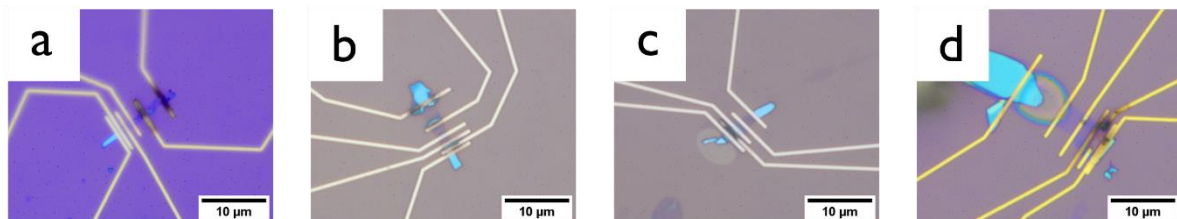


feuillettes avec des géométries simples qui nous permettront par la suite d'extraire différents paramètres du dispositif sans trop de complications.



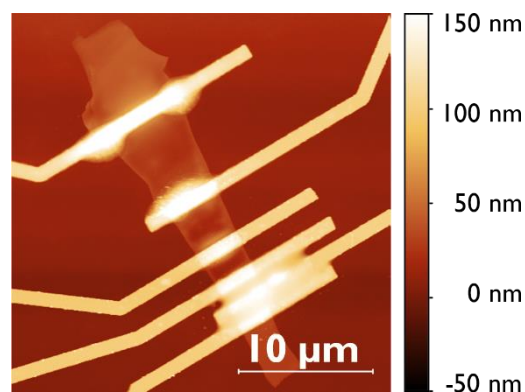
**FIG. I-5. Images optiques des TLM à base de BP réalisées sur des feuillettes de : a) ~15,0 nm, b) ~22,0 nm. Des vues plus précises de ces dispositifs sont présentées en c) et d).**

De même qu'avec le premier procédé, les mesures électriques ne donnent pas des résultats exploitables. Les feuillettes sont dégradées, ce qui peut d'ores et déjà être observé par voie optique (FIG. I-6).



**FIG. I-6. Images optiques des TLM à base de BP de différentes épaisseurs après la mesure électrique.**

De plus, on retrouve la tendance observée précédemment, la dégradation semble d'initier au niveau des électrodes comme le montre la FIG. I-7.



**FIG. I-7. Image AFM d'une TLM à base de BP après la mesure électrique.**

Ainsi, ce procédé permettant de ne pas exposer le BP à l'air grâce à la barrière tunnel offerte par le MgO, on peut en conclure que c'est notre mesure qui entraîne la dégradation du BP, il faudra donc par la suite

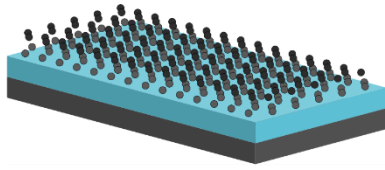
recommencer la fabrication avec ces deux procédés, en améliorant les paramètres de la mesure afin d'éviter que celle-ci n'entraîne la dégradation du BP.

- **Procédé 3 : Protection avec une couche métallique**

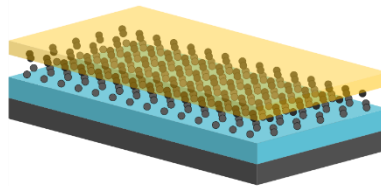
La troisième approche, présentée en perspective de cette thèse, que nous avons étudié consiste à utiliser une approche quelque peu différente. Nous souhaitons cette fois-ci utiliser une couche de protection métallique, d'or plus précisément, qu'on viendra ponctuellement graver au niveau du canal de BP pour venir ensuite déposer une couche de passivation. L'idée de cette approche est d'avoir un contact direct entre le métal et le BP, sans jamais l'exposer aux conditions ambiantes.

Ce procédé est décrit sur la FIG. I-8. Il commence par l'exfoliation du BP réalisée dans la boîte à gants (étape 1). Nous déposons ensuite une couche de protection métallique constituée de 6 nm d'or (étape 2), cette épaisseur est choisie pour nous permettre de conserver un contraste optique afin de repérer les feuillets de BP d'intérêt tout en ayant une couche continue à sa surface afin de ne pas exposer celui-ci aux conditions ambiantes. Cependant, afin de pallier d'éventuels problèmes de continuité de cette couche d'or, nous déposons la couche de protection précédemment utilisée dans cette thèse, c'est-à-dire 1 nm d'Al qui s'oxyde naturellement à l'air pour former de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (étape 3). Nous réalisons ensuite une gravure de cette couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec de la TMAH diluée dans l'eau (étape 4) au niveau des électrodes qui vont être déposées par la suite. Nous déposons ensuite les électrodes qui sont constituées de Ti/Pt (étape 5), ces métaux sont choisis pour éviter qu'on ne les grave lorsqu'on viendra graver l'or au niveau du canal de BP. On vient ensuite retirer l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  restant sur les parties non couvertes par les électrodes (étape 6) avant de réinsérer le BP dans la boîte à gants. Nous pouvons désormais venir graver l'or avec la solution développée pour l'exfoliation assistée à l'or du BP (étape 7), cette étape étant réalisée en boîte à gants, le BP n'est donc pas exposé aux conditions ambiantes. Nous déposons enfin une couche de passivation (étape 8) qui permet d'obtenir un dispositif qu'on peut sortir de la boîte à gants car le BP ne sera plus exposé aux conditions ambiantes.

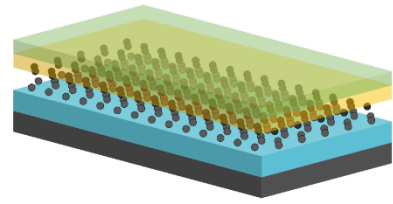
1. Exfoliation of BP



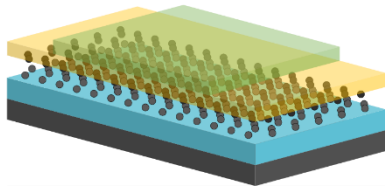
2. Au (PVD)



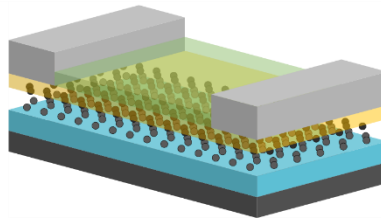
3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PVD)



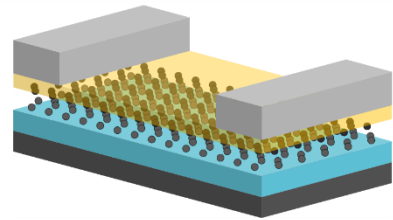
4. Etching Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



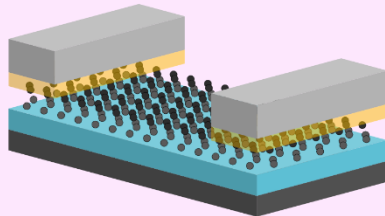
5. Ti/Pt (PVD)



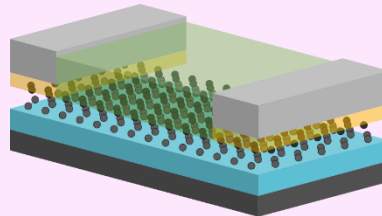
6. Etching Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



7. Etching Au



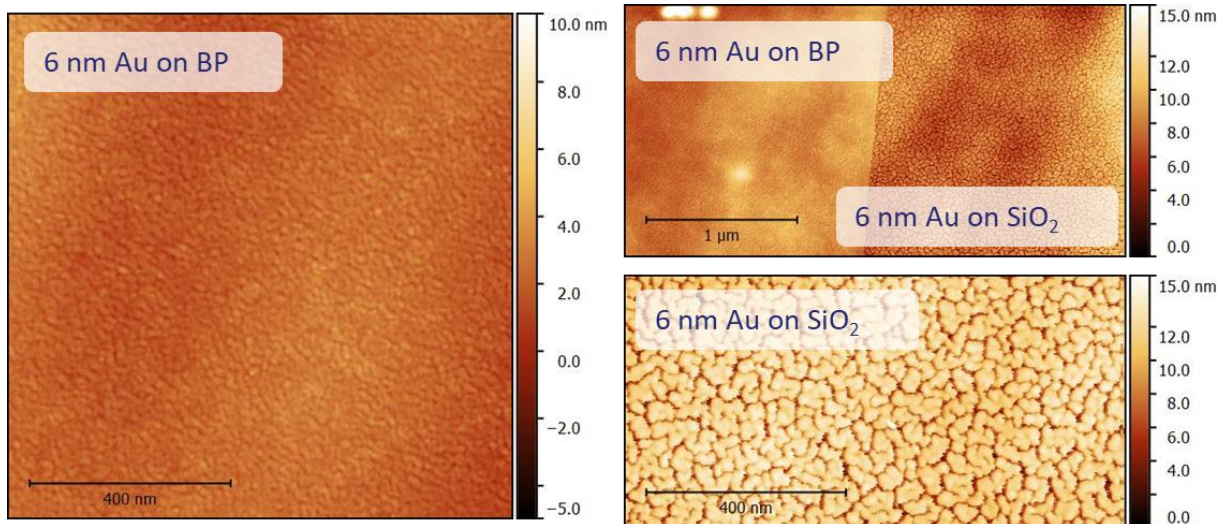
8. Passivation deposition (ALD)



Performed in an inert atmosphere

**FIG. I-8. Procédé de protection avec une couche métallique pour la fabrication de dispositifs à base de BP.**

Nous avons réalisé une première caractérisation de la couche d'or sus-jacente au BP afin de vérifier sa continuité. Les premières images AFM réalisées indiquent que l'or est continu à la surface du BP. Comme le montre la FIG. I-9.a et b, on ne voit pas de grains d'or à la surface du BP, par opposition, à la surface du SiO<sub>2</sub> (FIG. I-9.b et c), l'or semble présenter des grains qui sont jointif, donc relativement continue aussi.



**FIG. I-9.** Images AFM présentant la continuité du dépôt de 6 nm d'or à la surface d'un feuillet de 3 nm de BP, a) sur le BP, b) sur une région intermédiaire entre le BP et le substrat, c) sur le substrat.

La fabrication de dispositifs avec un tel procédé est en cours.



---

## Bibliographie

1. International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™) 2020 Edition - IEEE IRDS™. <https://irds.ieee.org/editions/2020>.
2. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–9 (2004).
3. Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).
4. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
5. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308–1308 (2008).
6. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
7. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Mater.* **1**, 025001 (2014).
8. Han, X. Ductile van der Waals materials. *Science* **369**, 509–509 (2020).
9. Berger, C. *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* **312**, 1191–6 (2006).
10. Lin, Y.-M. *et al.* 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science* **327**, 662–662 (2010).
11. Kobayashi, T. *et al.* Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 023112 (2013).
12. Novoselov, K. S. & Castro Neto, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Phys. Scr.* **T146**, 014006 (2012).
13. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics* **4**, 611–622 (2010).
14. Dlubak, B. *et al.* Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. *Nat. Phys.* **8**, 557–561 (2012).
15. Gmitra, M. & Fabian, J. Proximity Effects in Bilayer Graphene on Monolayer WSe<sub>2</sub>: Field-Effect Spin Valley Locking, Spin-Orbit Valve, and Spin Transistor. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 146401 (2017).
16. Mueller, T., Xia, F. & Avouris, P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat. Photonics* **4**, 297–301 (2010).
17. Goossens, S. *et al.* Broadband image sensor array based on graphene–CMOS integration. *Nat. Photonics* **11**, 366–371 (2017).
18. Nag, A., Mitra, A. & Mukhopadhyay, S. C. Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors Actuators A Phys.* **270**, 177–194 (2018).

- 
19. Schwierz, F., Pezoldt, J. & Granzner, R. Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics. *Nanoscale* **7**, 8261–8283 (2015).
  20. Rai, A. *et al.* Progress in Contact, Doping and Mobility Engineering of MoS<sub>2</sub>: An Atomically Thin 2D Semiconductor. *Crystals* **8**, 316 (2018).
  21. Morita, A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **39**, 227–242 (1986).
  22. O'Regan, T. & Perconti, P. 2D electronic materials for army applications. in *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VII* (eds. George, T., Dutta, A. K. & Islam, M. S.) vol. 9467 94670S (2015).
  23. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
  24. Graef, M. *et al.* Positioning More Than Moore Characterization Needs and Methods within the 2011 ITRS. in *AIP Conference Proceedings* vol. 1395 345–350 (2011).
  25. European Roadmap for Graphene Science and Technology | Graphene Flagship. <https://graphene-flagship.eu/industry/roadmap>.
  26. Lee, H. S. *et al.* MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Top-Gate Nonvolatile Memory Transistor Channel. *Small* **8**, 3111–3115 (2012).
  27. Lei, S. *et al.* Optoelectronic Memory Using Two-Dimensional Materials. *Nano Lett.* **15**, 259–265 (2015).
  28. Bertolazzi, S., Krasnozhan, D. & Kis, A. Nonvolatile Memory Cells Based on MoS<sub>2</sub> /Graphene Heterostructures. *ACS Nano* **7**, 3246–3252 (2013).
  29. Lemme, M. C., Li, L.-J., Palacios, T. & Schwierz, F. Two-dimensional materials for electronic applications. *MRS Bull.* **39**, 711–718 (2014).
  30. An analogue future for 2D. *Nat. Electron.* **3**, 437–437 (2020).
  31. Cheng, J., Wang, C., Zou, X. & Liao, L. Recent Advances in Optoelectronic Devices Based on 2D Materials and Their Heterostructures. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1800441 (2019).
  32. Roche, S. *et al.* Graphene spintronics: the European Flagship perspective. *2D Mater.* **2**, 030202 (2015).
  33. Yang, S., Jiang, C. & Wei, S. Gas sensing in 2D materials. *Appl. Phys. Rev.* **4**, 021304 (2017).
  34. Keong Koh, E. W., Chiu, C. H., Lim, Y. K., Zhang, Y.-W. & Pan, H. Hydrogen adsorption on and diffusion through MoS<sub>2</sub> monolayer: First-principles study. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 14323–14328 (2012).
  35. Shokri, A. & Salami, N. Gas sensor based on MoS<sub>2</sub> monolayer. *Sensors Actuators B Chem.* **236**, 378–385 (2016).
  36. Xu, T. *et al.* High-response NO<sub>2</sub> resistive gas sensor based on bilayer MoS<sub>2</sub> grown by a new two-step chemical vapor deposition method. *J. Alloys Compd.* **725**, 253–259 (2017).
  37. Sajjad, M., Montes, E., Singh, N. & Schwingenschlögl, U. Superior Gas Sensing Properties of Monolayer PtSe<sub>2</sub>. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 1600911 (2017).
  38. Chen, D. *et al.* Theoretical Study of Monolayer PtSe<sub>2</sub> as Outstanding Gas Sensor to Detect SF<sub>6</sub>



- Decompositions. *IEEE Electron Device Lett.* **39**, 1405–1408 (2018).
39. Kou, L., Frauenheim, T. & Chen, C. Phosphorene as a Superior Gas Sensor: Selective Adsorption and Distinct I – V Response. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2675–2681 (2014).
  40. Abbas, A. N. *et al.* Black Phosphorus Gas Sensors. *ACS Nano* **9**, 5618–5624 (2015).
  41. Hempel, M., Nezich, D., Kong, J. & Hofmann, M. A Novel Class of Strain Gauges Based on Layered Percolative Films of 2D Materials. *Nano Lett.* **12**, 5714–5718 (2012).
  42. Hosseini, M., Elahi, M., Pourfath, M. & Esseni, D. Very large strain gauges based on single layer MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> for sensing applications. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 253503 (2015).
  43. Casiraghi, C. *et al.* Inkjet printed 2D-crystal based strain gauges on paper. *Carbon N. Y.* **129**, 462–467 (2018).
  44. Internet of Things - IDATE DigiWorld. <https://en.idate.org/internet-of-things-2/>.
  45. Akinwande, D., Petrone, N. & Hone, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nat. Commun.* **5**, 5678 (2014).
  46. Akinwande, D. *et al.* A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extrem. Mech. Lett.* **13**, 42–77 (2017).
  47. Park, S. *et al.* High-frequency prospects of 2D nanomaterials for flexible nanoelectronics from baseband to sub-THz devices. in *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) vols 2016-Febru 32.1.1-32.1.4* (IEEE, 2015).
  48. Microwaves101 | Transmit/Receive Modules. <https://www.microwaves101.com/encyclopedias/transmit-receive-modules>.
  49. Kim, M. *et al.* Zero-static power radio-frequency switches based on MoS<sub>2</sub> atomrystals. *Nat. Commun.* **9**, 2524 (2018).
  50. Llatser, I. *et al.* Graphene-based nano-patch antenna for terahertz radiation. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **10**, 353–358 (2012).
  51. Yasir, M. & Savi, P. Dynamically Tunable Phase Shifter with Commercial Graphene Nanoplatelets. *Micromachines* **11**, 600 (2020).
  52. Dmitriev, V., Silva, S. L. M. da & Castro, W. Ultrawideband graphene three-port circulator for THz region. *Opt. Express* **27**, 15982 (2019).
  53. Krasnozhan, D., Lembke, D., Nyffeler, C., Leblebici, Y. & Kis, A. MoS<sub>2</sub> Transistors Operating at Gigahertz Frequencies. *Nano Lett.* **14**, 5905–5911 (2014).
  54. Wang, H. *et al.* Black Phosphorus Radio-Frequency Transistors. *Nano Lett.* **14**, 6424–6429 (2014).
  55. Zhao, M. *et al.* Large-scale chemical assembly of atomically thin transistors and circuits. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 954–959 (2016).
  56. Cheng, R. *et al.* Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics. *Nat. Commun.* **5**, 5143 (2014).
  57. Luo, X. *et al.* Temporal and Thermal Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Passivated Phosphorene MOSFETs. *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 1314–1316 (2014).

- 
58. Luo, X., Xiong, K., Hwang, J. C. M., Du, Y. & Ye, P. D. Continuous-wave and transient characteristics of phosphorene microwave transistors. in *2016 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)* vols 2016-Augus 1–3 (IEEE, 2016).
  59. Li, T. *et al.* Black Phosphorus Radio Frequency Electronics at Cryogenic Temperatures. *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1800138 (2018).
  60. Zhu, W. *et al.* Black Phosphorus Flexible Thin Film Transistors at Gighertz Frequencies. *Nano Lett.* **16**, 2301–2306 (2016).
  61. Li, C. *et al.* Black Phosphorus High-Frequency Transistors with Local Contact Bias. *ACS Nano* **14**, 2118–2125 (2020).
  62. Yu, C. *et al.* Improvement of the Frequency Characteristics of Graphene Field-Effect Transistors on SiC Substrate. *IEEE Electron Device Lett.* **38**, 1339–1342 (2017).
  63. Ge, R. *et al.* Atomristor: Nonvolatile Resistance Switching in Atomic Sheets of Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Lett.* **18**, 434–441 (2018).
  64. Kim, M. *et al.* Analogue switches made from boron nitride monolayers for application in 5G and terahertz communication systems. *Nat. Electron.* **3**, 479–485 (2020).
  65. Sorianello, V. *et al.* Graphene–silicon phase modulators with gigahertz bandwidth. *Nat. Photonics* **12**, 40–44 (2018).
  66. Wang, Y. *et al.* All-Optical Phosphorene Phase Modulator with Enhanced Stability Under Ambient Conditions. *Laser Photon. Rev.* **12**, 1800016 (2018).
  67. Wang, H., Hsu, A. & Palacios, T. Graphene Electronics for RF Applications. *IEEE Microw. Mag.* **13**, 114–125 (2012).
  68. Yasir, M. *et al.* Tunable Phase Shifter Based on Few-Layer Graphene Flakes. *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* **29**, 47–49 (2019).
  69. Dmitriev, V., Castro, W. & Nascimento, C. THz dynamically controllable graphene Y-circulator. in *2017 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)* vols 2017-Janua 1–5 (IEEE, 2017).
  70. Montanaro, A. *et al.* Thirty Gigahertz Optoelectronic Mixing in Chemical Vapor Deposited Graphene. *Nano Lett.* **16**, 2988–2993 (2016).
  71. Zhang, X. *et al.* Two-dimensional MoS<sub>2</sub>-enabled flexible rectenna for Wi-Fi-band wireless energy harvesting. *Nature* **566**, 368–372 (2019).
  72. Zhang, D. *et al.* High-performance microwave absorption materials based on MoS<sub>2</sub>-graphene isomorphic hetero-structures. *J. Alloys Compd.* **758**, 62–71 (2018).
  73. Song, W.-L. *et al.* Facile fabrication of ultrathin graphene papers for effective electromagnetic shielding. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5057–5064 (2014).
  74. Tao, L. *et al.* Centimeter-Scale CVD Growth of Highly Crystalline Single-Layer MoS<sub>2</sub> Film with Spatial Homogeneity and the Visualization of Grain Boundaries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12073–12081 (2017).
  75. Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. & Kis, A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147–150 (2011).

- 
76. Jariwala, D. *et al.* Band-like transport in high mobility unencapsulated single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 173107 (2013).
  77. Chen, W. *et al.* Oxygen-Assisted Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal and High-Quality Monolayer MoS<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15632–15635 (2015).
  78. Kim, S. *et al.* High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS<sub>2</sub> crystals. *Nat. Commun.* **3**, 1011 (2012).
  79. Bao, W., Cai, X., Kim, D., Sridhara, K. & Fuhrer, M. S. High mobility ambipolar MoS<sub>2</sub> field-effect transistors: Substrate and dielectric effects. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 042104 (2013).
  80. Das, S., Chen, H.-Y., Penumatcha, A. V. & Appenzeller, J. High Performance Multilayer MoS<sub>2</sub> Transistors with Scandium Contacts. *Nano Lett.* **13**, 100–105 (2013).
  81. Ovchinnikov, D., Allain, A., Huang, Y.-S., Dumcenco, D. & Kis, A. Electrical Transport Properties of Single-Layer WS<sub>2</sub>. *ACS Nano* **8**, 8174–8181 (2014).
  82. Fang, H. *et al.* High-Performance Single Layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with Chemically Doped Contacts. *Nano Lett.* **12**, 3788–3792 (2012).
  83. Liu, W. *et al.* Role of Metal Contacts in Designing High-Performance Monolayer n-Type WSe<sub>2</sub> Field Effect Transistors. *Nano Lett.* **13**, 1983–1990 (2013).
  84. Radisavljevic, B. & Kis, A. Mobility engineering and a metal–insulator transition in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* **12**, 815–820 (2013).
  85. Liu, H. & Ye, P. D. MoS<sub>2</sub> Dual-Gate MOSFET With Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Top-Gate Dielectric. *IEEE Electron Device Lett.* **33**, 546–548 (2012).
  86. Feng, Y. *et al.* Synthesis of Large-Area Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulfide with Tunable Grain Size in a H<sub>2</sub> Atmosphere. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 22587–22593 (2015).
  87. Chen, P.-C. *et al.* Effective N-methyl-2-pyrrolidone wet cleaning for fabricating high-performance monolayer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nano Res.* **12**, 303–308 (2019).
  88. Wu, W. *et al.* High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS<sub>2</sub> grains. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 142106 (2013).
  89. Nourbakhsh, A. *et al.* MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistor with Sub-10 nm Channel Length. *Nano Lett.* **16**, 7798–7806 (2016).
  90. Jain, A. *et al.* One-Dimensional Edge Contacts to a Monolayer Semiconductor. *Nano Lett.* **19**, 6914–6923 (2019).
  91. McClellan, C. J., Yalon, E., Smithe, K. K. H., Suryavanshi, S. V. & Pop, E. Effective n-type doping of monolayer MoS<sub>2</sub> by AlOx. in *2017 75th Annual Device Research Conference (DRC)* vol. 4329 1–2 (IEEE, 2017).
  92. Lockhart de la Rosa, C. J. *et al.* Highly efficient and stable MoS<sub>2</sub> FETs with reversible n-doping using a dehydrated poly(vinyl-alcohol) coating. *Nanoscale* **9**, 258–265 (2017).
  93. Ayari, A., Cobas, E., Ogundadegbe, O. & Fuhrer, M. S. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *J. Appl. Phys.* **101**, 014507 (2007).
  94. Huo, N. *et al.* High carrier mobility in monolayer CVD-grown MoS<sub>2</sub> through phonon suppression.
-

- 
- Nanoscale* **10**, 15071–15077 (2018).
95. *Emerging Nanoelectronic Devices*. (John Wiley & Sons Ltd, 2014). doi:10.1002/9781118958254.
  96. Zhang, W., Huang, Z., Zhang, W. & Li, Y. Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility. *Nano Res.* **7**, 1731–1737 (2014).
  97. Rawat, A., Jena, N., Dimple, D. & De Sarkar, A. A comprehensive study on carrier mobility and artificial photosynthetic properties in group VI B transition metal dichalcogenide monolayers. *J. Mater. Chem. A* **6**, 8693–8704 (2018).
  98. Liu, H. *et al.* Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* **8**, 4033–4041 (2014).
  99. Chen, X. *et al.* High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. *Nat. Commun.* **6**, 7315 (2015).
  100. Li, L. *et al.* Black phosphorus field-effect transistors. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 372–377 (2014).
  101. Koenig, S. P., Doganov, R. A., Schmidt, H., Castro Neto, A. H. & Özyilmaz, B. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 103106 (2014).
  102. Buscema, M. *et al.* Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nano Lett.* **14**, 3347–3352 (2014).
  103. Du, Y., Liu, H., Deng, Y. & Ye, P. D. Device Perspective for Black Phosphorus Field-Effect Transistors: Contact Resistance, Ambipolar Behavior, and Scaling. *ACS Nano* **8**, 10035–10042 (2014).
  104. Na, J. *et al.* Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Reduced Current Fluctuation. *ACS Nano* **8**, 11753–11762 (2014).
  105. Avsar, A. *et al.* Air-Stable Transport in Graphene-Contacted, Fully Encapsulated Ultrathin Black Phosphorus-Based Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **9**, 4138–4145 (2015).
  106. Kamalakar, M. V., Madhushankar, B. N., Dankert, A. & Dash, S. P. Low Schottky Barrier Black Phosphorus Field-Effect Devices with Ferromagnetic Tunnel Contacts. *Small* **11**, 2209–2216 (2015).
  107. Long, G. *et al.* Achieving Ultrahigh Carrier Mobility in Two-Dimensional Hole Gas of Black Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 7768–7773 (2016).
  108. Kedzierski, J., Hsu, P.-L., Healey, P., Wyatt, P. & Keast, C. Epitaxial graphene transistors on SiC substrates. in *2008 Device Research Conference* vol. 89 25–26 (IEEE, 2008).
  109. Das, A. *et al.* Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210–215 (2008).
  110. Echtermeyer, T. J. *et al.* Graphene field-effect devices. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **148**, 19–26 (2007).
  111. Liang, X., Fu, Z. & Chou, S. Y. Graphene Transistors Fabricated via Transfer-Printing In Device Active-Areas on Large Wafer. *Nano Lett.* **7**, 3840–3844 (2007).
  112. Liao, L. *et al.* High-oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 6711–6715 (2010).
  113. Park, J. *et al.* Single-Gate Bandgap Opening of Bilayer Graphene by Dual Molecular Doping. *Adv.*

- Mater.* **24**, 407–411 (2012).
114. Szafranek, B. N., Schall, D., Otto, M., Neumaier, D. & Kurz, H. High On/Off Ratios in Bilayer Graphene Field Effect Transistors Realized by Surface Dopants. *Nano Lett.* **11**, 2640–2643 (2011).
  115. Dragoman, M., Dinescu, A. & Dragoman, D. Solving the graphene electronics conundrum: High mobility and high on-off ratio in graphene nanopatterned transistors. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **97**, 296–301 (2018).
  116. Jangid, P., Pathan, D. & Kottantharayil, A. Graphene nanoribbon transistors with high ION/IOFF ratio and mobility. *Carbon N. Y.* **132**, 65–70 (2018).
  117. Schmitz, M. *et al.* High mobility dry-transferred CVD bilayer graphene. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 263110 (2017).
  118. Castellanos-Gomez, A. Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4280–4291 (2015).
  119. Kern, L.-M. *et al.* Atomic layer deposition of a MgO barrier for a passivated black phosphorus spintronics platform. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 053107 (2019).
  120. Graphene/2D | Samsung Advanced Institute of Technology. <https://www.sait.samsung.co.kr/saithome/mobile/research/graphene.do>.
  121. Li, L., Ma, T. & Zhang, N. Horizons Community Board collection – emerging 2D materials for energy and electronics applications. *Nanoscale Horizons* **4**, 1027–1028 (2019).
  122. Degans, H. Imec shows excellent performance in ultra-scaled FETs with 2D-material channel. <https://www.imec-int.com/en/articles/imec-shows-excellent-performance-in-ultra-scaled-fets-with-2d-material-channel>.
  123. Radu, I. A 300mm platform for 2D-material based MOSFET devices. <https://www.imec-int.com/en/imec-magazine/imec-magazine-february-2019/a-300mm-platform-for-2d-material-based-mosfet-devices>.
  124. Mzali, S. Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène : application aux composants optoélectroniques hyperfréquences. (Université Paris Saclay (COMUE), 2016).
  125. Montanaro, A. Study of graphene-based high frequency optoelectronic devices for optoelectronic mixing. (Université Paris Saclay, 2020).
  126. Kim, K., Choi, J.-Y., Kim, T., Cho, S.-H. & Chung, H.-J. A role for graphene in silicon-based semiconductor devices. *Nature* **479**, 338–344 (2011).
  127. Schwierz, F. Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487–496 (2010).
  128. Reddy, D., Register, L. F., Carpenter, G. D. & Banerjee, S. K. Graphene field-effect transistors. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 019501 (2012).
  129. Cao, X. *et al.* Band Gap Opening of Graphene by Forming Heterojunctions with the 2D Carbonitrides Nitrogenated Holey Graphene, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and g-CN: Electric Field Effect. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11299–11305 (2016).
  130. Tang, S., Wu, W., Xie, X., Li, X. & Gu, J. Band gap opening of bilayer graphene by graphene oxide support doping. *RSC Adv.* **7**, 9862–9871 (2017).

- 
131. Bandeira, N. S., da Costa, D. R., Chaves, A., Farias, G. A. & Filho, R. N. C. Gap opening in graphene nanoribbons by application of simple shear strain and in-plane electric field. *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 065503 (2021).
  132. Frindt, R. F. Single Crystals of MoS<sub>2</sub> Several Molecular Layers Thick. *J. Appl. Phys.* **37**, 1928–1929 (1966).
  133. Kuc, A. Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. in *Chemical Modelling* vol. 11 1–29 (2015).
  134. Nayak, A. P. *et al.* Pressure-Dependent Optical and Vibrational Properties of Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Lett.* **15**, 346–353 (2015).
  135. Eda, G. *et al.* Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano* **6**, 7311–7317 (2012).
  136. HQ graphene is a manufacturer of high quality 2D crystals. <http://www.hqgraphene.com/>.
  137. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Elastic Properties of Freely Suspended MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *Adv. Mater.* **24**, 772–775 (2012).
  138. Gu, X., Li, B. & Yang, R. Layer thickness-dependent phonon properties and thermal conductivity of MoS<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **119**, 085106 (2016).
  139. Li, X.-L. *et al.* Layer-Number Dependent Optical Properties of 2D Materials and Their Application for Thickness Determination. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1604468 (2017).
  140. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012).
  141. Butler, S. Z. *et al.* Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898–2926 (2013).
  142. Niu, Y. *et al.* Thickness-Dependent Differential Reflectance Spectra of Monolayer and Few-Layer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Nanomaterials* **8**, 725 (2018).
  143. Woo, S., Park, H. C. & Son, Y.-W. Poisson's ratio in layered two-dimensional crystals. *Phys. Rev. B* **93**, 075420 (2016).
  144. Tamulewicz, M. *et al.* Layer number dependence of the work function and optical properties of single and few layers MoS<sub>2</sub>: effect of substrate. *Nanotechnology* **30**, 245708 (2019).
  145. Splendiani, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010).
  146. Desai, S. B. *et al.* Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers. *Adv. Mater.* **28**, 4053–4058 (2016).
  147. Magda, G. Z. *et al.* Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. *Sci. Rep.* **5**, 14714 (2015).
  148. Coleman, J. N. *et al.* Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **331**, 568–571 (2011).
  149. May, P., Khan, U., Hughes, J. M. & Coleman, J. N. Role of solubility parameters in understanding

- the steric stabilization of exfoliated two-dimensional nanosheets by adsorbed polymers. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11393–11400 (2012).
150. Zeng, Z. *et al.* Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 11093–11097 (2011).
  151. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **340**, 1226419–1226419 (2013).
  152. Varrla, E. *et al.* Large-Scale Production of Size-Controlled MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Shear Exfoliation. *Chem. Mater.* **27**, 1129–1139 (2015).
  153. Mohiuddin, M. *et al.* Liquid Phase Acoustic Wave Exfoliation of Layered MoS<sub>2</sub>: Critical Impact of Electric Field in Efficiency. *Chem. Mater.* **30**, 5593–5601 (2018).
  154. Velický, M. *et al.* Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **12**, 10463–10472 (2018).
  155. Huang, Y. *et al.* Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals. *Nat. Commun.* **11**, 2453 (2020).
  156. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Laser-Thinning of MoS<sub>2</sub>: On Demand Generation of a Single-Layer Semiconductor. *Nano Lett.* **12**, 3187–3192 (2012).
  157. Wu, J. *et al.* Layer Thinning and Etching of Mechanically Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Thermal Annealing in Air. *Small* **9**, n/a-n/a (2013).
  158. Huang, Y. *et al.* An innovative way of etching MoS<sub>2</sub>: Characterization and mechanistic investigation. *Nano Res.* **6**, 200–207 (2013).
  159. Liu, Y. *et al.* Layer-by-Layer Thinning of MoS<sub>2</sub> by Plasma. *ACS Nano* **7**, 4202–4209 (2013).
  160. Xiao, S. *et al.* Atomic-layer soft plasma etching of MoS<sub>2</sub>. *Sci. Rep.* **6**, 19945 (2016).
  161. Varghese, A., Sharma, C. H. & Thalakulam, M. Topography preserved microwave plasma etching for top-down layer engineering in MoS<sub>2</sub> and other van der Waals materials. *Nanoscale* **9**, 3818–3825 (2017).
  162. Lee, Y.-H. *et al.* Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **24**, 2320–2325 (2012).
  163. van der Zande, A. M. *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Mater.* **12**, 554–561 (2013).
  164. Najmaei, S. *et al.* Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat. Mater.* **12**, 754–759 (2013).
  165. Zhou, J. *et al.* A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature* **556**, 355–359 (2018).
  166. Ahn, C. *et al.* Low-Temperature Synthesis of Large-Scale Molybdenum Disulfide Thin Films Directly on a Plastic Substrate Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **27**, 5223–5229 (2015).
  167. Xie, Y. *et al.* Controllable growth of monolayer MoS<sub>2</sub> by chemical vapor deposition via close MoO<sub>2</sub> precursor for electrical and optical applications. *Nanotechnology* **28**, 084001 (2017).



- 
168. Zhan, L., Wan, W., Zhu, Z., Shih, T.-M. & Cai, W. MoS<sub>2</sub> materials synthesized on SiO<sub>2</sub>/Si substrates via MBE. *J. Phys. Conf. Ser.* **864**, 012037 (2017).
  169. El Kazzi, S. *et al.* MoS<sub>2</sub> synthesis by gas source MBE for transition metal dichalcogenides integration on large scale substrates. *J. Appl. Phys.* **123**, 135702 (2018).
  170. Liu, K.-K. *et al.* Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS<sub>2</sub> Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Lett.* **12**, 1538–1544 (2012).
  171. Zhan, Y., Liu, Z., Najmaei, S., Ajayan, P. M. & Lou, J. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS<sub>2</sub> Atomic Layers on a SiO<sub>2</sub> Substrate. *Small* **8**, 966–971 (2012).
  172. Lin, Y.-C. *et al.* Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by MoO<sub>3</sub> sulfurization. *Nanoscale* **4**, 6637 (2012).
  173. Tan, L. K. *et al.* Atomic layer deposition of a MoS<sub>2</sub> film. *Nanoscale* **6**, 10584–10588 (2014).
  174. Valdivia, A., Tweet, D. J. & Conley, J. F. Atomic layer deposition of two dimensional MoS<sub>2</sub> on 150 mm substrates. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 021515 (2016).
  175. Siegel, G., Venkata Subbaiah, Y. P., Prestgard, M. C. & Tiwari, A. Growth of centimeter-scale atomically thin MoS<sub>2</sub> films by pulsed laser deposition. *APL Mater.* **3**, 056103 (2015).
  176. Serna, M. I. *et al.* Large-Area Deposition of MoS<sub>2</sub> by Pulsed Laser Deposition with In Situ Thickness Control. *ACS Nano* **10**, 6054–6061 (2016).
  177. Tumino, F., Casari, C. S., Passoni, M., Russo, V. & Li Bassi, A. Pulsed laser deposition of single-layer MoS<sub>2</sub> on Au(111): from nanosized crystals to large-area films. *Nanoscale Adv.* **1**, 643–655 (2019).
  178. Godel, F. *et al.* WS<sub>2</sub> 2D Semiconductor Down to Monolayers by Pulsed-Laser Deposition for Large-Scale Integration in Electronics and Spintronics Circuits. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 7908–7916 (2020).
  179. Zatko, V. *et al.* Band-Gap Landscape Engineering in Large-Scale 2D Semiconductor van der Waals Heterostructures. *ACS Nano* acsnano.1c00544 (2021) doi:10.1021/acsnano.1c00544.
  180. Häkkinen, H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **4**, 443–455 (2012).
  181. Gao, J. *et al.* Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **10**, 2628–2635 (2016).
  182. Budania, P. *et al.* Long-term stability of mechanically exfoliated MoS<sub>2</sub> flakes. *MRS Commun.* **7**, 813–818 (2017).
  183. Lin, Y.-C., Dumcenco, D. O., Huang, Y.-S. & Suenaga, K. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS<sub>2</sub>. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 391–396 (2014).
  184. Benameur, M. M. *et al.* Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology* **22**, 125706 (2011).
  185. Lin, T. *et al.* Controlled Layer-by-Layer Etching of MoS<sub>2</sub>. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 15892–15897 (2015).
  186. Wu, D. *et al.* E'' Raman Mode in Thermal Strain-Fractured CVD-MoS<sub>2</sub>. *Crystals* **6**, 151 (2016).

- 
187. Galbiati, M. *et al.* A Local Study of the Transport Mechanisms in MoS<sub>2</sub> Layers for Magnetic Tunnel Junctions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 30017–30021 (2018).
  188. Michail, A., Delikoukos, N., Parthenios, J., Galiotis, C. & Papagelis, K. Optical detection of strain and doping inhomogeneities in single layer MoS<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 173102 (2016).
  189. Quereda, J., Castellanos-Gomez, A., Agrait, N. & Rubio-Bollinger, G. Single-layer MoS<sub>2</sub> roughness and sliding friction quenching by interaction with atomically flat substrates. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 053111 (2014).
  190. Uchiyama, Y. *et al.* Momentum-forbidden dark excitons in hBN-encapsulated monolayer MoS<sub>2</sub>. *npj 2D Mater. Appl.* **3**, 26 (2019).
  191. Buscema, M., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J. & Castellanos-Gomez, A. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Res.* **7**, 561–571 (2014).
  192. Li, H. *et al.* From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1385–1390 (2012).
  193. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. & Eklund. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **6**, 2667–2673 (2006).
  194. Li, S.-L. *et al.* Quantitative Raman Spectrum and Reliable Thickness Identification for Atomic Layers on Insulating Substrates. *ACS Nano* **6**, 7381–7388 (2012).
  195. Man, M. K. L. *et al.* Protecting the properties of monolayer MoS<sub>2</sub> on silicon based substrates with an atomically thin buffer. *Sci. Rep.* **6**, 20890 (2016).
  196. Li, Y. *et al.* Photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> on LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Nanoscale* **6**, 15248–15254 (2014).
  197. Scheuschner, N., Gillen, R., Staiger, M. & Maultzsch, J. Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **91**, 235409 (2015).
  198. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
  199. Lee, J.-U., Park, J., Son, Y.-W. & Cheong, H. Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS<sub>2</sub>. *Nanoscale* **7**, 3229–3236 (2015).
  200. Rice, C. *et al.* Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **87**, 081307 (2013).
  201. Mao, N., Chen, Y., Liu, D., Zhang, J. & Xie, L. Solvatochromic Effect on the Photoluminescence of MoS<sub>2</sub> Monolayers. *Small* **9**, 1312–1315 (2013).
  202. Conley, H. J. *et al.* Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **13**, 3626–3630 (2013).
  203. Hui, Y. Y. *et al.* Exceptional Tunability of Band Energy in a Compressively Strained Trilayer MoS<sub>2</sub> Sheet. *ACS Nano* **7**, 7126–7131 (2013).
  204. Scalise, E., Houssa, M., Pourtois, G., Afanas'ev, V. V. & Stesmans, A. First-principles study of strained 2D MoS<sub>2</sub>. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **56**, 416–421 (2014).

- 
205. Mignuzzi, S. *et al.* Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **91**, 195411 (2015).
206. Zhang, X. *et al.* Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **87**, 115413 (2013).
207. Zeng, H. *et al.* Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS<sub>2</sub> films. *Phys. Rev. B* **86**, 241301 (2012).
208. Zhao, Y. *et al.* Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **13**, 1007–1015 (2013).
209. Mouri, S., Miyauchi, Y. & Matsuda, K. Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Chemical Doping. *Nano Lett.* **13**, 5944–5948 (2013).
210. Nan, H. *et al.* Strong Photoluminescence Enhancement of MoS<sub>2</sub> through Defect Engineering and Oxygen Bonding. *ACS Nano* **8**, 5738–5745 (2014).
211. Wei, X. *et al.* Mo–O bond doping and related-defect assisted enhancement of photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *AIP Adv.* **4**, 123004 (2014).
212. Xia, F., Wang, H. & Jia, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
213. Du, H., Lin, X., Xu, Z. & Chu, D. Recent developments in black phosphorus transistors. *J. Mater. Chem. C* **3**, 8760–8775 (2015).
214. Wang, X. *et al.* Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 517–521 (2015).
215. Yang, J. *et al.* Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light Sci. Appl.* **4**, e312–e312 (2015).
216. Surrente, A. *et al.* Excitons in atomically thin black phosphorus. *Phys. Rev. B* **93**, 121405 (2016).
217. Liang, L. *et al.* Electronic Bandgap and Edge Reconstruction in Phosphorene Materials. *Nano Lett.* **14**, 6400–6406 (2014).
218. Zhu, W. *et al.* Flexible Black Phosphorus Ambipolar Transistors, Circuits and AM Demodulator. *Nano Lett.* **15**, 1883–1890 (2015).
219. Hu, Z. *et al.* Two-dimensional black phosphorus: its fabrication, functionalization and applications. *Nanoscale* **10**, 21575–21603 (2018).
220. Cai, Y., Zhang, G. & Zhang, Y.-W. Layer-dependent Band Alignment and Work Function of Few-Layer Phosphorene. *Sci. Rep.* **4**, 6677 (2015).
221. Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y. & Yang, L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B* **89**, 235319 (2014).
222. Galceran, R. *et al.* Stabilizing ultra-thin black phosphorus with in-situ -grown 1 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 243101 (2017).
223. Favron, A. *et al.* Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nat. Mater.* **14**, 826–832 (2015).

- 
224. Phaneuf-L'Heureux, A.-L. *et al.* Polarization-Resolved Raman Study of Bulk-like and Davydov-Induced Vibrational Modes of Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 7761–7767 (2016).
225. Guan, L. *et al.* Metal-assisted exfoliation of few-layer black phosphorus with high yield. *Chem. Commun.* **54**, 595–598 (2018).
226. Tan, P. H. *et al.* The shear mode of multilayer graphene. *Nat. Mater.* **11**, 294–300 (2012).
227. Dong, S. *et al.* Ultralow-Frequency Collective Compression Mode and Strong Interlayer Coupling in Multilayer Black Phosphorus. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 087401 (2016).
228. Shulenburger, L., Baczewski, A. D., Zhu, Z., Guan, J. & Tománek, D. The Nature of the Interlayer Interaction in Bulk and Few-Layer Phosphorus. *Nano Lett.* **15**, 8170–8175 (2015).
229. Brent, J. R. *et al.* Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem. Commun.* **50**, 13338–13341 (2014).
230. Yasaei, P. *et al.* High-Quality Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid-Phase Exfoliation. *Adv. Mater.* **27**, 1887–1892 (2015).
231. Hanlon, D. *et al.* Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nat. Commun.* **6**, 8563 (2015).
232. Kang, J. *et al.* Stable aqueous dispersions of optically and electronically active phosphorene. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 11688–11693 (2016).
233. Chen, L. *et al.* Scalable Clean Exfoliation of High-Quality Few-Layer Black Phosphorus for a Flexible Lithium Ion Battery. *Adv. Mater.* **28**, 510–517 (2016).
234. Li, J. *et al.* Ultrafast Electrochemical Expansion of Black Phosphorus toward High-Yield Synthesis of Few-Layer Phosphorene. *Chem. Mater.* **30**, 2742–2749 (2018).
235. Lu, W. *et al.* Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Res.* **7**, 853–859 (2014).
236. Pei, J. *et al.* Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nat. Commun.* **7**, 10450 (2016).
237. Liu, X. *et al.* Scanning Probe Nanopatterning and Layer-by-Layer Thinning of Black Phosphorus. *Adv. Mater.* **29**, 1604121 (2017).
238. Zhang, J. L. *et al.* Epitaxial Growth of Single Layer Blue Phosphorus: A New Phase of Two-Dimensional Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 4903–4908 (2016).
239. Gu, C. *et al.* Growth of Quasi-Free-Standing Single-Layer Blue Phosphorus on Tellurium Monolayer Functionalized Au(111). *ACS Nano* **11**, 4943–4949 (2017).
240. Yang, Z. *et al.* Field-Effect Transistors Based on Amorphous Black Phosphorus Ultrathin Films by Pulsed Laser Deposition. *Adv. Mater.* **27**, 3748–3754 (2015).
241. Li, X. *et al.* Synthesis of thin-film black phosphorus on a flexible substrate. *2D Mater.* **2**, 031002 (2015).
242. Li, C. *et al.* Synthesis of Crystalline Black Phosphorus Thin Film on Sapphire. *Adv. Mater.* **30**, 1703748 (2018).
-

- 
243. Smith, J. B., Hagaman, D. & Ji, H.-F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology* **27**, 215602 (2016).
244. Island, J. O., Steele, G. A., Zant, H. S. J. van der & Castellanos-Gomez, A. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Mater.* **2**, 011002 (2015).
245. Kim, J.-S. *et al.* Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors. *Sci. Rep.* **5**, 8989 (2015).
246. Kim, J. *et al.* Anomalous polarization dependence of Raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus. *Nanoscale* **7**, 18708–18715 (2015).
247. Ribeiro, H. B., Pimenta, M. A. & de Matos, C. J. S. Raman spectroscopy in black phosphorus. *J. Raman Spectrosc.* **49**, 76–90 (2018).
248. Zhang, S. *et al.* In-Plane Uniaxial Strain in Black Phosphorus Enables the Identification of Crystalline Orientation. *Small* **13**, 1700466 (2017).
249. Zhang, L., Li, H., Sun, C. & Ouyang, G. Strain engineering of the lattice vibration modes in monolayer black phosphorus. *J. Raman Spectrosc.* **51**, 213–220 (2020).
250. Tan, W. C. *et al.* Few-Layer Black Phosphorus Carbide Field-Effect Transistor via Carbon Doping. *Adv. Mater.* **29**, 1700503 (2017).
251. Lv, W. *et al.* Sulfur-Doped Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 9663–9668 (2018).
252. Xu, Y. *et al.* Selenium-Doped Black Phosphorus for High-Responsivity 2D Photodetectors. *Small* **12**, 5000–5007 (2016).
253. Yang, B. *et al.* Te-Doped Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **28**, 9408–9415 (2016).
254. Ling, X. *et al.* Low-Frequency Interlayer Breathing Modes in Few-Layer Black Phosphorus. *Nano Lett.* **15**, 4080–4088 (2015).
255. Carré, E. *et al.* Excitons in bulk black phosphorus evidenced by photoluminescence at low temperature. *2D Mater.* **8**, 021001 (2021).
256. Li, D. *et al.* Tunable bandgap in few-layer black phosphorus by electrical field. *2D Mater.* **4**, 031009 (2017).
257. Zhang, Z. *et al.* Strain-Modulated Bandgap and Piezo-Resistive Effect in Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nano Lett.* **17**, 6097–6103 (2017).
258. Cao, Y. *et al.* Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere. *Nano Lett.* **15**, 4914–4921 (2015).
259. Mzali, S. *et al.* Stabilizing a graphene platform toward discrete components. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 253110 (2016).
260. Wang, J. *et al.* Integration of High- $k$  Oxide on MoS<sub>2</sub> by Using Ozone Pretreatment for High-Performance MoS<sub>2</sub> Top-Gated Transistor with Thickness-Dependent Carrier Scattering Investigation. *Small* **11**, 5932–5938 (2015).
261. Ryu, J. H. *et al.* Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on carrier mobility and ambient stability of few-layer

- MoS<sub>2</sub> field effect transistors. *Curr. Appl. Phys.* **20**, 363–365 (2020).
262. Young, C. D. *et al.* Investigation of Critical Interfaces in Few-Layer MoS<sub>2</sub> Field Effect Transistors with High- $\kappa$  Dielectrics. *ECS Trans.* **80**, 219–225 (2017).
263. Mirabelli, G. *et al.* Air sensitivity of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub>, and HfSe<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* **120**, 125102 (2016).
264. Chai, Y. *et al.* Making one-dimensional electrical contacts to molybdenum disulfide-based heterostructures through plasma etching. *Phys. status solidi* **213**, 1358–1364 (2016).
265. Lee, G.-H. *et al.* Highly Stable, Dual-Gated MoS<sub>2</sub> Transistors Encapsulated by Hexagonal Boron Nitride with Gate-Controllable Contact, Resistance, and Threshold Voltage. *ACS Nano* **9**, 7019–7026 (2015).
266. Fuhrer, M. S. & Hone, J. Measurement of mobility in dual-gated MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 146–147 (2013).
267. Zou, X. *et al.* Interface Engineering for High-Performance Top-Gated MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **26**, 6255–6261 (2014).
268. Price, K. M., Schauble, K. E., McGuire, F. A., Farmer, D. B. & Franklin, A. D. Uniform Growth of Sub-5-Nanometer High- $\kappa$  Dielectrics on MoS<sub>2</sub> Using Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23072–23080 (2017).
269. Qian, Q. *et al.* Improved Gate Dielectric Deposition and Enhanced Electrical Stability for Single-Layer MoS<sub>2</sub> MOSFET with an AlN Interfacial Layer. *Sci. Rep.* **6**, 27676 (2016).
270. Yang, W. *et al.* The Integration of Sub-10 nm Gate Oxide on MoS<sub>2</sub> with Ultra Low Leakage and Enhanced Mobility. *Sci. Rep.* **5**, 11921 (2015).
271. Wang, X. *et al.* Improved integration of ultra-thin high- $\kappa$  dielectrics in few-layer MoS<sub>2</sub> FET by remote forming gas plasma pretreatment. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 053110 (2017).
272. Allain, A., Kang, J., Banerjee, K. & Kis, A. Electrical contacts to two-dimensional semiconductors. *Nat. Mater.* **14**, 1195–1205 (2015).
273. Liu, Y., Duan, X., Huang, Y. & Duan, X. Two-dimensional transistors beyond graphene and TMDCs. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6388–6409 (2018).
274. Li, Y. *et al.* Controlled Gas Molecules Doping of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 27402–27408 (2017).
275. Brus, P. *et al.* Large-Scale-Compatible Stabilization of a 2D Semiconductor Platform toward Discrete Components. *Adv. Electron. Mater.* **2001109**, 2001109 (2021).
276. Doganov, R. A. *et al.* Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere. *Nat. Commun.* **6**, 6647 (2015).
277. Visser, P. J. de *et al.* Spatial conductivity mapping of unprotected and capped black phosphorus using microwave microscopy. *2D Mater.* **3**, 021002 (2016).
278. Kim, J., Baek, S. K., Kim, K. S., Chang, Y. J. & Choi, E. J. Long-term stability study of graphene-passivated black phosphorus under air exposure. *Curr. Appl. Phys.* **16**, 165–169 (2016).
279. Son, Y. *et al.* A study of bilayer phosphorene stability under MoS<sub>2</sub>-passivation. *2D Mater.* **4**,

- 
- 025091 (2017).
280. Jia, J. *et al.* Plasma-Treated Thickness-Controlled Two-Dimensional Black Phosphorus and Its Electronic Transport Properties. *ACS Nano* **9**, 8729–8736 (2015).
281. Wang, G. *et al.* Introduction of Interfacial Charges to Black Phosphorus for a Family of Planar Devices. *Nano Lett.* **16**, 6870–6878 (2016).
282. Wan, B. *et al.* Enhanced stability of black phosphorus field-effect transistors with SiO<sub>2</sub> passivation. *Nanotechnology* **26**, 435702 (2015).
283. Perello, D. J., Chae, S. H., Song, S. & Lee, Y. H. High-performance n-type black phosphorus transistors with type control via thickness and contact-metal engineering. *Nat. Commun.* **6**, 7809 (2015).
284. Wood, J. D. *et al.* Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano Lett.* **14**, 6964–6970 (2014).
285. Luo, W. *et al.* Surface chemistry of black phosphorus under a controlled oxidative environment. *Nanotechnology* **27**, 434002 (2016).
286. Illarionov, Y. Y. *et al.* Long-Term Stability and Reliability of Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **10**, 9543–9549 (2016).
287. Gai, X. *et al.* Oxygen Plasma Produced Stable Few-layer Phosphorene in the Air. in *Photonics and Fiber Technology 2016 (ACOFT, BGPP, NP) AW4C.3* (OSA, 2016). doi:10.1364/ACOFT.2016.AW4C.3.
288. Han, C. *et al.* Oxygen induced strong mobility modulation in few-layer black phosphorus. *2D Mater.* **4**, 021007 (2017).
289. Abate, Y. *et al.* Recent Progress on Stability and Passivation of Black Phosphorus. *Adv. Mater.* **30**, 1704749 (2018).
290. Edmonds, M. T. *et al.* Creating a Stable Oxide at the Surface of Black Phosphorus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 14557–14562 (2015).
291. Ryder, C. R. *et al.* Covalent functionalization and passivation of exfoliated black phosphorus via aryl diazonium chemistry. *Nat. Chem.* **8**, 597–602 (2016).
292. Gamage, S. *et al.* Nanoscopy of Black Phosphorus Degradation. *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1600121 (2016).
293. Li, P. *et al.* Air-Stable Black Phosphorus Devices for Ion Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 24396–24402 (2015).
294. Zhao, Y. *et al.* Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 5003–5007 (2016).
295. Gamage, S. *et al.* Reliable passivation of black phosphorus by thin hybrid coating. *Nanotechnology* **28**, 265201 (2017).
296. Jeon, M. H. *et al.* Controlled MoS<sub>2</sub> layer etching using CF<sub>4</sub> plasma. *Nanotechnology* **26**, 355706 (2015).
297. Lee, B. J., Lee, B. J., Efremov, A., Yang, J.-W. & Kwon, K.-H. Etching Characteristics and Mechanisms
-

- of MoS<sub>2</sub> 2D Crystals in O<sub>2</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 11201–11209 (2016).
298. Ionescu, R. *et al.* Oxygen etching of thick MoS<sub>2</sub> films. *Chem. Commun.* **50**, 11226–11229 (2014).
299. Chowdhury, S. F., Yogeesh, M. N., Banerjee, S. K. & Akinwande, D. Black Phosphorous Thin-Film Transistor and RF Circuit Applications. *IEEE Electron Device Lett.* **37**, 449–451 (2016).
300. Kang, J., Liu, W. & Banerjee, K. High-performance MoS<sub>2</sub> transistors with low-resistance molybdenum contacts. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 093106 (2014).
301. English, C. D., Shine, G., Dorgan, V. E., Saraswat, K. C. & Pop, E. Improved Contacts to MoS<sub>2</sub> Transistors by Ultra-High Vacuum Metal Deposition. *Nano Lett.* **16**, 3824–3830 (2016).
302. Robinson, J. A. *et al.* Contacting graphene. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 053103 (2011).
303. Meersha, A. *et al.* Record low metal — (CVD) graphene contact resistance using atomic orbital overlap engineering. in *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* 5.3.1-5.3.4 (IEEE, 2016). doi:10.1109/IEDM.2016.7838352.
304. Leong, W. S., Nai, C. T. & Thong, J. T. L. What Does Annealing Do to Metal–Graphene Contacts? *Nano Lett.* **14**, 3840–3847 (2014).
305. Wang, L. *et al.* One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. *Science* **342**, 614–617 (2013).
306. Guimarães, M. H. D. *et al.* Atomically Thin Ohmic Edge Contacts Between Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **10**, 6392–6399 (2016).
307. Smith, J. T., Franklin, A. D., Farmer, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. Reducing Contact Resistance in Graphene Devices through Contact Area Patterning. *ACS Nano* **7**, 3661–3667 (2013).
308. Min Song, S., Yong Kim, T., Jae Sul, O., Cheol Shin, W. & Jin Cho, B. Improvement of graphene–metal contact resistance by introducing edge contacts at graphene under metal. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 183506 (2014).
309. Park, H.-Y. *et al.* Extremely Low Contact Resistance on Graphene through n-Type Doping and Edge Contact Design. *Adv. Mater.* **28**, 864–870 (2016).
310. Kappera, R. *et al.* Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat. Mater.* **13**, 1128–1134 (2014).
311. Kwon, H. *et al.* Characterization of Edge Contact: Atomically Resolved Semiconductor–Metal Lateral Boundary in MoS<sub>2</sub>. *Adv. Mater.* **29**, 1–7 (2017).
312. Papadopoulos, N., Island, J. O., van der Zant, H. S. J. & Steele, G. A. Investigating Laser-Induced Phase Engineering in MoS<sub>2</sub> Transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **65**, 4053–4058 (2018).
313. Liu, H. *et al.* Switching Mechanism in Single-Layer Molybdenum Disulfide Transistors: An Insight into Current Flow across Schottky Barriers. *ACS Nano* **8**, 1031–1038 (2014).
314. Gahoi, A. *et al.* Dependable Contact Related Parameter Extraction in Graphene–Metal Junctions. *Adv. Electron. Mater.* **6**, 2000386 (2020).
315. Jena, D., Banerjee, K. & Xing, G. H. Intimate contacts. *Nat. Mater.* **13**, 1076–1078 (2014).



- 
316. Giannazzo, F. *et al.* Impact of contact resistance on the electrical properties of MoS<sub>2</sub> transistors at practical operating temperatures. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 254–263 (2017).
  317. Cui, X. *et al.* Low-Temperature Ohmic Contact to Monolayer MoS<sub>2</sub> by van der Waals Bonded Co/h-BN Electrodes. *Nano Lett.* **17**, 4781–4786 (2017).
  318. Liu, X. *et al.* P-Type Polar Transition of Chemically Doped Multilayer MoS<sub>2</sub> Transistor. *Adv. Mater.* **28**, 2345–2351 (2016).
  319. Leong, W. S. *et al.* Low Resistance Metal Contacts to MoS<sub>2</sub> Devices with Nickel-Etched-Graphene Electrodes. *ACS Nano* **9**, 869–877 (2015).
  320. Xiang, D. *et al.* Surface transfer doping induced effective modulation on ambipolar characteristics of few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* **6**, 6485 (2015).
  321. Chang, H.-M. *et al.* Germanium-doped Metallic Ohmic Contacts in Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Ultra-low Contact Resistance. *Sci. Rep.* **7**, 16857 (2017).
  322. Telesio, F. *et al.* Ohmic contact engineering in few-layer black phosphorus: approaching the quantum limit. *Nanotechnology* **31**, 334002 (2020).
  323. Reyes, A. C. *et al.* Coplanar waveguides and microwave inductors on silicon substrates. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **43**, 2016–2022 (1995).
  324. Ziaei, A., Dean, T. & Mancuso, Y. Lifetime characterization of capacitive power RF MEMS switches. in *2005 European Microwave Conference* vol. 3 4 pp. – 1458 (IEEE, 2005).
  325. Dragoman, M. *et al.* MoS<sub>2</sub> thin films as electrically tunable materials for microwave applications. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243109 (2015).
  326. Birmpiliotis, D., Koutsourelis, M., Kohylas, J., Papaioannou, G. & Ziaei, A. Charging mechanisms in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric films for MEMS capacitive switches. *Microelectron. Reliab.* **88–90**, 840–845 (2018).
  327. Tripon-Canseliet, C. *et al.* Experimental Microwave Complex Conductivity Extraction of Vertically Aligned MWCNT Bundles for Microwave Subwavelength Antenna Design. *Micromachines* **10**, 566 (2019).
  328. Blake, P. *et al.* Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
  329. Aspnes, D. E. & Studna, A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* **27**, 985–1009 (1983).
  330. Malitson, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205 (1965).
  331. Weber, J. W., Calado, V. E. & van de Sanden, M. C. M. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 091904 (2010).
  332. Ermolaev, G. A., Yakubovsky, D. I., Stebunov, Y. V., Arsenin, A. V. & Volkov, V. S. Spectral ellipsometry of monolayer transition metal dichalcogenides: Analysis of excitonic peaks in dispersion. *J. Vac. Sci. Technol. B* **38**, 014002 (2020).
  333. Huang, Y. *et al.* Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **9**, 10612–10620 (2015).
  334. Dlubak, B. *et al.* Are Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene? *Appl.*

- Phys. Lett.* **97**, 092502 (2010).
335. Green, T. A. Gold etching for microfabrication. *Gold Bull.* **47**, 205–216 (2014).
336. Serpe, A., Marchiò, L., Artizzu, F., Mercuri, M. L. & Deplano, P. Effective One-Step Gold Dissolution Using Environmentally Friendly Low-Cost Reagents. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 10111–10114 (2013).
337. McDonnell, S., Smyth, C., Hinkle, C. L. & Wallace, R. M. MoS<sub>2</sub>–Titanium Contact Interface Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8289–8294 (2016).
338. Radisavljevic, B., Whitwick, M. B. & Kis, A. Addendum: Small-signal amplifier based on single-layer MoS<sub>2</sub> [Appl. Phys. Lett. 101, 043103 (2012)]. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 059901 (2013).
339. Polyushkin, D. K. *et al.* Analogue two-dimensional semiconductor electronics. *Nat. Electron.* **3**, 486–491 (2020).
340. Yu, Z. *et al.* Towards intrinsic charge transport in monolayer molybdenum disulfide by defect and interface engineering. *Nat. Commun.* **5**, 5290 (2014).
341. Lembke, D., Allain, A. & Kis, A. Thickness-dependent mobility in two-dimensional MoS<sub>2</sub> transistors. *Nanoscale* **7**, 6255–6260 (2015).
342. Gao, J., Zhang, G. & Zhang, Y.-W. The Critical Role of Substrate in Stabilizing Phosphorene Nanoflake: A Theoretical Exploration. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4763–4771 (2016).
343. Zeng, J., Cui, P. & Zhang, Z. Half Layer By Half Layer Growth of a Blue Phosphorene Monolayer on a GaN(001) Substrate. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 046101 (2017).
344. Han, N., Gao, N. & Zhao, J. Initial Growth Mechanism of Blue Phosphorene on Au(111) Surface. *J. Phys. Chem. C* **121**, 17893–17899 (2017).
345. Qiu, L., Dong, J. C. & Ding, F. Selective growth of two-dimensional phosphorene on catalyst surface. *Nanoscale* **10**, 2255–2259 (2018).
346. Li, J. *et al.* Growth of Black Phosphorus Nanobelts and Microbelts. *Small* **14**, 1702501 (2018).
347. Zhu, H. *et al.* Remote Plasma Oxidation and Atomic Layer Etching of MoS<sub>2</sub>. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 19119–19126 (2016).
348. Vancsó, P. *et al.* The intrinsic defect structure of exfoliated MoS<sub>2</sub> single layers revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *Sci. Rep.* **6**, 29726 (2016).
349. Koós, A. A. *et al.* STM study of the MoS<sub>2</sub> flakes grown on graphite: A model system for atomically clean 2D heterostructure interfaces. *Carbon N. Y.* **105**, 408–415 (2016).
350. Stanford, M. G., Rack, P. D. & Jariwala, D. Emerging nanofabrication and quantum confinement techniques for 2D materials beyond graphene. *npj 2D Mater. Appl.* **2**, 20 (2018).
351. Walter, T. N., Kwok, F., Simchi, H., Aldosari, H. M. & Mohny, S. E. Oxidation and oxidative vapor-phase etching of few-layer MoS<sub>2</sub>. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 021203 (2017).
352. Hong, J. *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* **6**, 6293 (2015).
353. Nerl, H. C. *et al.* Probing the local nature of excitons and plasmons in few-layer MoS<sub>2</sub>. *npj 2D*

- 
- Mater. Appl.* **1**, 2 (2017).
354. Shen, L., Mecklenburg, M., Dhall, R., Regan, B. C. & Cronin, S. B. Measuring nanoscale thermal gradients in suspended MoS<sub>2</sub> with STEM-EELS. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 153108 (2019).
  355. Kiraly, B., Hauptmann, N., Rudenko, A. N., Katsnelson, M. I. & Khajetoorians, A. A. Probing Single Vacancies in Black Phosphorus at the Atomic Level. *Nano Lett.* **17**, 3607–3612 (2017).
  356. Schroder, D. K. *Semiconductor material and device characterization, Third Edition*. (John Wiley & Sons Ltd, 2006).
  357. Zhu, W., Park, S., Yogeesh, M. N. & Akinwande, D. Advancements in 2D flexible nanoelectronics: from material perspectives to RF applications. *Flex. Print. Electron.* **2**, 043001 (2017).
  358. Kanahashi, K., Pu, J. & Takenobu, T. 2D Materials for Large-Area Flexible Thermoelectric Devices. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1902842 (2020).
  359. Dong, T., Simões, J. & Yang, Z. Flexible Photodetector Based on 2D Materials: Processing, Architectures, and Applications. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 1901657 (2020).
  360. Bandstructure and Related Properties. in *Silicon-Germanium Strained Layers and Heterostructures* (eds. Jain, S. C. & Willander, M.) 91–145 (2003). doi:10.1016/S0080-8784(03)80018-2.



**Titre :** Stabilisation grande surface de semi-conducteurs bidimensionnels pour une intégration dans des composants discrets

**Mots clés :** Semi-conducteurs 2D, Composants discrets, Fabrication, Caractérisation, Dispositif, MoS<sub>2</sub>, Phosphore noir

**Résumé :** Cette thèse porte sur les matériaux bidimensionnels (2D), une nouvelle génération de matériaux dont le représentant le plus connu est le graphène. Elle s'intéresse plus particulièrement aux possibilités offertes par une nouvelle génération de matériaux 2D à fort potentiel pour l'électronique : les semi-conducteurs MoS<sub>2</sub> et phosphore noir. En adaptant les moyens de caractérisation et de fabrication utilisés dans la micro- et nano-électronique, j'ai développé et évalué les briques technologiques nécessaires à la fabrication de dispositifs avec ces matériaux tout en me plaçant dans des conditions réelles d'intégration. Mes travaux m'ont permis d'aboutir à la stabilisation et au développement au-delà de l'état de l'art d'une plateforme grande surface basée sur ces semi-conducteurs 2D en vue de leur intégration dans des composants discrets.

**Title:** Large-scale stabilization of bidimensional semiconductor towards integration into discrete components

**Keywords:** 2D semiconductors, Discrete components, Fabrication, Characterization, Device, MoS<sub>2</sub>, Black phosphorus

**Abstract:** This thesis deals with bidimensional materials (2D), a new generation of materials whose most representative example is graphene. Specifically, this study focuses on the possibilities offered by a new generation of 2D materials with a strong potential: semiconductors MoS<sub>2</sub> and black phosphorus. By adapting standard characterization and micro- and nano-electronic fabrication methods, I developed and assessed the technological bricks necessary for the integration of these materials in industrial applications. My work resulted in the stabilization and development, beyond state of the art, of a large-scale platform based on 2D semiconductors towards integration into discrete components.