



**HAL**  
open science

# Synthèse contrôlée de couches de PtSe<sub>2</sub> par épitaxie par jets moléculaires pour les dispositifs optoélectroniques dans l'infrarouge

Ivan Verschueren

► **To cite this version:**

Ivan Verschueren. Synthèse contrôlée de couches de PtSe<sub>2</sub> par épitaxie par jets moléculaires pour les dispositifs optoélectroniques dans l'infrarouge. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IPPAX046 . tel-04085193

**HAL Id: tel-04085193**

**<https://theses.hal.science/tel-04085193>**

Submitted on 28 Apr 2023

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

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

# Synthèse contrôlée de $\text{PtSe}_2$ par épitaxie par jets moléculaires pour des applications optoélectroniques dans le proche infrarouge

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris  
préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°626 Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de  
Paris ED IP Paris  
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 13/06/2022, par

**Ivan Verschueren**

Composition du Jury :

Hamid Oughaddou Professeur, CY Cergy Paris University, (ISMO-CNRS)	Président
Juliette Mangeney Directrice de recherches, ENS, (LPENS)	Rapporteur
Jean-Noël Aqua Maître de conférences, Sorbonne Université, (INSP)	Rapporteur
Vincent Derycke Chercheur, CEA Paris-Saclay, (LICSEN)	Examineur
Hanako Okuno Chercheuse, CEA Grenoble, (LEMMA)	Examineur
Abdelkarim Ouerghi Directeur de recherches, C2N, (Mat2D)	Examineur
Didier Pribat Directeur de recherches émérite, CNRS, (LPICM)	Directeur de thèse
Legagneux Pierre Chercheur, Thales Research & Technology, (LMNP)	Co-Directeur de thèse



# Remerciements

Par ces quelques mots je vais tenter de remercier tous ceux qui m'ont aidé pendant ces trois années. Tout d'abord, un grand merci à mes encadrants, Pierre Legagneux et Didier Pribat, pour leur confiance, leur soutien et leur aide tout au long de ce projet ambitieux.

Je remercie également Juliette Mangeney, Jean-Noël Aqua, Vincent Derycke, Abdelkarim Ouerghi, Hanako Okuno et Hamid Oughaddou d'avoir accepté de relire ce manuscrit et de faire partie de mon jury.

Merci à Arnaud Brignon et Daniel Dolfi de m'avoir accueilli au sein du LMNP et de GRP, ainsi que Pere Roca i Cabarrocas et Yvan Bonnassieux pour leur accueil au LPICM.

J'ai eu la chance de compter sur le soutien et l'aide de nombreuses personnes au cours de ces trois années, tout d'abord au sein de l'équipe Nanocarb. Directement sur la MBE, j'ai pu compter sur le travail de Loïc Soriano-Rodriguez puis d'Eva Desgué pour m'épauler. Je souhaite d'ailleurs à cette dernière toute la réussite qu'elle mérite dans la suite de ce travail. Au niveau du projet, merci à Laurent Gangloff et Eva Grimaldi pour leur aide sur la préparation de substrat et l'analyse des résultats, je n'aurai pas pu le faire sans vous.

Je remercie également le C2N, en la personne de Jean-Christophe Harmand pour l'accueil, et ceux qui m'y ont aidé, Julien Chaste et Cléophanie Brochard au Raman, Abdelkarim Ouerghi pour ses conseils et pour le LEED (entre autres), Christophe David pour l'AFM et Ludovic Largeau pour la DRX et le TEM. Merci pour votre aide, qui fut grandement appréciée.

Au sein du LPICM, j'ai eu la chance de pouvoir compter sur l'aide de Costel-Sorin Cojocar pour la recette de croissance, d'Ileana Florea pour les coupes FIB et le TEM (encore merci pour ton temps) et Romain Bude pour les galères de recuit d'échantillons implantés.

Merci à Emmanuel Baudin et Marin Tharrault du LPENS pour les échantillons, les discussions et les analyses. Merci à Hanako Okuno du CEA pour sa maîtrise de VESTA et ses réflexions sur l'alignement avec le substrat, ce fut très instructif.

J'ai également reçu l'aide de nombreuses personnes à TRT, Aymeric Vecchiola (merci pour l'AFM et les analyses d'images), Anke Sanders (merci pour l'XPS) et Bruno Dlubak (j'espère que tu pourras tirer des dispositifs de nos échantillons) de l'UMR CNRS/Thalès. Merci à tout le LTCA, et en particulier Doriane Jussey pour son excellent travail en techno, Bernard Servet et Dominique Carisetti pour leur connaissance du Raman et de la méthode de van der Pauw, Patrick Plouhinec pour les dépôts et Etienne Eustache pour les recuits. Merci à Tiphaine Cerba pour les différentes discussions, qui m'ont bien aidé.

Viennent ceux qui m'ont aidé indirectement. Les amies de lycée, merci à vous, Elodie, Clara, Sophie, Cécile, Lenka ; les potes d'Ecole, Younes, Solen, Juliette, Maël, Jérémy, Cédric, Philibert, Gabriel, Guillaume et enfin les copains d'Arkose, trop nombreux pour tous les nommer, mais en vrac Dorian, Kévin, Yomi, Dim, Raph, Ludo, Eric, Gauthier, Fabien, Olivier, Justine, Aurélien, Thomas, Rémi, Sébastien, Guillaume, Victor(s), Solène, Pierre, la liste est déjà trop longue...

Puis ceux qui ont toujours été là, mes parents, frères et soeur, ma famille. Merci pour tout. Et merci à toi Zou, même si tu n'es pas là depuis très longtemps.

Et pour finir, merci Suzanne.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Chapitre 1 : Choix du <math>PtSe_2</math></b>	<b>18</b>
2.1	Intérêt des matériaux 2D pour la photodétection . . . . .	18
2.2	Intérêt du $PtSe_2$ pour les dispositifs IR . . . . .	19
2.3	Dispositifs $PtSe_2$ dans la littérature . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Chapitre 2 : Méthodes de synthèse</b>	<b>25</b>
3.1	Exfoliation mécanique . . . . .	25
3.2	CVD-VPT . . . . .	25
3.3	Sélénisation . . . . .	28
3.4	MBE . . . . .	35
3.5	Implantation ionique . . . . .	38
3.6	Choix des méthodes . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Chapitre 3 : Méthodes de caractérisation</b>	<b>42</b>
4.1	Spectroscopie Raman . . . . .	42
4.2	Diffraction . . . . .	51
4.2.1	RHEED . . . . .	51
4.2.2	LEED . . . . .	58
4.2.3	DRX . . . . .	60
4.3	Analyses chimiques . . . . .	62
4.3.1	EDS . . . . .	62
4.3.2	XPS . . . . .	65
4.4	Méthode de van der Pauw . . . . .	67
4.5	Dispositifs électriques . . . . .	71
4.5.1	Fabrication . . . . .	71
4.5.2	Banc de mesure expérimental . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Chapitre 4 : Implantation ionique</b>	<b>83</b>
5.1	Calculs préliminaires . . . . .	84
5.2	Substrat saphir . . . . .	89
5.2.1	Profil d'implantation . . . . .	89
5.2.2	Optimisation de la recette . . . . .	92
5.2.3	Etude ultérieures . . . . .	96
5.2.4	Perspectives . . . . .	96
5.3	Substrat or . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Chapitre 5 : Epitaxie par jets moléculaires</b>	<b>99</b>
6.1	Réacteur MBE . . . . .	99
6.1.1	Généralités . . . . .	99
6.1.2	Sources métalliques . . . . .	101
6.1.3	Source de sélénium . . . . .	102
6.1.4	Caractérisations <i>in-situ</i> . . . . .	103
6.2	Synthèse sur saphir . . . . .	103

6.2.1	Choix de l'orientation . . . . .	103
6.2.2	Découpage et chargement . . . . .	104
6.2.3	Préparation de la surface . . . . .	104
6.3	Etudes de croissance sur saphir plan . . . . .	105
6.3.1	Surface des substrats epi-ready . . . . .	105
6.3.2	Optimisation de la recette . . . . .	107
6.4	Etudes sur substrats saphir avec marches . . . . .	117
6.4.1	Motivation . . . . .	117
6.4.2	Surfaces vicinales adaptées à $PtSe_2$ . . . . .	120
6.4.3	Epitaxie latérale . . . . .	121
6.4.4	Obtention de marches sur substrat saphir . . . . .	121
6.4.5	Préparation des substrats de saphir . . . . .	123
6.4.6	Résultats obtenus . . . . .	125
6.4.7	Impact de la présence de surfaces vicinales sur la qualité cristalline de $PtSe_2$ . . . . .	130
6.4.8	Impact de l'épaisseur déposée sur substrat de saphir non recuit . . . . .	135
6.4.9	Analyse chimique de la couche . . . . .	138
6.5	Sur $SiO_2/Si$ . . . . .	140
6.6	Sur h-BN sur saphir . . . . .	142
6.6.1	Avant croissance . . . . .	143
6.6.2	Croissance à $520\text{ }^\circ C$ . . . . .	145
6.6.3	Croissance à $420\text{ }^\circ C$ . . . . .	147
6.7	Sur bicouche graphène sur $SiC$ . . . . .	149
6.7.1	Substrat . . . . .	149
6.7.2	Résultats . . . . .	149
<b>7</b>	<b>Chapitre 6 : Dispositifs</b>	<b>155</b>
7.1	Méthode de van der Pauw . . . . .	155
7.2	Résultats sur dispositifs DC . . . . .	155
7.2.1	Résistances de canal et de contacts . . . . .	155
7.2.2	Comparaison des résultats obtenus pour les deux plaques : . . . . .	164
7.3	Résultats sur lignes coplanaires . . . . .	164
7.3.1	Défaillances . . . . .	164
7.3.2	Photodétection . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>168</b>
8.1	Conclusion . . . . .	168
8.2	Perspectives . . . . .	169
<b>9</b>	<b>Annexe A</b>	<b>170</b>
<b>10</b>	<b>Annexe B</b>	<b>171</b>
<b>11</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>174</b>

# Table des figures

1	Illustration de la construction d'une hétérostructure de van der Waals [12]. . . . .	18
2	Mobilité dépendant de l'épaisseur pour le $PtSe_2$ , le phosphore noir et les DCMT du groupe 6 à température ambiante sur substrat de $SiO_2/Si$ [18]. . . . .	19
3	(a) : Caractéristique $I_{ds}/V_{ds}$ en faisant varier $V_{bg}$ (par pas de 40V) pour un FET à base de $PtSe_2$ , (b) : Caractéristique $I_{ds}/V_{bg}$ à $V_{ds} = 10mV$ . Les deux graphes sont obtenus pour un échantillon de couches 2D de $PtSe_2$ alignées horizontalement [34]. . . . .	22
4	(a) : Caractéristique $I_d/V_d$ en faisant varier $V_{bg}$ pour un FET à base de $PtSe_2$ , (b) : Courbe de transfert. Les deux graphes sont obtenus pour un dispositif à base de couches de 11nm de $PtSe_2$ [26]. . . . .	23
5	(a) : Schéma du dispositif de type TLM après traitement plasma. Le traitement par plasma permet de contrôler l'épaisseur de la couche de $PtSe_2$ , autorisant un transfert des charges de la couche de semiconducteur vers les contacts d'or. (b) : Caractéristique $I_d/V_d$ en faisant varier le temps de traitement plasma et donc l'épaisseur de la couche de matériau. L'encart est un schéma représentant un dispositif mesuré [38]. . . . .	23
6	Mesures de résistivité et Hall de $AlOx/PtSe_2(5ML)/ZnO$ . (a) : Image du dispositif, I est le courant appliqué, B le champ magnétique hors plan, $V_{xx}$ et $V_{xy}$ les tensions longitudinales et de Hall mesurées. (b) : Résistance transverse en fonction de la température [40]. . . . .	24
7	Schéma d'un four CVD-VPT à trois zones utilisé pour la synthèse de $PtSe_2$ 2D [54]. . . . .	26
8	Schéma du processus de croissance d'une monocouche de $PtSe_2 - 1T$ par CVD sur un film d'or, précisant la réaction de formation du matériau [47]. . . . .	26
9	(a) : images MEB des films de $PtSe_2$ montrant les différentes tailles de domaine (5 à 150 $\mu m$ ) en fonction du temps de croissance (respectivement 5, 18 et 20 minutes à $T_p = 800$ °C). (b) : images AFM et profils verticaux des domaines correspondant en bas, montrant des épaisseurs variables de 1 à 3 monocouches (respectivement 800, 820 et 850 °C pendant 10 min) [47]. . . . .	27
10	Image MEB d'un nanofeuillet de $PtSe_2$ [48]. Les cristallites observées font quelques centaines de nanomètres de côté, le taux de recouvrement est faible. . . . .	28
11	Schéma d'un four CVD-VPT à deux zones utilisé pour la croissance de $PtSe_2$ par sélénsation [54]. . . . .	28
12	Images TEM de couches de $PtSe_2$ crues par sélénsation d'un film de de Pt d'épaisseur a) 0,75 nm, b) 3 nm, c) 6 nm, d) 10 nm. On peut voir en encart les spectres de SAED (Selective Area Electron Diffraction) correspondant [57]. . . . .	29

13	Schéma du processus de sélénisation assistée par plasma. Un substrat de $SiO_2/Si$ sur lequel est déposée une couche de Pt est introduit dans une enceinte présentant un compartiment de sélénium séparé chauffé en présence d'un plasma $N_2/H_2$ [58]. . . . .	30
14	Schéma du processus de sélénisation de Pt(111) par MBE en une seule étape [24]. . . . .	30
15	(a) Spectre LEED d'un film de $PtSe_2$ formé sur le substrat de Pt(111), (b) Image TEM grande échelle montrant le réseau de Moiré de $PtSe_2$ sur Pt(111), (c) image TEM de la zone encadrée de (b) avec les paramètres de maille du $PtSe_2$ en rouge et de la superstructure (3x3) en blanc. L'encart présente le spectre FFT (Fast Fourier Transform) correspondant [24].	31
16	(a) Spectres RHEED et (b) images AFM avant (gauche) et après (droite) dépôt d'un film de Pt (111) de 3 nm à 600 °C [46]. . . . .	32
17	(a) Image TEM de haute résolution superposée des cartographies élémentaires d'Al, O et Pt obtenues par EDS (pour Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) pour des films fins de $PtSe_2$ . (b) Image TEM de haute résolution et image FFT (Fast Fourier Transform) en incrusté [46].	33
18	Spectres RHEED et images AFM après sélénisation de films de 3 nm de Pt(111). Les spectres RHEED des couches de platine sont superposés et les températures de sélénisation données à gauche. L'échelle des images AFM est de 200 nm [46]. . . . .	34
19	Spectres Raman du substrat de saphir, de 30 nm de platine et de couches sélénisées à différentes températures. Les spectres sont normalisés selon le pic du substrat à $417\text{ cm}^{-1}$ [46]. . . . .	35
20	Spectres RHEED de $PtSe_2$ cru sur différents substrats, à deux azimuts ( $0^\circ$ et $30^\circ$ ). Les spectres sont hautement anisotropiques pour les croissances sur substrat de Pt(111), de graphène et de ZnO(0001), indiquant une croissance épitaxiale. Les spectres sont isotropes pour les croissances sur substrat de $SiO_2$ , saphir et mica, indiquant une orientation majoritairement aléatoire. L'épaisseur de $PtSe_2$ est de 1ML sur Pt(111), 2ML sur $SiO_2$ et 5ML pour les autres substrats [40]. . . . .	36
21	(a) Scans GIXRD azimutaux selon la réflexion $PtSe_2(110)$ pour des films de $PtSe_2$ crus sur différents substrats (1ML sur Pt(111), 2ML sur $SiO_2$ , 5ML sur le reste). Les scans partiels à $0^\circ$ , $15^\circ$ et $30^\circ$ sont utilisés afin d'évaluer le fond et les contributions isotropiques/anisotropiques au signal. (b) FWHM du pic (110) centré à $30^\circ$ , approximé par une lorentzienne. . . . .	37
22	Vue en coupe au TEM de $ZnO/PtSe_2$ 5ML à différents grossissements en (a) et (b). . . . .	38
23	Vue en coupe au TEM de 5 couches de $MoS_2$ implantés dans du saphir après recuit. La couche obtenue est discontinue et on peut observer une cristallite de 220 nm de large enterrée sous une couche de saphir ré-épitaxié. . . . .	39

24	Image High Angular Annular Dark Field (HAADF) montrant les 5 couches de $MoS_2$ synthétisé par implantation ionique. Les différents éléments constitutifs (obtenus par EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)) sont indiqués en vert (Al), jaune (Mo) et rose (S). . . . .	39
25	Vue en coupe au TEM de la surface d'un substrat de saphir après implantation ionique de l'équivalent de 5 monocouches de $MoS_2$ . On observe des cristallites d'épaisseurs différentes (de 4 à 12 monocouches) et à des profondeurs différentes (de 8 à 19 nm). . . . .	40
26	Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. $\nu_0$ correspond à la fréquence d'excitation du laser, $\nu_{vib}$ correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [65]. . . . .	43
27	Différents types d'interactions entre l'onde incidente et le matériau analysé [65]. . . . .	43
28	Pic typique d'un mode Raman avec les différents paramètres caractéristiques des couches étudiées [68]. . . . .	44
29	(a) Vue schématique des modes vibratoires du $PtSe_2$ et (b) Spectres Raman de trois échantillons à $\lambda = 532 \text{ nm}$ [49]. . . . .	45
30	(a) Spectres Raman de $PtSe_2$ en fonction de l'épaisseur entre 150 et 250 $cm^{-1}$ et (b) entre 160 et 190 $cm^{-1}$ montrant le décalage dans le rouge du mode $E_g$ (à $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). Le $PtSe_2$ étudié est cru par sélénsation d'une couche de platine [60]. . . . .	46
31	Le $PtSe_2$ étudié est cru par sélénsation d'une couche de platine [61]. . .	47
32	Spectre Raman typique de saphir plan C et d' $Al_2O_3$ polycristallin (à $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) [72]. . . . .	48
33	Spectre Raman typique de silice sur silicium [73]. . . . .	48
34	(a) Spectre Raman de h-BN atomiquement fin avec en insert le mode phonon responsable du pic Raman (à $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ). (b) Position du pic Raman en fonction du nombre de couches [74]. . . . .	49
35	Structure cristalline du SiC pour différents polytypes. . . . .	49
36	Spectres Raman typiques d'un échantillon de SiC 4H après graphitisation (en noir, en rouge après hydrogénation) (à $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). On observe des contributions aux bandes G et 2D, ainsi qu'un signal très faible au niveau de la bande D [76]. . . . .	50
37	Schéma de fonctionnement du RHEED [78]. . . . .	51
38	Exemple de figures RHEED. . . . .	52
39	Principe physique du RHEED [78]. . . . .	52
40	Schéma des figures de diffractions obtenues pour différents types de réseaux de surface [82]. . . . .	54
41	Exemple de lignes de Kikuchi sur un substrat de saphir. . . . .	55
42	Schéma de l'impact de l'orientation du réseau cristallin sur une figure RHEED. . . . .	55
43	Schéma de clichés RHEED obtenus suivant les directions [0110] (haut) et [1230] (bas) d'un réseau hexagonal [79]. . . . .	56

44	(a) Structure du GaSe, (b) Spectre RHEED du substrat graphène/6H-Si(0001); les stries sont attribuées au graphène et à la couche interfaciale, (c) striation pendant la croissance du GaSe selon la même direction que le graphène en (b) avec la présence de deux figures superposées de domaines de GaSe orientés différemment et (d) schémas montrant les domaines de GaSe sur graphène [83]. . . . .	56
45	Evolution du signal RHEED au cours de la croissance d'une monocouche [84]. . . . .	57
46	Evolution de la surface de films de $TiO_2$ crus sur du $LaAlO_3(001)$ [85]. . .	58
47	Principe de la spectroscopie LEED [86]. . . . .	59
48	Schéma comparatif de trois méthodes de DRX [87]. . . . .	60
49	Configuration expérimentale de diffraction dans le plan [89]. . . . .	61
50	Principe de fonctionnement de l'EDS [92]. . . . .	62
51	Spectre EDS de la carapace de <i>Rimicaris exoculata</i> [93]. . . . .	63
52	Cartographie EDS-MEB de $Pb_{(1-x)}La_xTi_{(1-x)}Al_xO_3$ avec $x=0,125$ ; (a) Image par électrons secondaires et cartographie des éléments (b) Pb, (c) Ti, (d) La, (e) Al et (f) O, (g) Spectre EDS et composition en pourcentage massique de la zone [94]. . . . .	64
53	Analyse linéaire d'une section corrodée d'un acier inoxydable [95]. . . .	64
54	Principe de la spectroscopie photoélectronique X [98]. . . . .	65
55	Exemple de spectre XPS [100]. . . . .	66
56	Représentation matricielle d'un modèle d'analyse XPS [101]. . . . .	66
57	Données artificielles de composés multiphasiques ( $SrCO_3$ : 11,6 %, $SrO$ : 14,0 %, $SrTiO_3$ : 58,1 %, $TiO_2$ : 16,3 %) générées à partir de la littérature : (a) spectre $O_{1s}$ , (b) spectre $Sr_{3d}$ , (c) spectre $Ti_{2p}$ [101]. . . . .	67
58	Schéma de la configuration pour déterminer la concentration de porteurs utilisant l'effet Hall [102]. . . . .	67
59	(a) Schéma de la prise de contacts pour une mesure van der Pauw, (b) Exemple sur une puce de mesure de films fins [103]. . . . .	69
60	Configuration pour la mesure du coefficient de Hall [103]. . . . .	70
61	Echantillons pour les mesures van der Pauw (20 mm de côté). . . . .	70
62	Schéma des étapes de fabrication. . . . .	72
63	Procédé de photolithographie. . . . .	73
64	Suite de l'étape 1 de dépôt des marques d'alignement. . . . .	73
65	Exemple d'un dispositif typique obtenu après l'étape 3. . . . .	74
66	Exemple d'un dispositif typique obtenu après l'étape 4 . . . . .	74
67	Photographie d'une plaque 2 pouces après les étapes de technologie. . .	75
68	Dispositifs 4 pointes de type A. . . . .	75
69	Schéma électrique d'un dispositif 4 pointes. Les tensions, courants et dimensions d'intérêt sont précisés. . . . .	76
70	Schéma des résistances mesurées. . . . .	77
71	Dispositifs 4 pointes de type B. . . . .	77
72	Lignes coplanaires. . . . .	78
73	Schéma en coupe d'une ligne coplanaire [111]. . . . .	78
74	Lignes de champ dans une ligne coplanaire [111]. . . . .	79

75	Station sous pointes. Les principaux éléments constitutifs du système sont indiqués par des lettres. La zone en bleu est magnifiée dans les deux encarts à droite. Le chuck est la plaque métallique supportant les échantillons pendant les tests (A). Les multi-sondes RF, DC et une seule sonde DC sont indiquées respectivement par (B), (C) et (D). Le microscope optique visible est indiqué par (E), la colonne optique infrarouge par (F). . . . .	80
76	Partie du montage expérimental, comprenant le VNA, la source laser et la colonne optique IR. . . . .	81
77	Schéma du montage de mesure hyperfréquence. . . . .	82
78	Processus de fabrication d'un dispositif de type transistor à effet de champ pour une couche enterrée de $PtSe_2$ . . . . .	83
79	Approches d'implantation ionique utilisées. A gauche l'implantation des ions se fait dans le saphir, et le recuit permet une cristallisation en profondeur. A droite l'implantation a lieu dans une couche d'or, et le recuit permet une cristallisation en surface. . . . .	84
80	Impact de la canalisation sur l'implantation, à gauche une visualisation de la trajectoire et définition des grandeurs clefs, à droite une comparaison de trajectoires avec et sans canalisation. On peut voir qu'une implantation non canalisée provoquera beaucoup plus de collision, modifiant nettement le chemin parcouru par les ions implantés [116]. . . . .	85
81	Profils simulés de l'implantation de Pt et Se dans un substrat de saphir. . . . .	86
82	Profils simulés de l'implantation de Pt et Se dans une couche mince d'or déposée sur un substrat de saphir. La couche d'or est suffisamment épaisse (200 nm) pour que l'on ne considère pas le saphir dans les calculs. . . . .	86
83	Impact de l'érosion de la cible lors d'une implantation ionique de Pt et de Se dans l'or. On estime que l'érosion totale entraîne une perte d'environ 40% de la quantité totale de Pt. . . . .	87
84	Impact de l'implantation de platine sur le substrat de saphir. On peut voir en rouge les déplacements totaux dans la cible, avec en bleu foncé et clair les lacunes d'Al et d'O respectivement. . . . .	88
85	Structure cristalline et maille unitaire du $PtSe_2$ [118]. . . . .	88
86	Principe de mesure par SIMS [119]. . . . .	89
87	Profil SIMS du platine dans le saphir après implantation ionique, impact de la canalisation. . . . .	90
88	Structure cristalline du saphir $\alpha$ . . . . .	91
89	Profil SIMS du sélénium dans le saphir après implantation ionique, impact de la canalisation. . . . .	91
90	Implantation dans un substrat recouvert d'une couche d'alumine déposée. . . . .	92
91	Comparaison des spectres typiques des échantillons du premier plan d'expérience, en se focalisant ici sur le paramètre ayant le plus fort impact, la température de recuit après implantation ionique. Les spectres sont acquis à $\lambda = 532$ nm dans tout le reste de ce travail. . . . .	93
92	Pics Raman du $PtSe_2$ , chaque courbe correspondant à un point d'un cadrillage de 50 $\mu m$ de côté. . . . .	94



93	Image optique d'un échantillon recuit à 875 °C pendant 1 h. On observe des zones plus claires, qui présentent des pics Raman plus intenses que les zones sombres. . . . .	94
94	Image optique d'un échantillon recuit à 975 °C pendant 1 h. La surface est homogène, que ce soit sous un microscope optique ou au spectromètre Raman. . . . .	95
95	Image TEM d'une coupe FIB d'un échantillon recuit à 975 °C pendant 1 h. On peut voir des cristallites orientées aléatoirement, et le nombre de couches dans chaque cristallite varie fortement, ici entre 2 et 7 monocouches. . . . .	95
96	Image TEM en coupe après implantation de $2 * 10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup> d'AsH <sub>3</sub> à 1 keV dans un substrat de silicium à température ambiante à gauche et à 500 °C à droite. On observe une suppression de la zone amorphisée en implantant à 500 °C. . . . .	97
97	Profil d'implantation du sélénium dans l'or, résultats SIMS en (a), simulé en (b). . . . .	98
98	Diagramme de phase or-platine [123]. . . . .	98
99	Photographie du système MBE utilisé dans cette étude. . . . .	99
100	Schéma présentant le système MBE utilisé dans cette étude. . . . .	100
101	Schéma descriptif de l'intérieur d'une chambre MBE. . . . .	100
102	Source d'évaporation par canon électronique. Un déplacement linéaire permet de positionner en face du canon à électron 6 matériaux différents. Les matériaux peuvent être disposés directement dans la cavité en cuivre refroidie à l'eau (cas du Pt) ou bien être placés dans un creuset. . . . .	102
103	Source de sélénium. . . . .	102
104	(a) Structure cristalline du saphir (0001) et (b) illustration du plan hexagonal (0001) [130]. . . . .	104
105	Spécification des substrats Kyocera de saphir 4 " "epi-ready" [132]. . . . .	106
106	Image AFM de la surface d'un substrat de saphir tel que livré, présentant une rugosité RMS de 0,1 nm. . . . .	106
107	Spectres RHEED selon les directions $[10\bar{1}0]$ en (a) et $[11\bar{2}0]$ en (b) de substrat Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [133]. . . . .	107
108	Spectres RHEED de substrats de saphir après dégazage. . . . .	107
109	Spectre de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'une fenêtre de saphir de 5 mm d'épaisseur [134]. . . . .	108
110	Chronologie du processus de croissance, avec $T_c$ la température de croissance du substrat, $S_{sb}$ le cache recouvrant le substrat pouvant être tourné, $V_{Se}$ la vanne d'ouverture de la source de sélénium et $S_{Pt}$ le cache de la source de platine. . . . .	109
111	Comparaison des spectres Raman obtenus pour trois conditions de croissance différentes. . . . .	110
112	Comparaison des échantillons de PtSe <sub>2</sub> synthétisés à différentes températures de croissance avec $\Phi_{Se} = 0,2 \text{ \AA/s}$ . . . . .	110
113	Ratio EDS Se/Pt pour différentes températures de croissance. . . . .	111

114	Comparaison de la largeur à mi-hauteur du pic $E_g$ des échantillons de $PtSe_2$ synthétisés à $T_c = 544\text{ }^\circ C$ (carrés rouges) et recuits à $T_r = 704\text{ }^\circ C$ (carrés noirs) et différents flux de sélénium. . . . .	112
115	Spectre RHEED d'un échantillon synthétisé sous un flux de Se de $0,25\text{ }\dot{A}/s$ pendant la croissance et de $0,5\text{ }\dot{A}/s$ pendant le recuit. . . . .	113
116	Spectre Raman d'un échantillon synthétisé sous un flux de Se de $0,25\text{ }\dot{A}/s$ pendant la croissance et de $0,5\text{ }\dot{A}/s$ pendant le recuit pour 9 positions différentes sur l'échantillon $20 \times 20\text{ mm}$ . . . . .	113
117	Image TEM d'un échantillon de $PtSe_2$ synthétisé sans recuit (SPt22). . . . .	114
118	Image TEM d'un échantillon de $PtSe_2$ synthétisé après recuit (SPt15). . . . .	114
119	Spectre Raman d'un échantillon sans préparation de substrat. . . . .	115
120	Texture de fibre de l'échantillon SPt17. . . . .	115
121	Image MEB d'un échantillon sans préparation de substrat. On peut voir des cristallites de taille de l'ordre de $30\text{ nm}$ . . . . .	116
122	Diffractogrammes $2\theta_{\chi/\phi}$ selon $Al_2O_3 <100>$ (a) et $<110>$ (b). . . . .	116
123	Diffractogramme GIXRD de type phiscan. Le détecteur est fixé sur l'angle $2\theta_{\chi}$ du pic $PtSe_2$ (110) et on effectue une rotation de l'angle $\phi$ azimutal du substrat. . . . .	117
124	Schéma d'une surface vicinale [136]. . . . .	118
125	Impact du recuit à l'air sur la morphologie du saphir plan C. (a) Image AFM (en haut) du substrat reçu, histogramme de la hauteur correspondant (en bas); (b) Image AFM (en haut) après recuit à l'air, histogramme de la hauteur correspondant (en bas) [137]. . . . .	118
126	Effet du recuit de préparation de surface sur l'orientation cristalline de $MoS_2$ cru par CVD [137]. . . . .	119
127	Schéma de parois d'antiphase de $PtSe_2$ sur une surface vicinale de saphir présentant des marches monoatomiques. Adapté de [25]. . . . .	120
128	Alignement des plans atomiques de Pt et Se sur une surface vicinale de saphir avec des terrasses de $0,5\text{ nm}$ d'épaisseur. Adapté de [25]. . . . .	120
129	Schéma de la structure du saphir. (a) Position des atomes d'oxygène, (b) Vue du dessus des atomes d'oxygène des empilements A et B et (c) Structure de terrasse de saphir par rapport aux atomes d'oxygène [141]. . . . .	121
130	Schéma de la structure de terrasses de saphir pour des terrasses de (a) 1 monocouche (d'épaisseur $0,21\text{ nm}$ ) et (b) 2 monocouches (d'épaisseur $0,42\text{ nm}$ ) [141]. . . . .	122
131	Dépendance en fonction de la désorientation du saphir et de la largeur de terrasse L sur la surface de saphir recuite à $1150\text{ }^\circ C$ à l'air. Les courbes sont calculées via $L = M/\tan(\theta)$ , utilisant la hauteur de marche M comme paramètre [141]. . . . .	123
132	Préparation thermique d'une surface (0001) de saphir à $1533\text{ }^\circ C$ pendant $200\text{ s}$ sous $7,5 \times 10^{-2}\text{ mbar } O_2$ . (a) Image AFM du substrat reçu, (b), (c) et (f) images AFM du substrat après recuit à plusieurs grossissements, (d) image de phase correspondant à (c), (e) profils de hauteur selon les lignes marquées sur (c), (g) spectre RHEED de la surface suite au plateau à $1533\text{ }^\circ C$ et (h) profil de température pendant le recuit [142]. . . . .	124

133	Images AFM des substrats de saphir traités thermiquement. La reconstruction de surface est clairement observée lorsque la température de recuit est supérieure à 1000 °C. La surface optimale (bords de terrasses lisses) peut être obtenue dans la zone indiquée par la flèche en noir. Un recuit à plus haute température résulte en l'apparition de particules et en un regroupement des marches (step bunching) [143]. . . . .	125
134	Profils AFM présentant pas ou peu de structuration. . . . .	126
135	Profils AFM présentant une structuration importante. . . . .	126
136	Profil AFM au centre du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes. . . . .	127
137	Profil linéaire le long d'une ligne au centre du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes. . . . .	127
138	Profil AFM au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes. . . . .	127
139	Profil linéaire le long d'une ligne au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes. . . . .	128
140	Profil AFM au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes, représenté en perspective. . . . .	128
141	Profil AFM au centre du substrat recuit à 1150 °C pendant 10 minutes. . . . .	129
142	Profil AFM au centre du substrat recuit à 1150 °C pendant 10 minutes. . . . .	129
143	Spectre Raman d'un échantillon ayant subi un recuit. . . . .	130
144	Spectre RHEED après croissance de $PtSe_2$ sur substrat de saphir recuit à 1545 °C durant 30 min. . . . .	131
145	Diffractogrammes $2\theta_x/\phi$ selon $Al_2O_3$ dénotées <100> (a) et <110> (b). . . . .	131
146	Diffractogramme des rayons X en incidence rasante de type phi scan, l'angle $2\theta_x$ du détecteur étant fixé selon le pic (110) du $PtSe_2$ pour un échantillon ayant subi un recuit à 1545 °C pendant 30 min. . . . .	132
147	Spectre Raman d'un échantillon ayant subi un recuit. . . . .	133
148	Spectre RHEED après croissance de $PtSe_2$ sur substrat de saphir recuit à 1150 °C durant 10 min. . . . .	133
149	Image MEB d'un échantillon après croissance de $PtSe_2$ sur substrat de saphir recuit à 1150 °C durant 10 min. On peut voir des cristallites de taille de l'ordre de 30 nm. . . . .	134
150	Diffractogrammes $2\theta_x/\phi$ selon $Al_2O_3$ <100> (a) et <110> (b). . . . .	134
151	Diffractogramme des rayons X en incidence rasante de type phi scan, l'angle $2\theta_x$ du détecteur étant fixé selon le pic (110) du $PtSe_2$ pour un échantillon ayant subi un recuit à 1150 °C pendant 10 min. . . . .	135
152	Spectres Raman d'échantillons de $PtSe_2$ en fonction de l'épaisseur de Pt déposée. On observe une augmentation faible de la largeur à mi-hauteur du pic $E_g$ lorsque l'épaisseur diminue et une augmentation importante pour le pic $A_{1g}$ . Le dépôt équivalent à 0,2 nm de platine de donne pas de pics Raman. . . . .	136
153	Spectres RHEED d'échantillons d'épaisseurs différentes. . . . .	137
154	Spectres RHEED d'échantillons d'épaisseurs différentes. . . . .	137
155	Ratio EDS Pt/Al pour les échantillons synthétisés avec 3 nm d'équivalent platine. . . . .	138
156	Spectres XPS de Pt4f pour deux échantillons recuits à des températures différentes et sous différents flux de sélénium. . . . .	139

157	Spectres XPS de Pt4f et Se3d pour l'échantillon SPt17. . . . .	140
158	Pics Raman du $PtSe_2$ sur substrat $SiO_2$ pour plusieurs conditions de croissance. . . . .	141
159	Spectres RHEED obtenus pour les échantillons crus sur $SiO_2$ sans recuit.	141
160	Spectres RHEED obtenus pour les échantillons crus sur $SiO_2$ après recuit.	142
161	(a) Spectre Raman de BN atomiquement fin avec en insert le mode phonon responsable du pic Raman et (b) Position du pic Raman en fonction du nombre de couches [74]. . . . .	143
162	Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir. . . . .	143
163	Pic Raman du h-BN avant croissance. . . . .	144
164	Pic Raman du saphir avant croissance. . . . .	144
165	Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir après croissance de diséléniure de platine à 520 °C. . . . .	145
166	Pic Raman du h-BN après croissance. . . . .	146
167	Pics Raman du $PtSe_2$ après croissance. . . . .	146
168	Pics Raman du $PtSe_2$ après croissance. . . . .	147
169	Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir après croissance de diséléniure de platine à 420 °C. . . . .	147
170	Pics Raman du $PtSe_2$ après croissance. . . . .	148
171	Figures RHEED d'un échantillon de $PtSe_2$ cru à 520 °C sur SiC graphitisé.	149
172	Figure LEED obtenue pour un échantillon de $PtSe_2$ synthétisé sur SiC graphitisé à 520 °C. . . . .	150
173	Spectre Raman de $PtSe_2$ synthétisé à 520 °C sur un substrat de SiC graphitisé. . . . .	150
174	Figures RHEED obtenues pour un échantillon de $PtSe_2$ synthétisé à 320 °C sur SiC graphitisé. . . . .	151
175	Figure LEED obtenue pour un échantillon de $PtSe_2$ synthétisé sur SiC graphitisé à 320 °C. . . . .	151
176	Spectre Raman de $PtSe_2$ déposé à 320 °C sur un substrat de SiC graphitisé.	152
177	Spectres Raman de $WSe_2$ monocouche sous différentes contraintes (non-polarisé en noir, polarisé parallèlement en bleu et perpendiculairement en rouge). . . . .	152
178	Diffractogrammes $2\theta_{\chi/\phi}$ selon $SiC$ $\langle 100 \rangle$ (en haut) et $\langle 110 \rangle$ (en bas).	153
179	Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante selon les plans (110) du $PtSe_2$ pour un échantillon cru sur graphène/SiC. . . . .	154
180	Mesures de la résistance totale et de la résistance interne pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 pointes de type A). . . . .	156
181	Comparaison entre un dispositif fonctionnel et un dispositif non significatif. Sur le second on peut voir que la couche de $PtSe_2$ n'est plus présente.	157
182	Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 pointes de type A). . . . .	158
183	Calculs donnant la résistance par carré des canaux de $PtSe_2$ et la résistance de contact pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 pointes de type B). . . . .	159
184	Pics Raman du $PtSe_2$ pour différents dispositifs de la plaque SPt53. . .	160

185	Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPT53-2 (dispositifs 4 pointes). . . . .	161
186	Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPT53-2 (dispositifs 4 pointes de type B). . . . .	162
187	Pic Raman du $PtSe_2$ pour différents dispositifs de la plaque SPT53-2. . .	163
188	Défaillances de composants en cas de tension ou de puissance optique trop importante. . . . .	165
189	Puissance RF photodétectée en fonction de la fréquence de modulation de la puissance optique du laser $1,55\mu m$ . . . . .	165
190	Puissance mesurée en fonction de la fréquence de modulation optique $f_{opt}$ pour différentes puissances optiques $P_{dut}$ . . . . .	166
191	(a) : cartographie des résistances de canal; (b) : Puissance mesurée en fonction de la fréquence du signal optique pour $P_{dut} = 95mW$ et $V_{ds}=2V$ pour deux dispositifs, en jaune correspondant à un dispositif de la zone jaune et en bleu de la zone bleue. . . . .	167
192	Energie de liaison des électrons, en électron volts pour des éléments sous leurs formes naturelles, en particulier pour le Se [149]. . . . .	170
193	Energie de liaison des électrons, en électron volts pour des éléments sous leurs formes naturelles, en particulier pour le Pt [149]. . . . .	170
194	Scan linéaire (en haut) et image HAADF (en bas) d'une coupe FIB d'un échantillon de $PtSe_2$ sur saphir. . . . .	171
195	Profil SIMS d'un échantillon non recuit de $PtSe_2$ sur saphir. . . . .	172
196	Profil SIMS d'un échantillon recuit de $PtSe_2$ sur saphir. . . . .	172

# Liste des tableaux

1	Gap du $PtSe_2$ en fonction de l'épaisseur pour différentes références. La première colonne précise le nombre de couches, exp indique un résultat expérimental, th un résultat obtenu par simulation. . . . .	20
2	Résultats obtenus par différentes études, en fonction du substrat, de la méthode de synthèse (CVD pour Chemical Vapor Deposition, TAC pour Thermally Assisted Conversion, PAS pour Plasma Assisted Selenisation et MBE pour Molecular Beam Epitaxy), de la température maximale lors de la croissance, de l'épaisseur du canal (indiquée dans l'article), du type de porteur, de leur mobilité et du ratio On/Off du dispositif le cas échéant. . . . .	21
3	Tableau récapitulatif des performances et challenges des différentes méthodes étudiées. . . . .	41
4	Energies et doses d'implantation ionique dans des substrats de saphir et d'or. . . . .	89
5	Analyse statistique des mesures de résistances pour la plaque SPt53. . . . .	160
6	Largeur à mi-hauteur des pics Raman dans les différentes zones de l'échantillon. . . . .	160
7	Analyse statistique des mesures de résistances pour la plaque SPt53-2. . . . .	163
8	Largeur à mi-hauteur des pics Raman dans les différentes zones de l'échantillon. . . . .	164
9	Analyse statistique des mesures de résistances pour les deux plaques. . . . .	164

# Liste des abréviations, sigles et acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
BP	Black Phosphorus
CPW	Coplanar Waveguide
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DCMT	Dichalcogénure de Métal de Transition
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des Rayons X
EBVM	E-Beam Evaporation MBE system
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FET	Field Effect Transistor
FFT	Fast Fourier Transform
FIB	Focused Ion Beam
FWHM	Full Width at Half Maximum
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
HAADF	High Angular Annular Dark Field
IR	Infrarouge
LED	Light-Emitting Diode
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LO	Longitudinal Optical
MBE	Molecular Beam Epitaxy
ME	Mechanical Exfoliation
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ML	Monolayer
MZM	Mach-Zehnder Modulator
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RF	RadioFrequency
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
SAED	Selective Area Electron Diffraction
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SRIM	Stopping Range of Ions in Matter
TAC	Thermally Assisted Conversion
TEM	Transmission Electron Microscope
TLM	Transmission Line Method
VNA	Vector Network Analyzer
VPT	Vapor Phase Transport

# 1 Introduction

La découverte du graphène et de ses propriétés en 2004 [1] a rouvert le champ d'étude des matériaux bidimensionnels (2D), qui sont depuis amplement étudiés [2]. Ils ont la particularité d'être stable sous forme de feuillets d'épaisseur atomique. Ces matériaux présentent toute la panoplie des propriétés électriques, des conducteurs aux isolants, en passant par les semiconducteurs. Leur nature très particulière de matériaux atomiquement fins laisse présager des avancées importantes dans de nombreux domaines, et en particulier dans le domaine des dispositifs semiconducteurs [3]. Ces matériaux 2D peuvent de plus être facilement associés, par simple report, pour réaliser des structures et hétérostructures complexes.

C'est un domaine très vaste et nous faisons le choix de nous concentrer sur les matériaux prometteurs pour les photodétecteurs. Ces dispositifs sont un constituant important de la partie *front-end* d'un récepteur optique, c'est-à-dire un appareil convertissant un signal optique incident en signal électrique. Les photodétecteurs basés sur des semiconducteurs sont les plus utilisés en communication optique, et ce du fait de leur petite taille, de leur vitesse de réponse et de leur efficacité [4]. Certaines limitations existent à l'heure actuelle et il convient de prospecter des matériaux qui permettraient d'étendre les performances spectrales de ces détecteurs optiques, au delà de  $1\ \mu\text{m}$ . L'objectif est de pousser les performances dans le domaine infrarouge ( $1,55\ \mu\text{m}$  mais aussi  $1 - 10\ \mu\text{m}$ ) où la détection est difficile mais les applications prometteuses.

Nous nous intéressons également aux matériaux pour les commutateurs optiques, convertisseurs de fréquence électronique contrôlés par une excitation optique. Ces dispositifs demandent à la fois une photodétection efficace et un transport à grande vitesse. Les performances matériaux clefs pour ces commutateurs sont d'avoir une mobilité de porteurs de charge importante, une large gamme d'absorption dans le proche IR (infrarouge) et une durée de vie des photoporteurs faible.

Les matériaux 2D présentent en général une bonne mobilité électrique, un gap dépendant de l'épaisseur et leur structure 2D permet une intégration s'affranchissant des contraintes d'accord de paramètre de maille [5][6][7]. Ces caractéristiques en font de bons candidats pour la photodétection. Le graphène ne présente pas de gap électronique, ce qui limite fortement le rapport On/Off des dispositifs [8]. Il convient alors de se concentrer sur les matériaux 2D semiconducteurs dont les principaux représentants sont les dichalcogénures de métaux de transition (DCMT) et le phosphore noir (BP pour Black Phosphorus) [9].

Les dichalcogénures de métaux de transition (de formule générale  $\text{MX}_2$  où M est le métal de transition et X l'élément de la colonne VI), sous forme de monofeuillets, sont apparus en force sur la scène internationale à partir de 2011, après la publication d'un article consacré à la fabrication de transistors à effet de champ à base de  $\text{MoS}_2$  [10]; il existe de l'ordre de 40 composés lamellaires  $\text{MX}_2$  distincts connus.

Dans ces dichalcogénures de métaux de transition, une couche unitaire (un feuillet) est formée de 3 plans atomiques, le plan métallique étant pris en sandwich entre 2 plans d'atomes de chalcogènes. Les liaisons chimiques à l'intérieur d'un feuillet sont covalentes, tandis que pour les cristaux massifs, les feuillets s'empilent et sont liés par des forces de van der Waals, comme les plans de graphène dans le graphite. La coordination chimique du métal de transition dans un feuillet est en général soit trigonale, soit prismatique.



A la différence du graphite, les matériaux DCMT massifs (qui sont étudiés depuis plusieurs dizaines d'années [11] peuvent présenter des propriétés métalliques ou bien semiconductrices selon leur formule chimique. En pratique, les propriétés électroniques des DCMT dépendent du remplissage des orbitales du métal de transition. Dans les composés de formule chimique  $MX_2$ , les métaux de transition ont un nombre d'oxydation de + 4 et les chalcogènes de -2. En conséquence, le nombre d'orbitales électroniques d varie entre 0 et 6 pour les métaux de transition des groupes 4 à 10. Ceci induit une diversité de propriétés électroniques, due au remplissage progressif des orbitales non liantes, lorsque l'on passe du groupe 4 au groupe 10 pour le métal de transition. Il est également intéressant de noter que les propriétés électroniques des DCMT varient selon le nombre de feuillets.

Le premier chapitre de ce manuscrit traitera du choix du diséléniure de platine, en détaillant ses intérêts pour la photodétection et les dispositifs infrarouges. Les différents dispositifs étudiés dans la littérature sont présentés. Dans le deuxième chapitre nous effectuons un tour d'horizon des méthodes de synthèse existant, afin de sélectionner celles qui seront étudiées dans ce travail de thèse. Notre choix s'est porté sur l'implantation ionique et l'épitaxie par jets moléculaires. Le troisième chapitre présente les différentes méthodes de caractérisation qui seront utilisées pour l'étude des couches synthétisées. Ces méthodes peuvent être catégorisées selon le principe utilisé, à savoir spectroscopie, diffraction, analyses chimique et électrique. Le quatrième chapitre traite des résultats obtenus par implantation ionique, en détaillant la méthode puis les couches synthétisées dans des substrats de saphir et d'or. Dans le cinquième chapitre nous détaillons les résultats obtenus par épitaxie par jets moléculaire. Dans un premier temps nous présentons le réacteur utilisé, puis le choix des substrats utilisés. Dans un troisième temps nous étudions les croissances réalisées sur saphir plan, puis sur substrats de saphir présentant une surface texturée. Les sections suivantes traitent des autres types de substrats étudiés, à savoir  $SiO_2/Si$ ,  $h - BN$  et  $SiC$  graphitisé. Le sixième et dernier chapitre développe les résultats obtenus sur dispositifs électriques, via la méthode de van der Pauw, une étude sur dispositifs DC et sur dispositifs hyperfréquence. On démontre alors une photodétection à  $1,55 \mu m$  avec une bande passante de  $60 GHz$ .

## 2 Chapitre 1 : Choix du $PtSe_2$

Nous nous intéresserons dans cette section au choix du matériau qui sera principalement étudié dans ce travail.

### 2.1 Intérêt des matériaux 2D pour la photodétection

Nous avons vu que les principales applications ciblées concernent la photodétection dans le proche infrarouge, nous nous concentrerons donc sur les matériaux présentant de bonnes propriétés dans ce domaine.

Dans les dispositifs semiconducteurs, on peut décomposer le mécanisme photovoltaïque en trois étapes élémentaires :

- la photo-génération de charges libres par absorption de la lumière (pour les photons d'énergie supérieure au gap) dans la zone active,
- la séparation des charges grâce à un champ électrique au niveau de la zone active,
- la collecte des charges au niveau des électrodes du dispositif.

Pour optimiser ces 3 étapes, on peut utiliser une structure planaire ou bien une hétérostructure verticale. Pour les structures verticales, leur nature 2D leur permet d'être assemblées à la demande en hétérostructure de van der Waals, dont la construction est illustrée Figure 1 [12].

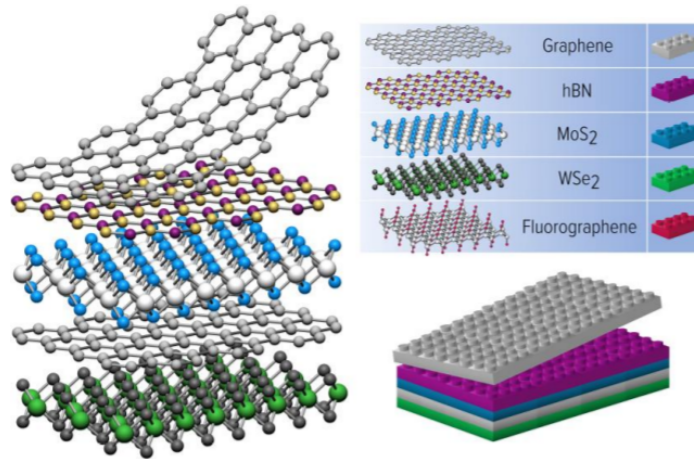


FIGURE 1 – Illustration de la construction d'une hétérostructure de van der Waals [12].

Il est ainsi possible d'optimiser la structure afin d'obtenir des propriétés spécifiques qui seront utilisées au mieux dans chaque étape. Un exemple est l'hétérostructure graphène/ $WSe_2$ /graphène étudiée par Massicotte *et al.* [13] et qui présente une photoréponse ultra rapide ( $5.5 ps$ ) à  $0,8 \mu m$ .

Deuxièmement, la faible épaisseur des matériaux 2D (quelques couches atomiques) est un avantage majeur. Elle permet de contrôler leur état de dopage par des grilles locales (par effet de champ [14]), ce qui est essentiel pour le fonctionnement des dispositifs. On peut alors approcher une grille au voisinage du canal sans perturber outre mesure la mobilité des porteurs, tandis que pour les structures massives (bulk), le dopage se fait par voie physico-chimique. C'est par exemple avec cette méthode de grille locale qu'ont été obtenus des transistors à canal de graphène (une monocouche) micro-onde très rapides [15] [16] [17].

## 2.2 Intérêt du $PtSe_2$ pour les dispositifs IR

Le diséléniure de platine est un matériau 2D de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (DCMT) et certaines de ses propriétés en font un excellent candidat pour les dispositifs dans l'infrarouge.

**Mobilité et stabilité** Une propriété importante d'un bon matériau pour dispositifs IR est la mobilité des porteurs de charge. Le temps de transit des porteurs dans la jonction limite en effet souvent l'efficacité de photodétection. La Figure 2 présente des mesures de mobilité effectuées en 2017 pour les DCMT ainsi que le phosphore noir (allotrope hexagonal du phosphore, appelé aussi BP pour Black Phosphorus).

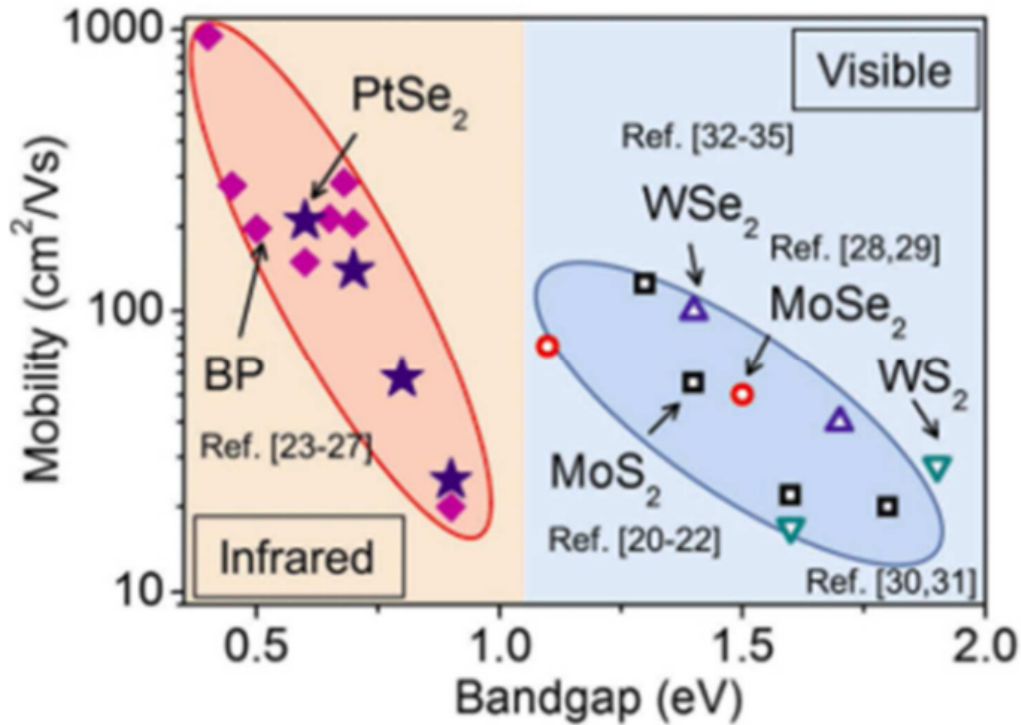


FIGURE 2 – Mobilité dépendant de l'épaisseur pour le  $PtSe_2$ , le phosphore noir et les DCMT du groupe 6 à température ambiante sur substrat de  $SiO_2/Si$  [18].

Parmi ces semiconducteurs d'intérêt, le phosphore noir est celui qui présente la meilleure mobilité ( $1000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  à température ambiante et pouvant atteindre  $5200 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  en améliorant les contacts [19]). Ce matériau a l'avantage d'avoir un petit gap ( $0.3eV$ ) et une bonne photosensibilité dans l'infrarouge [20]. En revanche il présente une photo-oxydation à l'air très importante [21] qui rend complexe son intégration dans des dispositifs.

Le diséléniure de platine, semble un excellent choix puisqu'il est stable à l'air [18] tout en présentant une mobilité à température ambiante théorique ( $4000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [22]) ou expérimentale ( $210 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [18]) surpassant celle de la plupart des autres DCMT. Notons que ces résultats ont été obtenus sans encapsulation (par exemple dans du nitrure de bore hexagonal), technique connue pour augmenter notablement les mobilités de porteurs [23].

On peut voir dans le tableau 1 que le  $PtSe_2$  présente un gap variable en fonction de l'épaisseur de la couche. Les valeurs théoriques ont été obtenues par des calculs DFT prenant en compte différentes approximations selon les publications, d'où la légère déviation observée entre les valeurs calculées. Les résultats théoriques et expérimentaux montrent très clairement que le  $PtSe_2$  est capable d'absorber des longueurs d'onde de  $1,55 \mu m$  ( $0,8 eV$ ) et donc qu'il est parfaitement adapté pour des applications à cette longueur d'onde.

	$E_g(eV)$ th [24]	$E_g(eV)$ exp [24]	$E_g(eV)$ th [25]	$E_g(eV)$ th[26]	$E_g(eV)$ exp[26]	$E_g(eV)$ th [27]	$E_g(eV)$ exp [28]
1L $PtSe_2$	1,2	1,20	1,17	1,17	1,13	1,2	1,2
2L $PtSe_2$	0,21		0,19	0,35		0,3	
3L $PtSe_2$	0		0			0	
Bulk	0		0			0	

TABLE 1 – Gap du  $PtSe_2$  en fonction de l'épaisseur pour différentes références. La première colonne précise le nombre de couches, exp indique un résultat expérimental, th un résultat obtenu par simulation.

**Fonctionnement à  $1.55 \mu m$**  La technologie des commutateurs optiques hyperfréquences la plus largement utilisée à ce jour est celle des photomélangeurs à base de GaAs synthétisé à basse température [29] et fonctionnant à  $0.8 \mu m$  [29], longueur d'onde pour laquelle les lasers sont relativement encombrants et coûteux. Il serait intéressant de développer de tels dispositifs fonctionnant à  $1.55 \mu m$ , longueur d'onde qui est de grand intérêt et qui suscite d'intensives recherches car elle est notamment utilisée pour les télécoms. Notons qu'une photoréponse très rapide (ps) a également été obtenue par une tricouche graphène/ $WSe_2$ /graphène avec un laser  $800 nm$ , conduisant à une bande passante intrinsèque de  $100 GHz$  [13].

Il existe des commutateurs optiques à  $30 GHz$  à base de graphène [22] mais la conductivité du canal reste importante à l'état OFF (graphène non illuminé). Seule l'utilisation d'un matériau semiconducteur permet d'obtenir la fonction commutateur à commande optique.

Le gap électronique du diséléniure de platine autorise un fonctionnement à  $1,55 \mu m$  et ce matériau permet des structures ayant le même potentiel que les commutateurs optiques à base de GaAs ou les jonctions graphène/ $WSe_2$ /graphène.

**Fonctionnement dans la gamme  $1 - 10 \mu m$**  La faisabilité d'une photodiode basée sur une bicouche de  $PtSe_2$  a récemment été démontrée [30]. Ce dispositif présente une forte sensibilité ( $4$  à  $6 A/W$ ) mais elle est obtenue au détriment d'un temps de réponse de quelques millisecondes lié à cette géométrie. Il est intéressant de noter que les auteurs démontrent une réponse spectrale très étendue (jusqu'à  $10 \mu m$ ), qui proviendrait de défauts du matériau qui sont de nature inconnue. Ces résultats prouvent que les couches de  $PtSe_2$  peuvent être appliquées dans de nombreux dispositifs et sur une large gamme spectrale ( $1 - 10 \mu m$ ). Il est également possible que ceci soit dû à un effet de contrainte, pouvant réduire le gap du  $PtSe_2$  [31].

## 2.3 Dispositifs $PtSe_2$ dans la littérature

Le diséléniure de platine est un matériau cible d'une attention relativement récente dans la littérature. A l'heure actuelle assez peu de dispositifs optoélectroniques ont été réalisés et caractérisés. Le tableau 2 résume les résultats obtenus par différentes études, en fonction du substrat, de la méthode de synthèse, de la température maximale lors de la croissance, de l'épaisseur du canal, du type de porteur, de leur mobilité et du ratio On/Off<sup>1</sup> du dispositif le cas échéant.

Reference	Substrate	Synthesis method	Tmax(°C)	Channel thickness	Carrier type	Mobility ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	On/Off ratio
[32]	Sapphire	CVD	500	<b>Top – gatedFET</b> 2L/1.6 nm $PtSe_2$ 2L/1.6 nm $PtSe_2$	p n	14 15	40 25
[33]	$SiO_2/Si$	CVD	300	<b>Back – gatedFET</b> 7 nm $PtSe_2$	p	7	
[34]	$SiO_2/Si$	TAC (CVD)	400	0.75 nm $Pt$ 1 nm $Pt$	p metallic	625	1.2
[35]	$SiO_2/Si$	TAC (CVD)	400	<b>Back – gatedFET</b> 2 nm $PtSe_2$	p	0.6	$10^5$
[36]	$SiO_2/Si$	TAC (CVD)	450	5 nm $PtSe_2$	p	13.2	
[37]	$SiO_2/Si$	TAC and PAS	300	<b>Back – gatedFET</b> 5 nm $PtSe_2$ 3.5 nm $PtSe_2$ 3L/2.5 nm $PtSe_2$	metallic p p	0.07 0.7	2.5 16
[26]	$SiO_2/Si$	Exfoliation		<b>Back – gatedFET</b> 64 nm $PtSe_2$ 8 nm $PtSe_2$ 3L/2 nm $PtSe_2$	metallic n n	210 140	$10^2$ $10^3$
[38]	$SiO_2/Si$	Exfoliation		<b>Back – gatedFET</b> > 3 nm $PtSe_2$ 3 nm $PtSe_2$	metallic p	150	93
[27]	$SiO_2/Si$	Exfoliation		1L/0.63 nm $PtSe_2$ 2L 1.04 nm $PtSe_2$ 3L 1.62 nm $PtSe_2$	n n metallic	1.7 8.6	
[39]	Sapphire	MBE	400	3L 2 nm $Pt$	n	0.01	43
[40]	ZnO	MBE	490	5L 2.5 nm $Pt$	n	216	

TABLE 2 – Résultats obtenus par différentes études, en fonction du substrat, de la méthode de synthèse (CVD pour Chemical Vapor Deposition, TAC pour Thermally Assisted Conversion, PAS pour Plasma Assisted Selenisation et MBE pour Molecular Beam Epitaxy), de la température maximale lors de la croissance, de l'épaisseur du canal (indiquée dans l'article), du type de porteur, de leur mobilité et du ratio On/Off du dispositif le cas échéant.

1. Changement de conductivité entre les états allumé et éteint, contrôlés par la tension de grille

**Résultats remarquables** Certains dispositifs présentent d'excellentes caractéristiques. C'est notamment le cas de [34] où une mobilité record de  $625 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  est présentée pour un FET de type p avec des contacts Cr/Au ( $1 \text{ nm}/70 \text{ nm}$ ), pour une couche de platine (111) sur  $SiO_2/Si$  sélénisée dans un bâti de CVD. La mobilité est calculée via la caractéristique  $I_{ds}/V_{bg}$  présentée Figure 3 en utilisant :

$$\mu_{FE} = \frac{L}{WC_i V_{ds}} \left( \frac{dI_{ds}}{dV_{bg}} \right) \quad (1)$$

Il est important de noter que le rapport On/Off obtenu est d'1,2 environ.

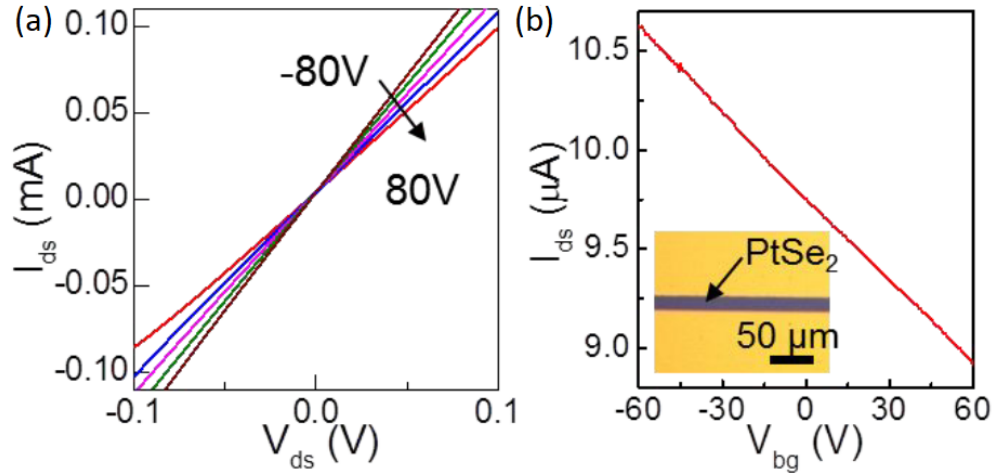


FIGURE 3 – (a) : Caractéristique  $I_{ds}/V_{ds}$  en faisant varier  $V_{bg}$  (par pas de 40V) pour un FET à base de  $PtSe_2$ , (b) : Caractéristique  $I_{ds}/V_{bg}$  à  $V_{ds} = 10 \text{ mV}$ . Les deux graphes sont obtenus pour un échantillon de couches 2D de  $PtSe_2$  alignées horizontalement [34].

Les dispositifs obtenus par Zhao *et al.* [26] présentent également une mobilité de  $210 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et de  $140 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  avec des ratios On/Off de  $10^2$  et  $10^3$  pour des épaisseurs de  $8 \text{ nm}$  et  $2 \text{ nm}$  respectivement. Les couches de diséléniure de platine ont été exfoliées à partir de cristaux massifs crus par TAC (Thermally Assisted Conversion) puis transférés sur un substrat de  $SiO_2/Si$ . Un FET a été fabriqué dans ces couches transférées à l'aide de contacts Ti/Au. La mobilité de dérive a ensuite été extraite depuis la caractéristique Figure 4 à l'aide de l'équation (1).

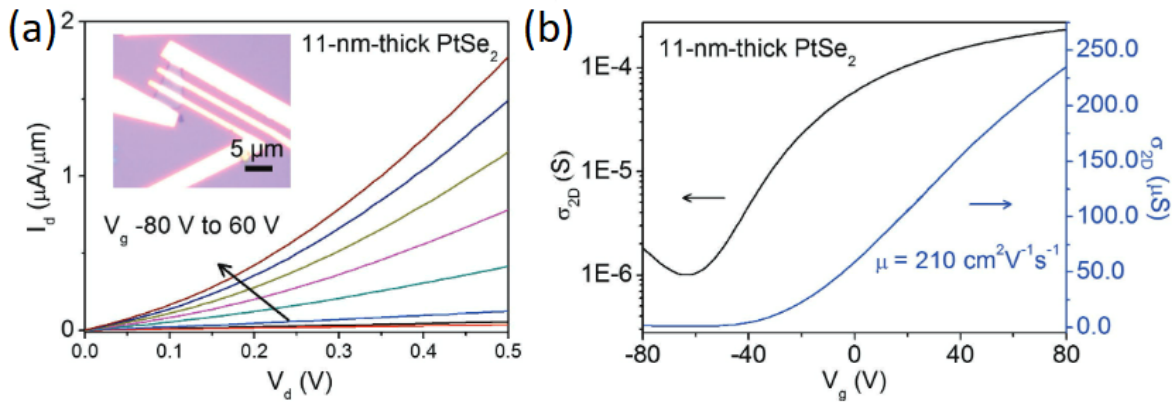


FIGURE 4 – (a) : Caractéristique  $I_d/V_d$  en faisant varier  $V_{bg}$  pour un FET à base de  $PtSe_2$ , (b) : Courbe de transfert. Les deux graphes sont obtenus pour un dispositif à base de couches de 11nm de  $PtSe_2$  [26].

Yang *et al.* [38] présentent une méthode de prise de contact par épaisseur sélective, en utilisant le fait que  $PtSe_2$  est semimétallique en bulk et semiconducteur pour de fines couches. La géométrie utilisée pour la fabrication de TLM (pour Transmission Line Method) est présentée Figure 5(a), en utilisant des films exfoliés déposés sur un substrat de  $SiO_2/Si$ .

Les contacts sont pris par des électrodes d'or, et un traitement par plasma permet de contrôler l'épaisseur. La mobilité est calculée de la même façon que précédemment, à l'aide de la caractéristique  $I_d/V_g$  Figure 5(b). Une excellente mobilité de dérive de  $150 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et un ratio On/Off de 93 est ainsi obtenu pour une épaisseur de 11 nm.

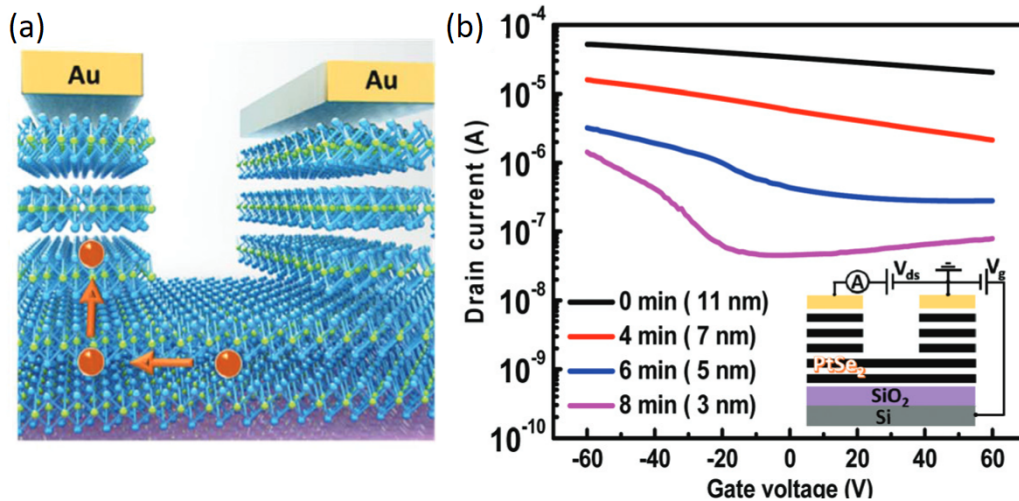


FIGURE 5 – (a) : Schéma du dispositif de type TLM après traitement plasma. Le traitement par plasma permet de contrôler l'épaisseur de la couche de  $PtSe_2$ , autorisant un transfert des charges de la couche de semiconducteur vers les contacts d'or. (b) : Caractéristique  $I_d/V_d$  en faisant varier le temps de traitement plasma et donc l'épaisseur de la couche de matériau. L'encart est un schéma représentant un dispositif mesuré [38].

Bonell *et al.* [40] obtiennent enfin une mobilité Hall de  $216 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  sur des couches de  $PtSe_2$  crues par épitaxie par jets moléculaires directe sur  $ZnO(0001)$  puis passivées par 2.5 nm d'Al oxydés à l'air.



Des croix de Hall ont ensuite été réalisées (Figure 6(a)), permettant d’obtenir les performances électriques des échantillons. La mobilité est ici obtenue par effet Hall en utilisant  $\mu = R_H/R_{\square}$  (caractéristique Figure 6(b)).

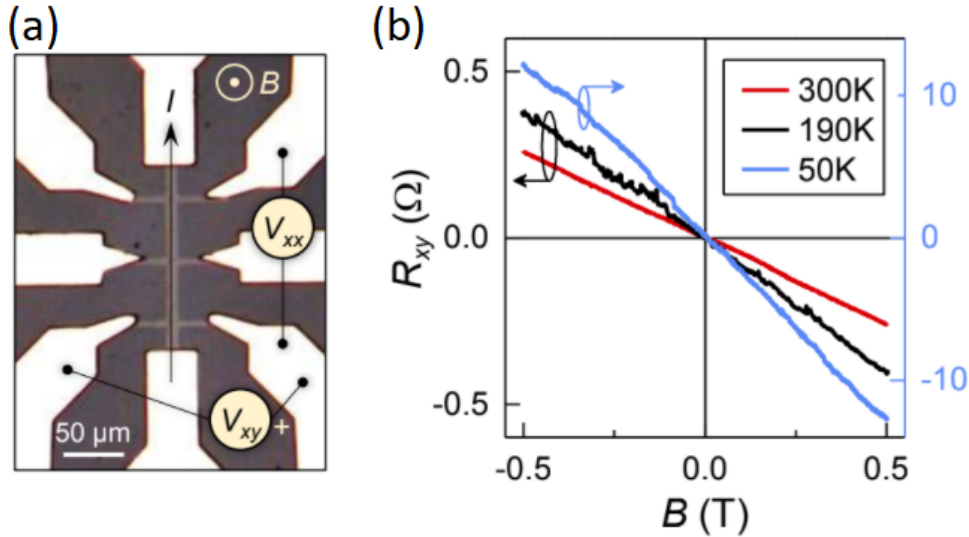


FIGURE 6 – Mesures de résistivité et Hall de  $AlO_x/PtSe_2(5ML)/ZnO$ . (a) : Image du dispositif,  $I$  est le courant appliqué,  $B$  le champ magnétique hors plan,  $V_{xx}$  et  $V_{xy}$  les tensions longitudinales et de Hall mesurées. (b) : Résistance transverse en fonction de la température [40].

**Comparaison avec la mobilité théorique** La mobilité théorique du  $PtSe_2$  est prédite à  $4038 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  selon [41] et à  $1892 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  selon [42]. Le premier calcul inclut les contributions des phonons optiques et acoustiques, ainsi que la diffusion piézoélectrique alors que le second prend en compte la diffusion des phonons acoustiques de grande longueur d’onde. Dans le cas réel d’autres mécanismes peuvent limiter la mobilité des porteurs de charges, tels que la diffusion sur des impuretés ou des défauts comme le prévoit la règle de Matthiessen [43] :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{impuretes}} + \frac{1}{\mu_{defauts}} + \frac{1}{\mu_{reseau}} + \dots \quad (2)$$

Certains facteurs ne sont donc pas pris en compte dans le calcul des mobilités, ce qui explique pourquoi ces chiffres représentent une borne supérieure de ce qu’il est possible d’obtenir.

**Comparaison des meilleurs résultats** Zhao *et al.* [26] et Yang *et al.* [38] utilisent des films exfoliés depuis des cristaux massifs. Cette méthode permet d’obtenir des cristaux de grande qualité, expliquant les mobilités élevées que les auteurs démontrent. Bonell *et al.* [40] obtiennent une croissance épitaxiale sur ZnO et donc également des couches de très bonne cristallinité. Han *et al.* [34] utilisent en revanche des couches crues par CVD et obtiennent une mobilité supérieure de plus d’un ordre de grandeur ( $625 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  contre quelques dizaines) par rapport aux autres travaux se basant sur la même technique, sans proposer d’explication quant à cette différence.



## 3 Chapitre 2 : Méthodes de synthèse

Nous avons expliqué au premier chapitre le choix du diséléniure de platine comme matériau sur lequel se concentre cette étude. Se pose désormais la question de la croissance du  $PtSe_2$ . Dans cette partie, nous nous concentrerons sur les différentes méthodes de croissance de  $PtSe_2$ . Cette étude nous permettra de déterminer les méthodes que nous utiliserons par la suite.

La synthèse de  $PtSe_2$  bidimensionnel de bonne pureté et cristallinité, présentant les propriétés recherchées, est à l'heure actuelle encore critique et capitale pour de futures applications. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des films de diséléniure de platine avec une épaisseur, une morphologie et une surface contrôlées.

La plus simple à mettre en oeuvre est l'exfoliation mécanique de cristaux massifs, et les méthodes de croissance étudiées dans la littérature sont la sélénisation (ou TAC pour Thermally Assisted Conversion) [44] [45] [46], la CVD (Chemical Vapor Deposition) [47] [48] et la MBE (Molecular Beam Epitaxy) [49] [40]. Ces différentes méthodes sont plus adaptées à la fabrication de dispositifs mais présentent chacune des avantages et inconvénients, qui seront détaillés dans les parties suivantes.

### 3.1 Exfoliation mécanique

La plus utilisée est l'exfoliation mécanique (ME) de cristaux massifs [50] [51] [52] [53]. Cette technique est particulièrement adaptée aux matériaux 2D. La faiblesse des interactions van der Waals entre les couches rend leur séparation par des procédés mécaniques envisageable. Il s'agit de la méthode la plus simple, la plus rapide et la moins coûteuse.

Les films de  $PtSe_2$  sont directement exfoliés depuis un monocristal massif à l'aide d'un tampon de scotch puis transférés sur divers substrats. Cette technique permet d'obtenir les couches avec la meilleure cristallinité, toutefois elle n'est pas adaptée à la fabrication de dispositifs à cause du faible rendement (les cristallites sont transférées une par une et de faible taille latérale) et de la non-reproductibilité (l'épaisseur et la forme des cristallites sont aléatoires).

### 3.2 CVD-VPT

Nous nous intéressons dans un premier temps à deux méthodes assez proches :

- la CVD (pour Chemical Vapor Deposition) utilisant des précurseurs gazeux,
- la CVD-VPT (VPT pour Vapor Phase Transport) pour laquelle les vapeurs sont générées à partir de précurseurs solides.

Des réacteurs de croissance CVD-VPT permettent un contrôle précis des paramètres de croissance (température, choix des précurseurs, etc.) et permettent d'obtenir des films de  $PtSe_2$  de grande qualité et d'épaisseur contrôlées. La Figure 7 présente un schéma d'un four CVD-VPT à trois zones.

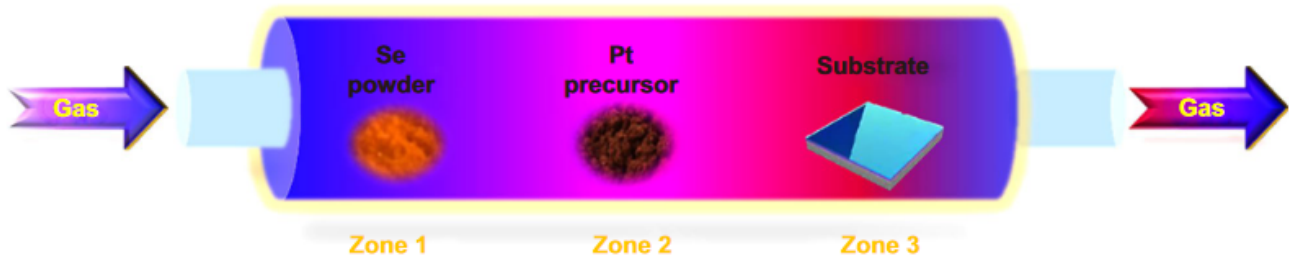


FIGURE 7 – Schéma d'un four CVD-VPT à trois zones utilisé pour la synthèse de  $PtSe_2$  2D [54].

Les précurseurs, typiquement des poudres de sélénium, de  $H_2PtCl_6$  [44] [48],  $PtCl_2$  [55] [47] ou encore  $PtCl_4$  [56] sont positionnés dans différentes zones d'un tube en quartz dont les 3 zones sont chauffées pour obtenir 3 températures différentes.

Un flux de gaz porteur (inerte) permet le transport des espèces évaporées, qui doivent réagir sur le substrat et former le matériau voulu. Cette technique ne permet pas d'obtenir des films de  $PtSe_2$  uniformes à l'échelle d'un substrat et la reproductibilité peut être problématique selon la configuration du four.

Shi *et al.* [47] ont par exemple cru de fines couches de  $PtSe_2$  sur un substrat d'or, selon un processus de croissance schématisé Figure 8.

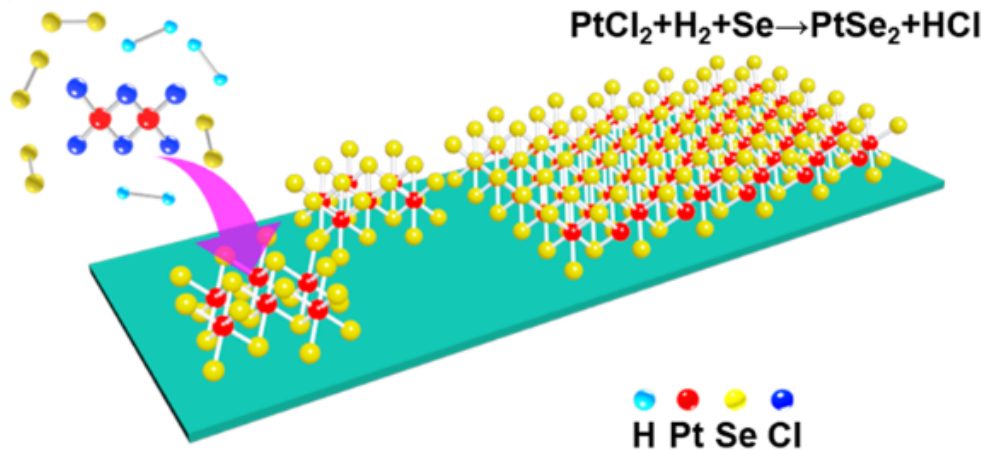


FIGURE 8 – Schéma du processus de croissance d'une monocouche de  $PtSe_2$  - 1T par CVD sur un film d'or, précisant la réaction de formation du matériau [47].

Cette méthode leur permet d'obtenir des couches de bonne qualité cristalline, mais le taux de recouvrement n'est pas de 100%, comme on l'observe sur les images MEB (Microscope Electronique à Balayage) Figure 9(a).

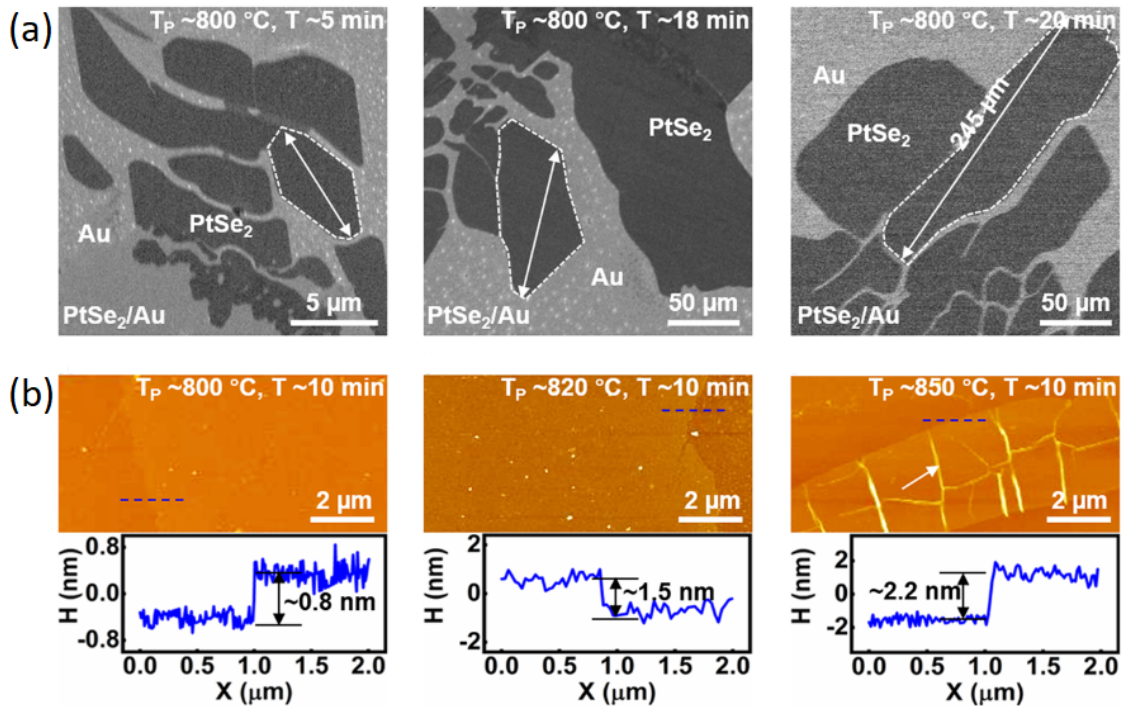


FIGURE 9 – (a) : images MEB des films de  $PtSe_2$  montrant les différentes tailles de domaine (5 à  $150 \mu\text{m}$ ) en fonction du temps de croissance (respectivement 5, 18 et 20 minutes à  $T_p = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (b) : images AFM et profils verticaux des domaines correspondant en bas, montrant des épaisseurs variables de 1 à 3 monocouches (respectivement 800, 820 et  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 min) [47].

Différents temps de croissance mènent à différentes tailles ( $5$  à  $100 \mu\text{m}$ ) et épaisseurs de cristallites ( $0,8$  à  $2,2 \text{ nm}$ ), détaillées Figure 9(b).

Wang *et al.* [48] démontrent la croissance de fines couches ( $3,5$  à  $10 \text{ nm}$ ) monocristallines de  $PtSe_2$  par CVD sur un substrat de saphir en utilisant une autre source de platine ( $H_2PtCl_6$  contre  $PtCl_2$  pour [47]). On peut voir Figure 10 une image FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) du nanofeuillet cru et on observe que les cristallites font quelques centaines de nanomètres de côté et que le taux de recouvrement est faible.

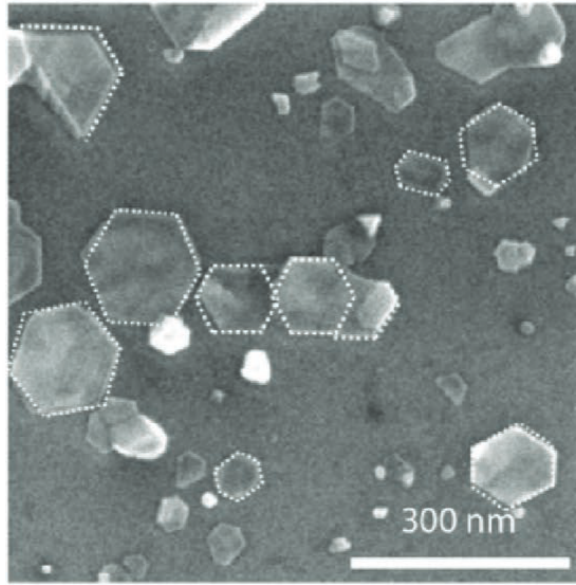


FIGURE 10 – Image MEB d’un nanofeuillet de  $PtSe_2$  [48]. Les cristallites observées font quelques centaines de nanomètres de côté, le taux de recouvrement est faible.

### 3.3 Sélénisation

La sélénisation peut être effectuée dans un réacteur CVD/VPT ou bien dans un réacteur MBE.

**Sélénisation dans un réacteur CVD/VPT** Nous nous intéressons dans un deuxième temps à la sélénisation ou TAC (pour Thermally Assisted Conversion). Il s’agit d’un procédé simple et rapide permettant la fabrication à basse température de  $PtSe_2$  à l’échelle d’un substrat avec une épaisseur contrôlée. Un film de platine d’épaisseur choisie est déposé au préalable sur un substrat par évaporation [57] ou par pulvérisation cathodique [58] [59] [60]. Dans un second temps il est exposé à une atmosphère de Se, les atomes de Pt réagissent avec les atomes de Se pour former un film de  $PtSe_2$ . Cette étape peut se faire dans un bâti de CVD selon la méthode schématisée Figure 11 ou dans une bâti de MBE. L’épaisseur de la couche de  $PtSe_2$  est déterminée par l’épaisseur du film de Pt [57][58] [59] [60] [61]. Une couche de platine d’épaisseur 1 nm doit normalement générer une couche d’environ 4 nm après sélénisation.

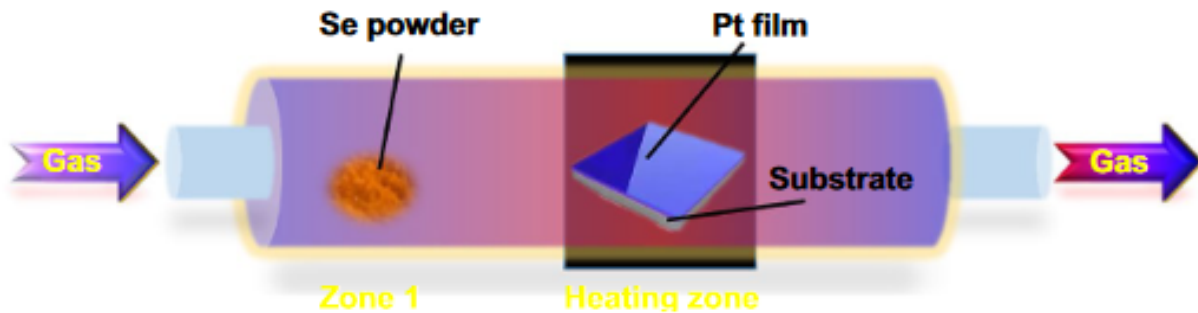


FIGURE 11 – Schéma d’un four CVD-VPT à deux zones utilisé pour la croissance de  $PtSe_2$  par sélénisation [54].

Par exemple Han *et al.* [57] démontrent la sélénisation d'un film de Pt sur un substrat  $SiO_2/Si$  placé au centre d'un four de CVD/VPT maintenu à 400 °C, le précurseur de sélénium étant une poudre solide chauffée à environ 200 °C. La morphologie des films déposés est présentée sur les images TEM Figure 12 où l'on peut observer que la qualité cristalline et l'orientation dépendent de l'épaisseur de platine initiale. On observe un taux de recouvrement de 100% avec des cristallites de taille de quelques dizaines de nm de côté, orientés aléatoirement dans le plan ou hors du plan. L'équipe démontre en effet une transition dans le mode de conversion en fonction de l'épaisseur, pour des films fins les spectres de diffraction SAED (pour Selective Area Electron Diffraction) indiquent des orientations (100) et (110) (Figure 12(a)). Pour des films plus épais le SAED démontre l'apparition d'une orientation (001), dont la proportion augmente avec l'épaisseur (l'intensité de la raie correspondante augmente entre Figure 12(b), (c) et (d)).

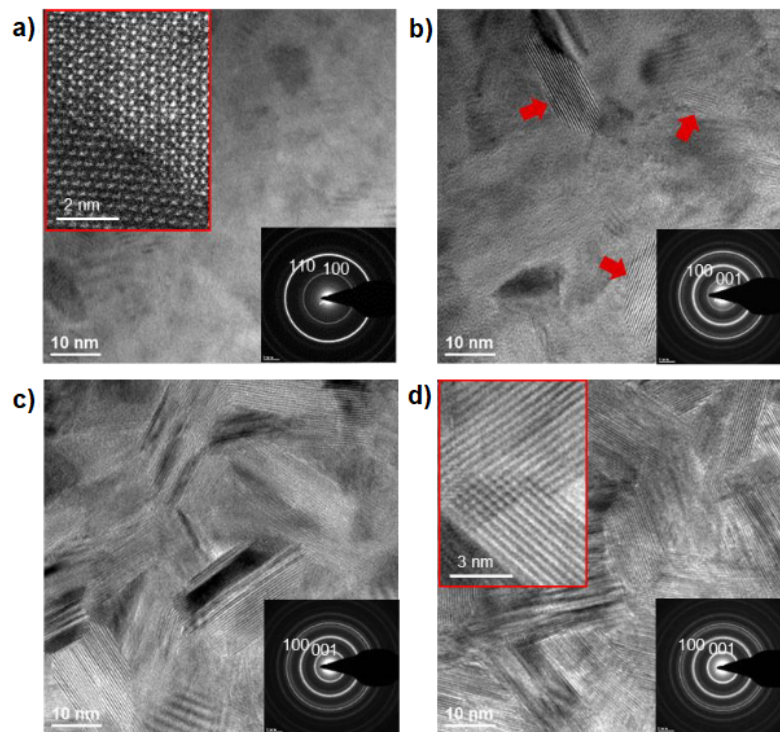


FIGURE 12 – Images TEM de couches de  $PtSe_2$  crues par sélénisation d'un film de Pt d'épaisseur a) 0,75 nm, b) 3 nm, c) 6 nm, d) 10 nm. On peut voir en encart les spectres de SAED (Selective Area Electron Diffraction) correspondant [57].

La température utilisée par Han *et al.* est faible par rapport à celle utilisée pour d'autres méthodes de croissance, mais Su *et al.* [58] ont réussi à synthétiser du  $PtSe_2$  2D à une température de 100 °C par sélénisation assistée par plasma. Le film de platine est déposé sur un substrat de  $SiO_2/Si$  par pulvérisation cathodique DC. La sélénisation est ensuite réalisée dans un four vertical schématisé Figure 13 : la poudre de sélénium est placée dans un compartiment séparé pouvant être chauffé au dessus de la chambre à 250 °C en présence d'un plasma  $N_2/H_2$  (plasma à 400 W) ; le film de platine est maintenu à 100 °C.



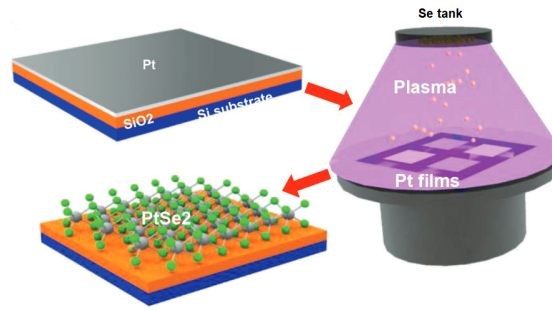


FIGURE 13 – Schéma du processus de sélénisation assistée par plasma. Un substrat de  $SiO_2/Si$  sur lequel est déposée une couche de Pt est introduit dans une enceinte présentant un compartiment de sélénium séparé chauffé en présence d'un plasma  $N_2/H_2$  [58].

Des mesures XPS (pour X-ray photoelectron spectrometry) démontrent qu'à cette température de croissance, la sélénisation du film est partielle. De meilleurs résultats sont obtenus pour une croissance à  $300\text{ }^\circ C$  [58].

**Sélénisation dans un réacteur MBE** La sélénisation de films de platine pré-déposés peut également être réalisée dans un bâti MBE. Ce type de réacteur permet un contrôle précis de l'épaisseur de platine déposée puis la sélénisation de ces films sous un flux précis de sélénium. La sélénisation est caractérisée *in-situ* par RHEED ou LEED. Les films crus dans ces conditions sont de plus susceptibles d'être monocristallins [44] [49] comparés à ceux préparés dans une CVD/VPT, qui sont plus souvent polycristallins [48] [56].

Wang *et al.* [24] ont été les premiers à démontrer la croissance épitaxiale de  $PtSe_2$  monocristallin dans une MBE. Un substrat de Pt(111) est exposé à un flux de sélénium à température ambiante, puis est recuit à  $270\text{ }^\circ C$  pour permettre la sélénisation et la cristallisation complète du film, selon un processus schématisé Figure 14.

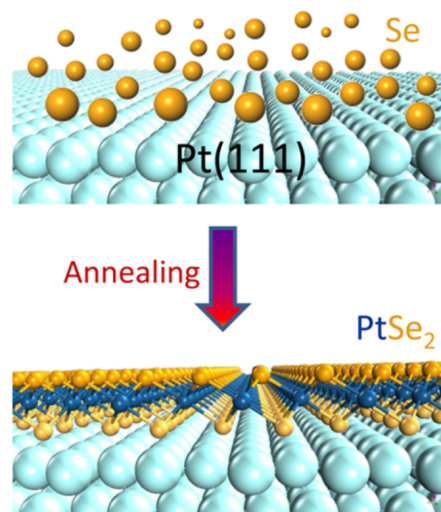


FIGURE 14 – Schéma du processus de sélénisation de Pt(111) par MBE en une seule étape [24].

La morphologie des couches obtenues est présentée Figure 15. On peut observer en a) sur le spectre LEED les cercles bleus, rouges et blancs correspondants respectivement aux spots de diffraction du substrat de platine, du film  $PtSe_2$  et de la superstructure. En b) une image TEM en grand champ montre la figure de Moiré du  $PtSe_2$  sur platine et en c) l'image haute résolution d'une petite zone révèle des protrusions arrangées de façon hexagonale, avec une constante de réseau moyenne de  $a_1 = 3,7 \text{ \AA}$ . Cette valeur correspond exactement à l'espacement interatomique des atomes de sélénium dans le plan basal (0001) de  $PtSe_2$  massif. Ainsi on peut établir la présence d'une superstructure de Moiré (3x3) par rapport au réseau du  $PtSe_2$  avec une périodicité  $b_1 = 3a_1$ , ce qui permet de confirmer la croissance épitaxiale.

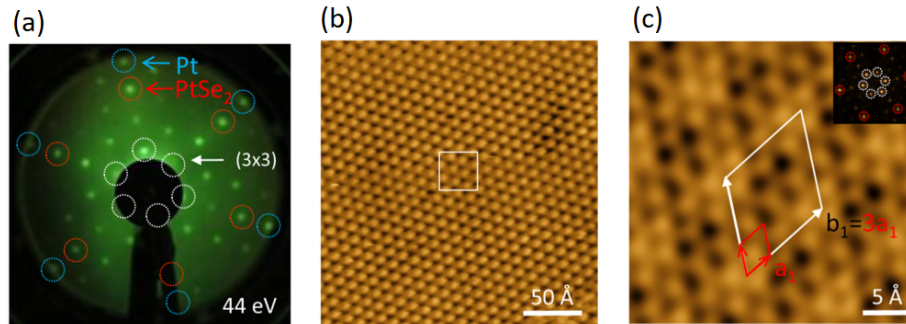


FIGURE 15 – (a) Spectre LEED d'un film de  $PtSe_2$  formé sur le substrat de Pt(111), (b) Image TEM grande échelle montrant le réseau de Moiré de  $PtSe_2$  sur Pt(111), (c) image TEM de la zone encadrée de (b) avec les paramètres de maille du  $PtSe_2$  en rouge et de la superstructure (3x3) en blanc. L'encart présente le spectre FFT (Fast Fourier Transform) correspondant [24].

La qualité cristalline des couches est excellente mais l'utilisation d'un substrat monocristallin de Pt(111) n'est pas adaptée à la fabrication de dispositifs, de par le coût prohibitif de ce substrat et la nécessité de transférer les couches de  $PtSe_2$  sur un substrat isolant, un substrat métallique rendant impossible la fabrication de transistors.

Hilse *et al.* [46] ont optimisé la synthèse de  $PtSe_2$  sur saphir(0001) par sélénisation dans un réacteur MBE. Un film de 3 nm de platine (111) est dans un premier temps déposé puis sélénisé à 200 °C. Pour les couches plus fines, un recuit à 400 °C sous un flux de sélénium est réalisé afin d'améliorer la cristallinité.

Les résultats du dépôt du film de platine sont présentés Figures 16 et 17. On peut voir Figure 16 les spectres RHEED en (a) et les images AFM en (b) avant (gauche) et après (droite) dépôt d'un film de Pt(111) de 3 nm à 600 °C. Les spectres RHEED présentent deux orientations différentes (en haut et en bas). On observe à gauche le spectre classique du saphir, et à droite le spectre du platine, selon deux orientations différentes (indiquées sur la figure). On constate la présence de deux types d'orientations différentes du Pt, marquées en jaune et en bleu. Ceci démontre bien la croissance de platine cristallin sur le saphir, selon deux directions différentes. Les images AFM en (b) montrent les marches du saphir, qui sont ensuite recouvertes par le platine.

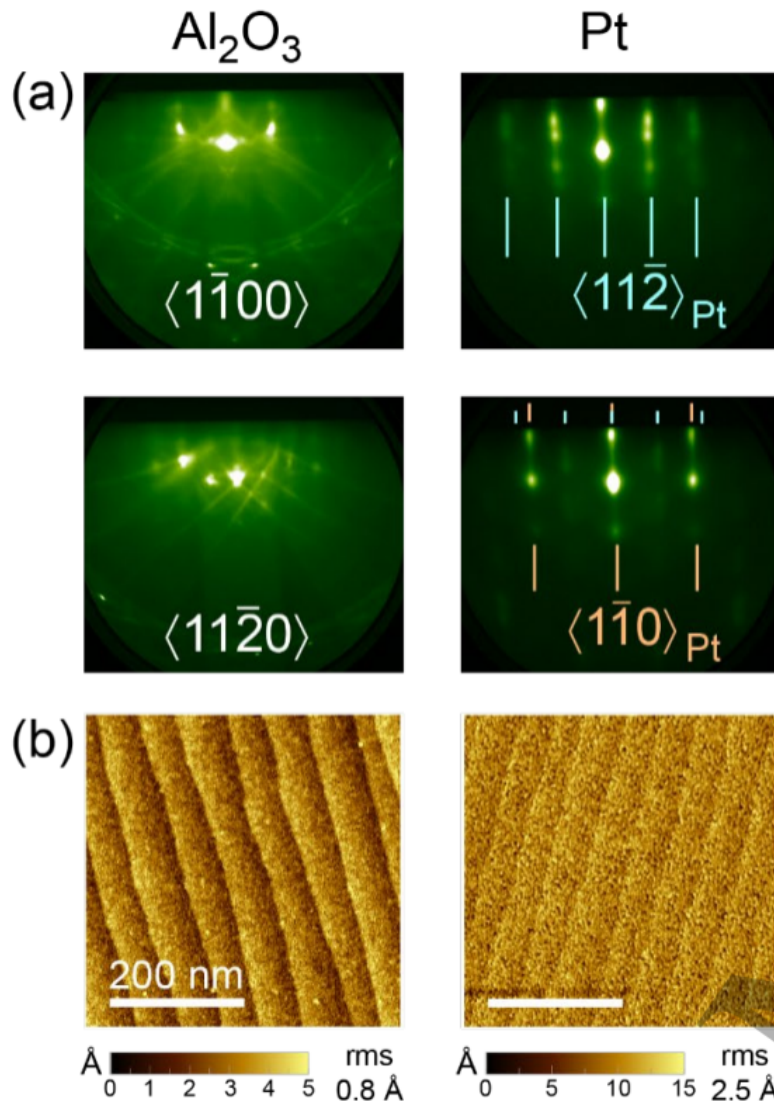


FIGURE 16 – (a) Spectres RHEED et (b) images AFM avant (gauche) et après (droite) dépôt d'un film de Pt (111) de 3 nm à 600 °C [46].

On peut voir Figure 17 deux images TEM en coupe d'une couche de Pt(111) sur saphir. En (a) on observe en superposition les cartographies élémentaires d'Al, O et Pt obtenues par EDS, et en (b) l'image TEM haute résolution et, en incrusté, l'image FFT correspondante. (a) révèle que la couche de platine est dense, constituée d'îlots circulaires d'environ 3 nm de diamètre et de hauteur. Ils sont séparés par environ 1nm. En (b) et plus particulièrement l'encart FFT révèlent la présence de deux orientations cristallines différentes du platine (marquées en jaune et en bleu), comme observé au RHEED.

L'épaisseur de 3 nm de platine est l'épaisseur minimale nécessaire à l'obtention d'un film quasi-continu, les films plus fins ne sont pas continus. Il s'agit donc de l'épaisseur minimale envisageable pour la sélénisation.



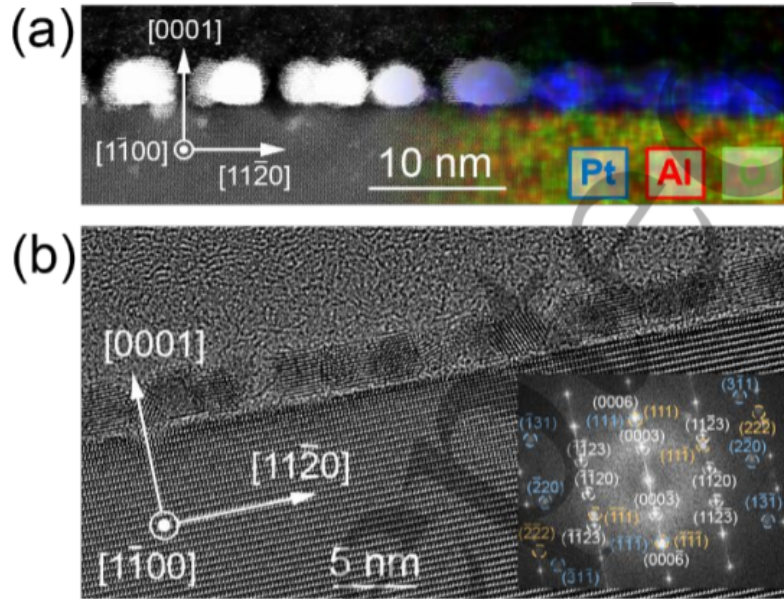


FIGURE 17 – (a) Image TEM de haute résolution superposée des cartographies élémentaires d’Al, O et Pt obtenues par EDS (pour Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) pour des films fins de  $PtSe_2$ . (b) Image TEM de haute résolution et image FFT (Fast Fourier Transform) en incrusté [46].

Les films de platine obtenus sont ensuite sélénisés dans un réacteur MBE à différentes températures, variant de  $100\text{ }^{\circ}C$  à  $400\text{ }^{\circ}C$ , sous un flux de sélénium de  $10^{14}\text{ atomes/cm}^2/s$  pendant  $30\text{ min}$ . Les résultats obtenus sont présentés Figure 18, où l’on peut voir les spectres RHEED de platine et après sélénisations à différentes températures, ainsi que les images AFM correspondantes. A  $400\text{ }^{\circ}C$  l’image RHEED donne des spots dont les espacements correspondent à ceux de  $Pt(11\bar{2})$  et  $(1\bar{1}0)$ . Ce résultat associé à la présence de spots bien définis indique que le traitement a transformé la surface lisse de platine en îlots, ce qui est confirmé par l’AFM démontrant une rugosité plus importante (rms de  $1,43\text{ nm}$  contre  $0,18\text{ nm}$  auparavant). On n’observe pas la formation de  $PtSe_2$ , ce que l’équipe explique par le fait qu’à cette température, le flux de sélénium n’est pas suffisant pour compenser la désorption.

- A  $300\text{ }^{\circ}C$  on observe un fond plus diffus et des spots moins marqués sur le diagramme RHEED. On observe également des raies (leur position est montrée par les tiges roses) séparées d’une distance correspondant à la famille des plans du  $PtSe_2$ . Ceci indique la formation de  $PtSe_2$  faiblement cristallin. De la même façon qu’à  $400\text{ }^{\circ}C$ , la surface est plus rugueuse (rms de  $1,21\text{ nm}$ ) qu’avant sélénisation.
- A  $200\text{ }^{\circ}C$  on observe un spectre RHEED en raies, dominé par la diffraction de  $PtSe_2$  monocristallin, clairement orienté selon l’azimut du substrat. La surface est plus lisse (rms de  $0,54\text{ nm}$ ) mais la sélénisation rend la texture plus granuleuse (on n’observe pas d’îlots).
- A  $100\text{ }^{\circ}C$  on observe un spectre RHEED dominé par les spots de platine, et une surface rugueuse (rms de  $2,08\text{ nm}$ ). Cette température est insuffisante pour convertir le platine en  $PtSe_2$ .

En conclusion, la température optimale obtenue est de  $200\text{ }^{\circ}C$ , et on observe une relation épitaxiale de  $(1\bar{1}0)Al_2O_3 \parallel (11\bar{2})Pt \parallel (11\bar{2})PtSe_2$ .

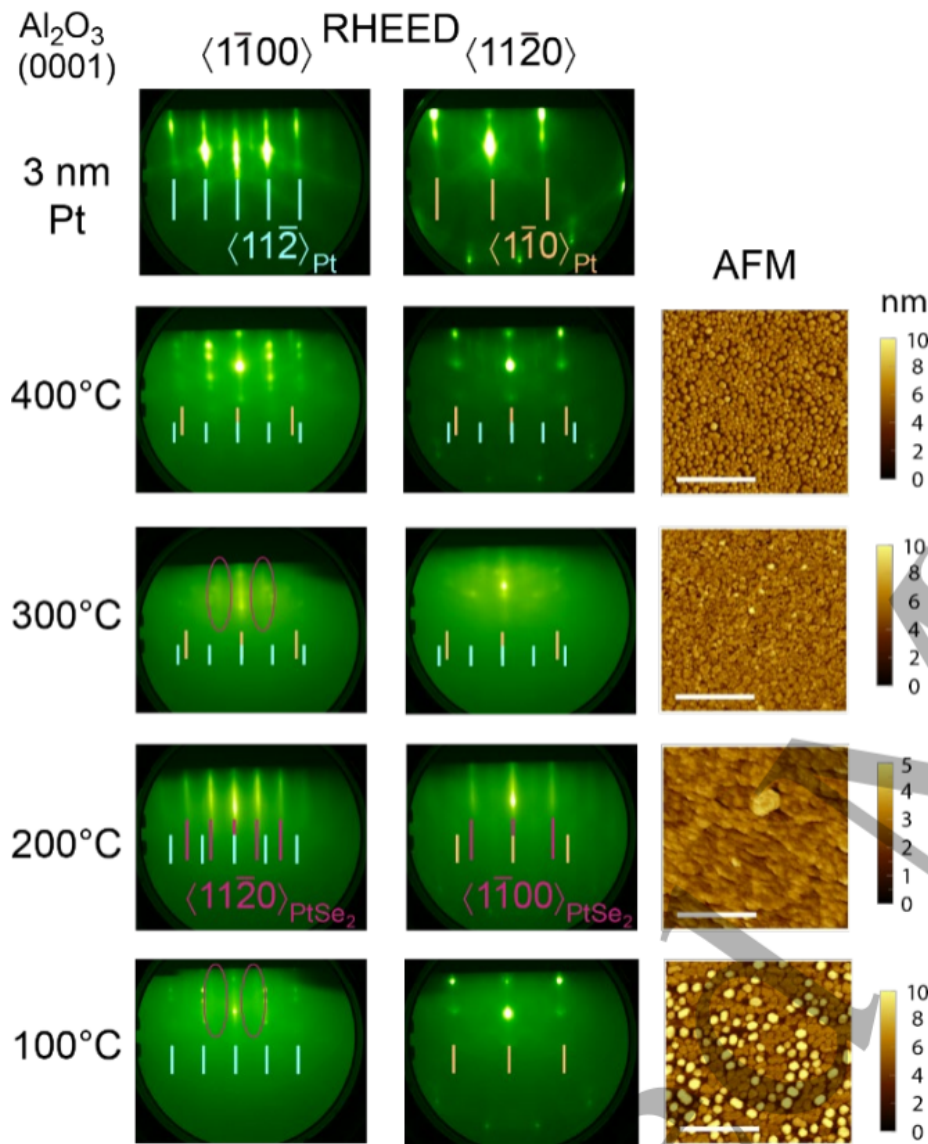


FIGURE 18 – Spectres RHEED et images AFM après sélénisation de films de 3 nm de Pt(111). Les spectres RHEED des couches de platine sont superposés et les températures de sélénisation données à gauche. L'échelle des images AFM est de 200 nm [46].

La Figure 19 présente l'analyse Raman des films avant et après sélénisation. Le film de platine et le substrat de saphir ne présentent pas de pics dans la zone d'intérêt ( $150\text{ cm}^{-1}$  à  $250\text{ cm}^{-1}$  pour le  $PtSe_2$ ) mais on observe toutefois une augmentation importante du fond continu pour la couche de platine, attribuée à la réponse des porteurs libres du métal dans l'infrarouge.

Les échantillons après sélénisation montrent tous les modes  $E_g$  et  $A_{1g}$  caractéristiques du  $PtSe_2$ , ainsi qu'une bosse au niveau des modes LO. A  $100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $400\text{ }^\circ\text{C}$  les pics sont très larges, avec une FWHM (pour Full Width at Half Maximum) de  $15\text{ cm}^{-1}$  et  $19\text{ cm}^{-1}$  pour le pic  $E_g$  respectivement, indiquant une mauvaise qualité cristalline. A  $200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $300\text{ }^\circ\text{C}$  les pics sont plus fins et intenses (FWHM de  $11\text{ cm}^{-1}$  pour le pic  $E_g$ ) indiquant une bonne qualité cristalline.

On observe cependant dans tous les cas un fond continu important, indiquant que la sélénisation de la couche de platine n'est pas complète. Une couche de platine résiduelle est toujours présente après sélénisation. Ceci semble indiquer que le processus est auto-limitant et limité aux couches superficielles. La pénétration du sélénium est estimée à quelques monocouches. De plus la désorption du sélénium limite la température utilisable, et donc la qualité cristalline obtenue. Des recuits à plus hautes températures sous plus haut flux de sélénium seraient intéressants à explorer.

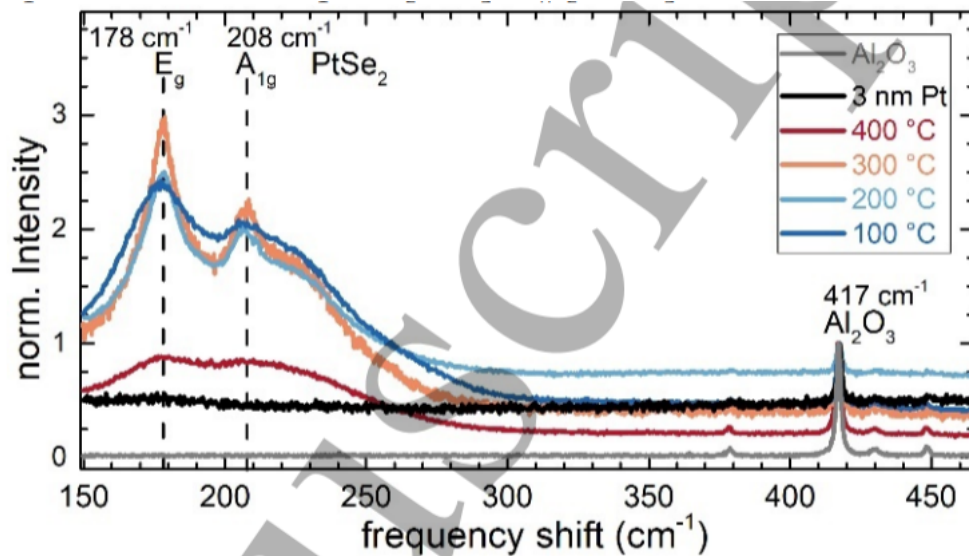


FIGURE 19 – Spectres Raman du substrat de saphir, de 30 *nm* de platine et de couches sélénisées à différentes températures. Les spectres sont normalisés selon le pic du substrat à  $417 \text{ cm}^{-1}$  [46].

### 3.4 MBE

Nous nous intéressons dans un troisième temps à la croissance directe par MBE, c'est-à-dire à la co-évaporation simultanée de platine et de sélénium. A notre connaissance seules deux études abordent ce type de croissance.

La première [49] démontre la croissance de monocouches de  $PtSe_2$  sur un substrat de bicouche graphène sur 6H-SiC. Le platine et le sélénium sont évaporés simultanément via un évaporateur à canon à électron et une cellule de Knudsen respectivement. Avec un ratio de flux Se/Pt de 15/1, le chalcogène est largement majoritaire car il présente un taux de collage plus faible que le métal. Le substrat est maintenu à  $270 \text{ °C}$  pendant la croissance, puis recuit à  $400 \text{ °C}$ .

La seconde [40] étudie la croissance de fines couches de diséléniure de platine sur six substrats différents (Pt(111),  $SiO_2$ , Mica, saphir(0001), graphène/6H-SiC(0001) et ZnO(0001)) par MBE. Il s'agit de la première étude s'intéressant à la croissance sur différents substrats isolants afin d'obtenir une épitaxie de van der Waals.

Les spectres RHEED de  $PtSe_2$  obtenus sur les différents substrats à deux azimuts sont présentés Figure 20.

Dans un premier temps intéressons nous aux substrats de Pt(111) et  $SiO_2/Si$ . Dans les deux cas les couches de  $PtSe_2$  ont été obtenues par sélénisation à  $800\text{ }^\circ C$  du substrat Pt(111) ou d’une couche de Pt déposée par pulvérisation cathodique pour  $SiO_2/Si$ . Pour ce dernier substrat, l’épaisseur de Pt est de  $0,23\text{ nm}$  afin de former 2ML de  $PtSe_2$ . La couche obtenue sur Pt(111) est monocristalline, comme on peut l’observer Figure 20 en (a) et (g). Sur  $SiO_2/Si$  le film est polycristallin, le substrat amorphe ne permettant pas d’imposer une orientation azimutale particulière. On observe en effet en (b) et (h) un spectre RHEED isotropique, où toutes les stries sont visibles.

Dans un deuxième temps intéressons nous aux substrats de mica, saphir, SiC graphitisé et ZnO(0001). Dans les quatre cas les couches de  $PtSe_2$  ont été obtenues par coévaporation, sur mica, saphir et ZnO avec un dépôt à  $490\text{ }^\circ C$  puis un recuit à  $800\text{ }^\circ C$  sous flux de Se ; sur SiC graphitisé avec un dépôt à  $300\text{ }^\circ C$ . On peut voir les spectres RHEED pour des films de 5ML Figure 20 de (c) à (f) et de (i) à (l). Les spectres sur substrat de mica et de saphir sont principalement isotropiques alors qu’ils sont anisotropiques sur substrat de graphène et de ZnO, indiquant la croissance de  $PtSe_2$  monocristallin.

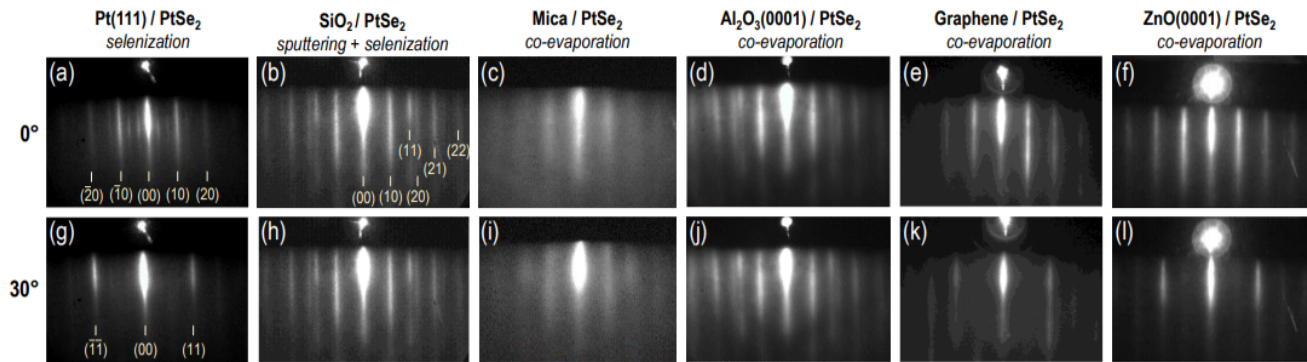


FIGURE 20 – Spectres RHEED de  $PtSe_2$  cru sur différents substrats, à deux azimuts ( $0^\circ$  et  $30^\circ$ ). Les spectres sont hautement anisotropiques pour les croissances sur substrat de Pt(111), de graphène et de ZnO(0001), indiquant une croissance épitaxiale. Les spectres sont isotropes pour les croissances sur substrat de  $SiO_2$ , saphir et mica, indiquant une orientation majoritairement aléatoire. L’épaisseur de  $PtSe_2$  est de 1ML sur Pt(111), 2ML sur  $SiO_2$  et 5ML pour les autres substrats [40].

Il est possible d’analyser quantitativement la qualité cristalline des couches par l’étude de scans GIXRD (pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction) azimutaux. On peut voir Figure 21 (a) les scans de l’angle azimutal phi de rotation du substrat pour tous les échantillons, le détecteur RX étant fixé sur le pic  $PtSe_2$  (110).

Un cristal parfait donne un pic très fin autour de l’angle  $2\theta_{\chi/\phi}$ . Pour les cristaux non parfaits, on obtient une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur caractérise la désorientation azimutale des cristallites.

Sur  $SiO_2$ , l’orientation des cristallites est aléatoire. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est de  $19^\circ$  sur saphir et de  $15^\circ$  sur mica. Les bons résultats sont obtenus sur graphène/SiC ( $9,4^\circ$ ), ZnO(0001) ( $7,2^\circ$ ) et surtout sur Pt(111) ( $1,8^\circ$ ).

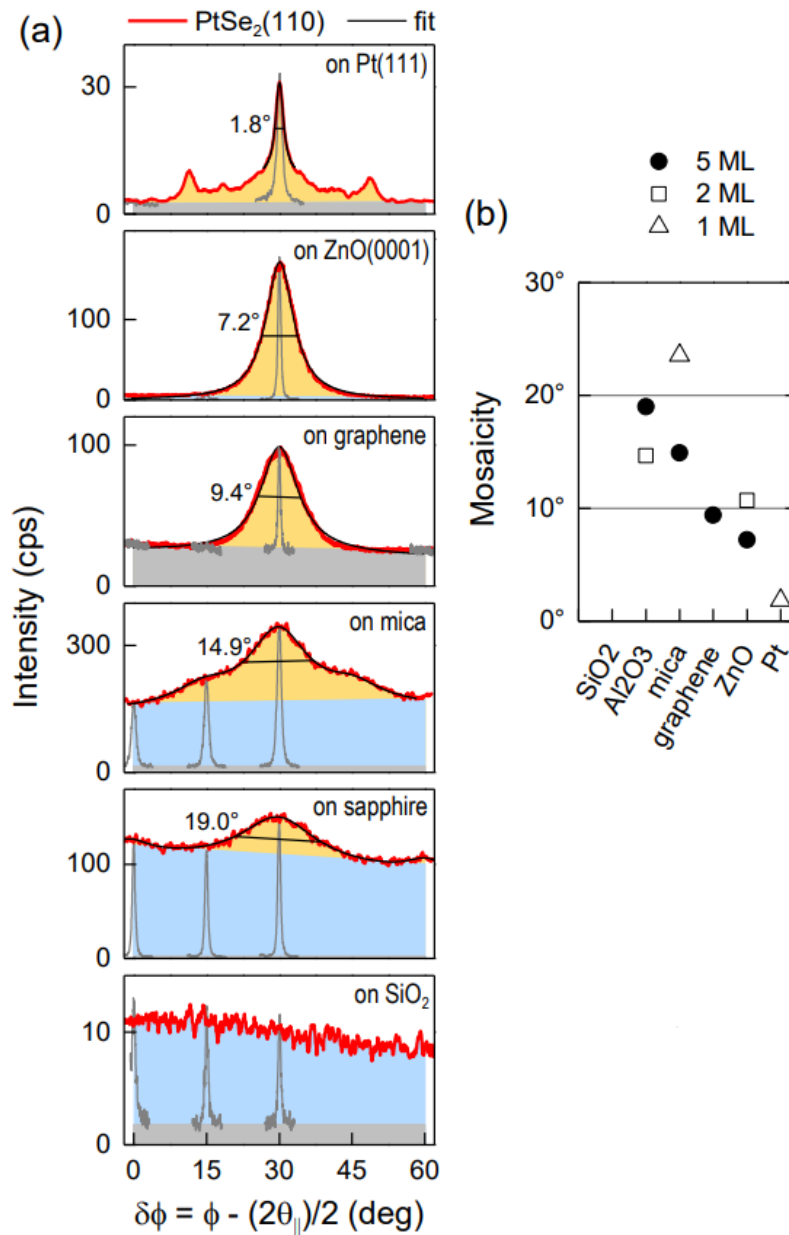


FIGURE 21 – (a) Scans GIXRD azimuthaux selon la réflexion  $PtSe_2(110)$  pour des films de  $PtSe_2$  crus sur différents substrats (1ML sur Pt(111), 2ML sur  $SiO_2$ , 5ML sur le reste). Les scans partiels à  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  et  $30^\circ$  sont utilisés afin d'évaluer le fond et les contributions isotropiques/anisotropiques au signal. (b) FWHM du pic (110) centré à  $30^\circ$ , approximé par une lorentzienne.

Les contributions anisotropiques et les FWHM des pics (110) sont présentés Figures 21 (b) et (c), sur lesquelles ont également été rajoutés les résultats pour des films plus fins. Pour la monocouche sur mica, la contribution anisotropique est équivalente à celle obtenue pour 5 couches, mais la largeur à mi-hauteur plus importante peut-être due au fait que les épaulements à  $\pm 15^\circ$  n'ont pas pu être résolus. Pour le bicouche sur saphir, un recuit a été réalisé après la croissance de chaque monocouche, ce qui semble améliorer légèrement l'orientation des grains.



Les croissances sur ZnO présentent une très bonne cristallinité. On observe sur les images TEM en coupe Figure 22 une épitaxie des 5 monocouches ainsi qu’une illustration sur l’encart en bas à droite de la correspondance 7 : 8 entre les espacements interatomiques de  $PtSe_2$  et  $ZnO$ . Cette grande qualité cristalline permet les très bonnes performances électriques abordées au chapitre précédent.

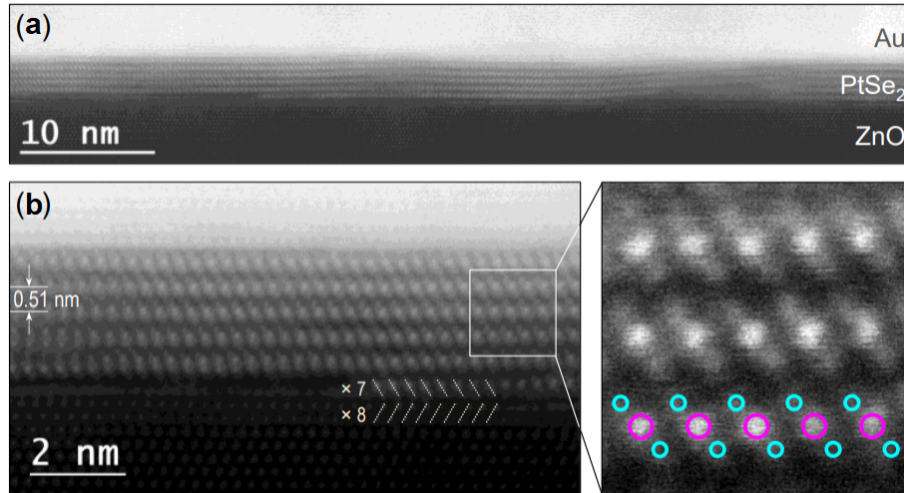


FIGURE 22 – Vue en coupe au TEM de  $ZnO/PtSe_2$  5ML à différents grossissements en (a) et (b).

### 3.5 Implantation ionique

Nous nous intéressons dans un dernier temps à la croissance se basant sur l’implantation ionique. Le principe est le suivant : dans un substrat adapté on implante à haute énergie des ions du métal et du chalcogène dans les proportions et aux profondeurs souhaitées puis on recuit l’échantillon afin de cristalliser le matériau final. Cette technique présente l’avantage d’être très bien maîtrisée technologiquement (elle est utilisée dans l’industrie des semiconducteurs pour le dopage du silicium). Elle permet également un contrôle très fin de la quantité d’atomes implantés (via le contrôle de la charge électrique mesurée au niveau du substrat lors de l’implantation) et donc du nombre de couches à croître, de limiter la quantité d’impuretés (tri en masse des espèces à planter) et de proposer la possibilité de localiser l’implantation via l’utilisation de masques. De plus, cette technique est bien adaptée à la synthèse des matériaux DCMT, dont le nombre d’atomes par couche correspond à des doses d’implantation de quelques  $10^{14}$  à quelques  $10^{15} /cm^2$  facilement accessibles.

Cette méthode est à notre connaissance très peu utilisée pour la croissance de matériaux 2D. Les seuls travaux se basant sur cette technique sont ceux effectués sur  $MoS_2$  menés par le LPICM (D. Pribat) en collaboration avec TRT, auxquels j’ai participé.

Des ions molybdène et soufre sont implantés dans un substrat de saphir ou dans une couche d’or déposée sur saphir. Les substrats sont ensuite recuits à haute température afin de faire cristalliser le disulfure de molybdène. Cette technique tend à former de petites cristallites (quelques nm de côté) mais il est possible d’augmenter leur taille en optimisant le procédé. On peut voir Figure 23 une coupe TEM montrant une cristallite de  $MoS_2$  d’environ 220 nm de côté après implantation d’une dose d’atomes de Mo et S équivalent à 5 monocouches de  $MoS_2$ .

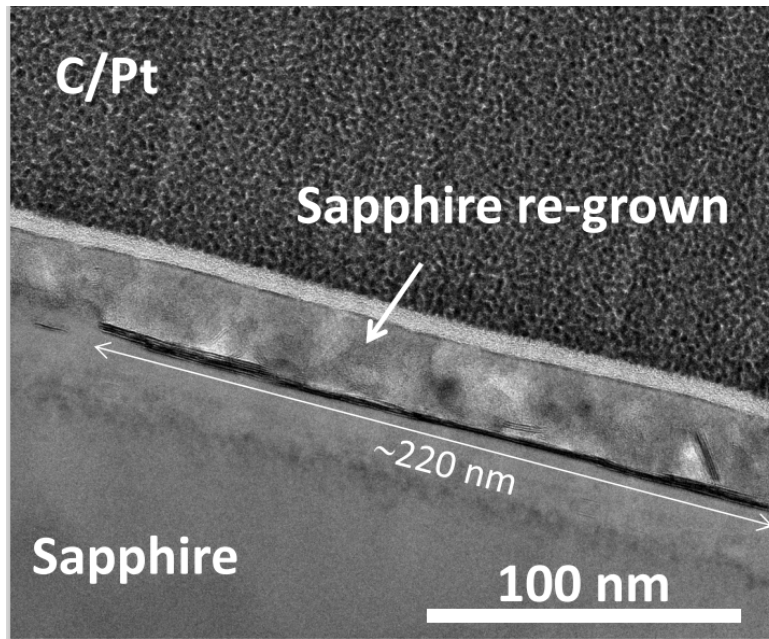


FIGURE 23 – Vue en coupe au TEM de 5 couches de  $MoS_2$  implantés dans du saphir après recuit. La couche obtenue est discontinue et on peut observer une cristallite de  $220\text{ nm}$  de large enterrée sous une couche de saphir ré-épitaxié.

L'image HAADF (pour High Angular Annular Dark Field) Figure 24 montre que l'on obtient dans certaines zones 5 monocouches de  $MoS_2$ , ce qui correspond exactement à la dose d'atomes implantée. L'implantation ionique permet donc de contrôler le nombre de monocouches.

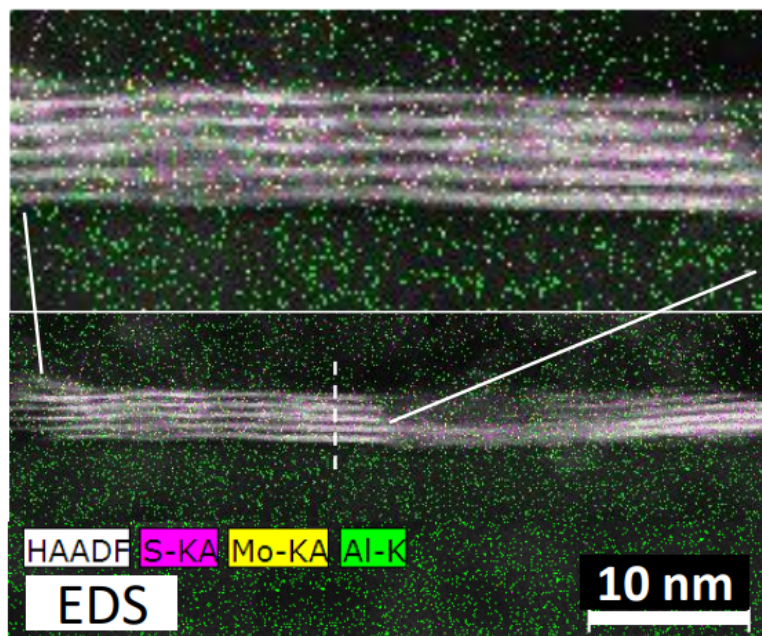


FIGURE 24 – Image High Angular Annular Dark Field (HAADF) montrant les 5 couches de  $MoS_2$  synthétisé par implantation ionique. Les différents éléments constitutifs (obtenus par EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)) sont indiqués en vert (Al), jaune (Mo) et rose (S).

Il est cependant important de noter que le processus d'implantation endommage le substrat et amorphise le saphir en surface. Il est toutefois possible d'observer une recristallisation du cristal (Figure 23) lors du recuit. Une vue en coupe au TEM (Figure 25) montre que toutes les cristallites ne se forment pas à la même profondeur et qu'elles ne sont pas toutes de la même épaisseur.

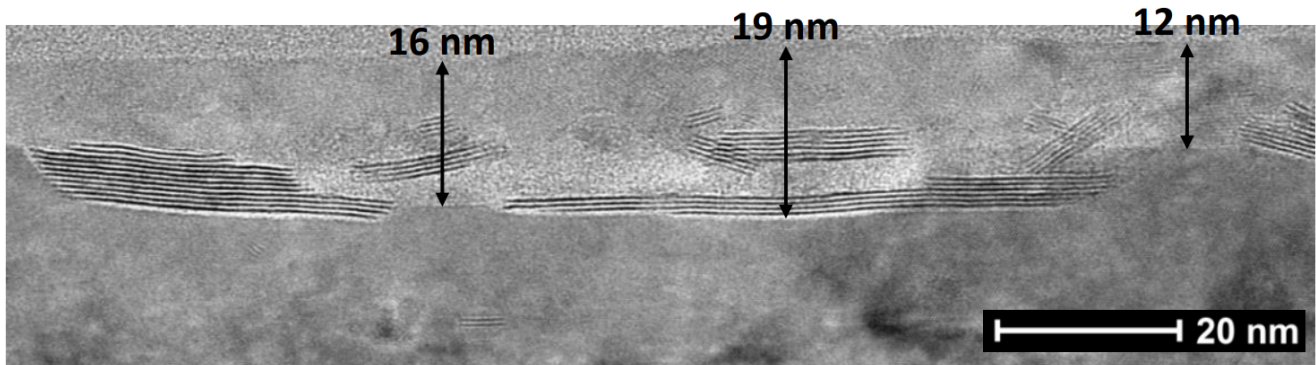


FIGURE 25 – Vue en coupe au TEM de la surface d'un substrat de saphir après implantation ionique de l'équivalent de 5 monocouches de  $MoS_2$ . On observe des cristallites d'épaisseurs différentes (de 4 à 12 monocouches) et à des profondeurs différentes (de 8 à 19 nm).

La diffusion des précurseurs lors du recuit semble donc avoir un impact important sur les caractéristiques de la couche de  $MoS_2$  obtenue, c'est un paramètre critique. Il semble qu'il y ait une compétition entre la recristallisation de la surface du substrat (amorphisée durant l'implantation ionique) et la cristallisation des couches de  $MoS_2$ .



### 3.6 Choix des méthodes

Notre étude bibliographique nous a permis de déterminer les avantages et les inconvénients des différentes techniques de croissances utilisées à l'heure actuelle pour la croissance de dichalcogénures de métaux de transition. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 1.

Méthode	Performances	Challenge
Exfoliation	Bonne qualité et cristallinité Cristaux monocristallins Rapide et simple	Faible rendement Peu reproductible Non industrialisable Contrôle de l'épaisseur complexe
CVD/VPT	Bonne qualité Cristallites de grande taille	Reproductibilité difficile Non-uniforme à l'échelle d'un substrat
Sélénisation	Bonne uniformité A l'échelle d'un substrat Epaisseur contrôlée	Epaisseur minimale correspondant à 3nm de Pt Conversion incomplète du film de Pt Qualité cristalline limitée (sauf sur Pt(111))
MBE	Hautes qualité et pureté Bonne uniformité A l'échelle d'un substrat Epaisseur contrôlée Caractérisation <i>in-situ</i> et <i>operando</i>	Equipement onéreux Cristallites de petite taille (30nm)
Implantation	Bonne uniformité A l'échelle d'un substrat Epaisseur moyenne contrôlée	Couche enterrée (si transfert nécessaire) Amorphisation du substrat Homogénéité de l'épaisseur des couches cristallisées

TABLE 3 – Tableau récapitulatif des performances et challenges des différentes méthodes étudiées.

Au vu des caractéristiques des différentes méthodes, nous avons choisi d'étudier l'implantation ionique qui nous semble présenter les meilleures perspectives d'un point de vue industriel, et l'épitaxie par jets moléculaires qui semble permettre d'obtenir des couches de très bonne qualité cristalline et de très bonne uniformité. On notera que la MBE est une technique industrielle pour la réalisation de composants (opto)électroniques basés sur des semiconducteurs III-V.

## 4 Chapitre 3 : Méthodes de caractérisation

### 4.1 Spectroscopie Raman

**Principe général** La principale méthode de caractérisation par spectroscopie que nous utilisons est la spectroscopie Raman. Un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur l'échantillon, interagit avec le matériau et la lumière diffusée est ensuite collectée et analysée. On analyse alors l'intensité et le décalage en longueur d'onde entre le faisceau diffusé et le faisceau incident.

Les charges constitutives du matériau analysé interagissent avec le faisceau incident et sont accélérées par le champ électromagnétique. Elles oscillent alors suivant la période de l'onde et forment des dipôles (de moment dipolaire électrique  $\vec{p}$ ), qui créent un champ électromagnétique interne. On appelle polarisabilité  $\vec{P}$  la capacité du nuage électronique à acquérir un moment sous l'effet du champ  $\vec{E}$ , on a alors :

$$\vec{P} = n\vec{p} \quad (3)$$

avec  $n$  la densité volumique de moment dipolaire [62] [63] [64].

Si on néglige les termes d'ordre supérieur (le laser est de faible puissance), on peut directement relier la polarisabilité au champ électrique via :

$$\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E} = \alpha\vec{E} \quad (4)$$

avec  $\chi$  la susceptibilité électrique du matériau et  $\alpha$  sa polarisabilité [63] [64].

Cette relation n'est linéaire qu'au premier ordre. Si on prend en compte les termes d'ordres supérieurs, un phénomène de diffusion inélastique de la lumière apparaît. Physiquement, la polarisabilité de la molécule varie lors de l'interaction avec l'onde incidente, en quelque sorte le nuage électronique se déforme. La spectroscopie Raman se base sur cette diffusion non-linéaire [65].

On traduit ce phénomène par l'interaction du photon avec un phonon, ce qui va porter la molécule ou l'atome dans un état virtuel, d'énergie élevée et de courte durée de vie. La molécule va alors se désexciter selon l'un des trois modes suivants présentés Figure 26 [65] [66] :

- la désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh,
- la désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes,
- la désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

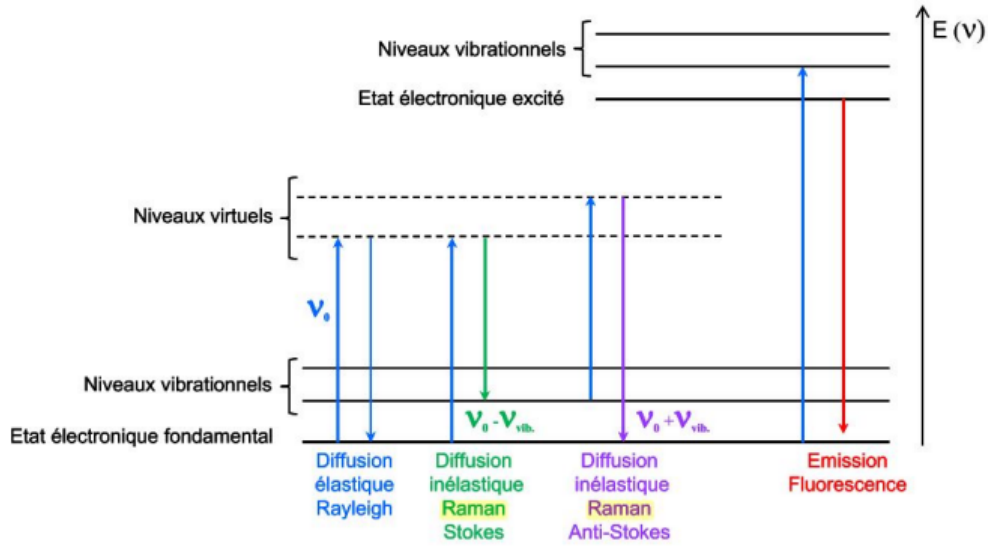


FIGURE 26 – Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d’une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d’excitation du laser,  $\nu_{vib}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [65].

La différence énergétique dans les cas inélastiques correspond à la création ou à l’absorption d’un phonon par le photon incident. Si on analyse le rayonnement diffusé par l’échantillon schématisé Figure 27, on va alors observer un pic à une fréquence identique à l’onde incidente (le pic Rayleigh) et des pics à plus basses et plus hautes fréquences (pics Stokes et anti-Stokes). Ce sont ces pics là qui vont nous intéresser en spectroscopie Raman, et plus particulièrement l’écart de fréquence avec l’onde incidente (indépendant de la fréquence de l’onde). On travaille alors avec le décalage Raman [65] :

$$\Delta\omega(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda_0(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_1(nm)} \quad (5)$$

avec  $\lambda_0$  la fréquence de l’onde incidente et  $\lambda_1$  la fréquence mesurée.

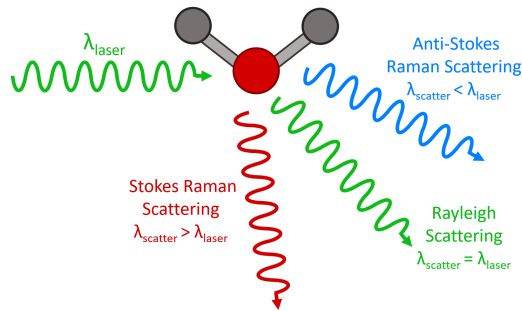


FIGURE 27 – Différents types d’interactions entre l’onde incidente et le matériau analysé [65].

Nous avons vu que la présence de modes Raman était due à la variation de la polarisabilité de l'échantillon. Dans le cas des cristaux, la façon dont ils vont se déformer est conditionnée par leurs structures électroniques et cristallographiques. Chaque matériau va donc présenter des modes Raman propres, qu'il est possible de relier aux modes phonons. La spectroscopie Raman est donc une méthode nous permettant de discriminer les matériaux présents dans l'échantillon.

**Intérêts principaux** Nous avons vu que la spectroscopie Raman permettait d'identifier les composés après croissance. Ce type d'analyse est également un moyen efficace, non-destructif et facile à mettre en oeuvre pour sonder un matériau. Elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure étudiée (voir Figure 28) telles que la qualité cristalline, la nature des espèces chimiques, la présence de contraintes résiduelles ou encore les transitions de phase. Elle permet également d'étudier les propriétés inter-couches grâce aux modes basses fréquences (modes de cisaillements et de respirations) caractéristiques des liaisons, des mouvements rigides ou de l'empilement des couches de matériaux 2D [67].

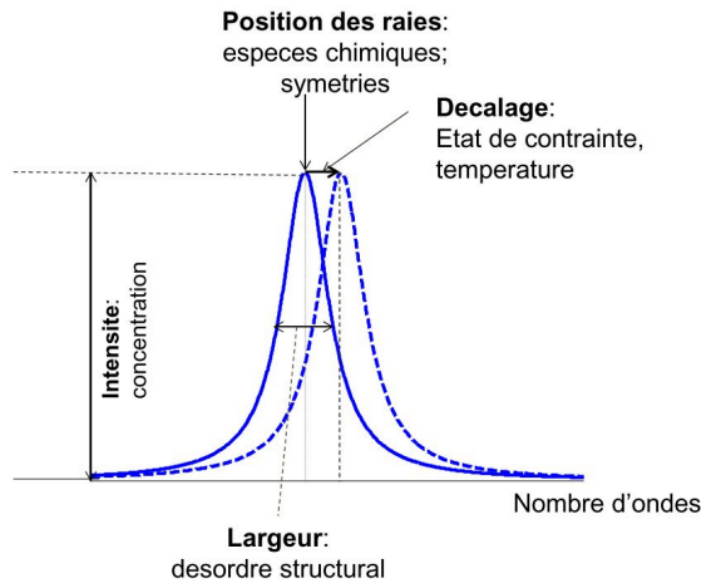


FIGURE 28 – Pic typique d'un mode Raman avec les différents paramètres caractéristiques des couches étudiées [68].

L'apparition de modes Raman provenant d'une désexcitation électronique entre deux niveaux d'énergies bien définies, le spectre devrait présenter des raies infiniment minces. Cependant, le désordre structural du cristal est source d'un élargissement des raies, on modélise alors les pics Raman par une fonction lorentzienne :

$$L(x) = \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (6)$$

avec  $x_0$  la position du pic et  $\Gamma$  sa largeur à mi-hauteur [65].

Cette modélisation nous permet un ajustement des spectres à l'aide de la méthode des moindres carrés. On peut donc extraire des données brutes l'intensité, la position ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics d'intérêt.

**Application spécifique pour le cas du  $PtSe_2$**  Nous avons jusque-ici présenté la spectroscopie Raman d'un point de vue très général. Intéressons nous désormais au matériau de notre étude, le  $PtSe_2$ . La structure cristalline du diséléniure (P-3m1) donne la représentation irréductible des modes vibratoires suivante au point  $\Gamma$  [49] :

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad (7)$$

Ces modes de vibrations sont schématisés Figure 29 (a) et la Figure 29 (b) donne des exemples de spectres de matériau de différentes qualités.  $E_g$  et  $A_{1g}$  sont actifs en Raman alors que  $A_{2u}$  et  $E_u$  sont inactifs. Ainsi le spectre Raman du  $PtSe_2$  est caractérisé par deux pics principaux,  $E_g$  et  $A_{1g}$ , correspondant respectivement aux mouvements dans le plan et hors du plan des atomes de Se dans des directions opposées.

Un troisième pic LO (pour Longitudinal Optical) est associé à la structure, plus proche d'un épaulement que d'un pic bien défini. Il s'agit d'une combinaison des modes hors du plan  $A_{2u}$  et dans le plan  $E_u$ , qui contribuent au mouvement à la fois des atomes de platine et de sélénium (voir Figure 29 (a)). Ce pic a cependant une intensité nettement inférieure aux pics  $E_g$  et  $A_{1g}$ . Etant lié aux vibrations hors du plan, son intensité décroît avec l'augmentation de l'épaisseur du film de  $PtSe_2$  [49] [57] [59] [60] (il disparaît en bulk [60]). Il est également important de noter que le mode LO se sépare en deux pics pour des films fins (correspondant à 0.5 nm de platine sélénisé d'après [59] [60]).

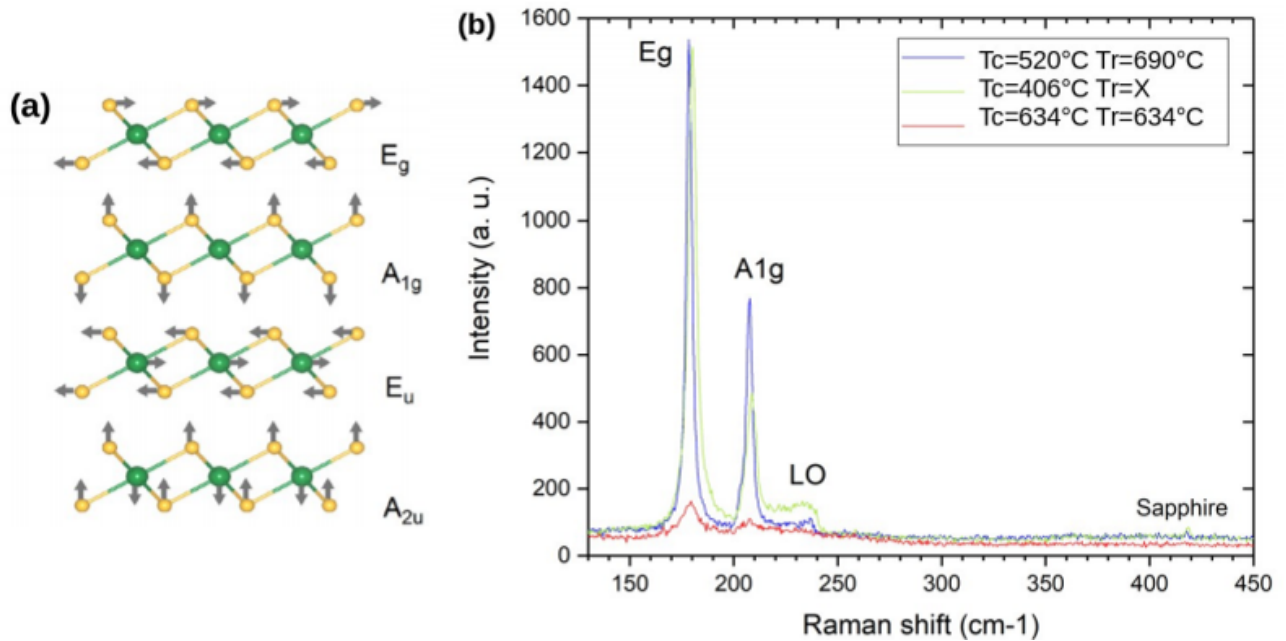


FIGURE 29 – (a) Vue schématique des modes vibratoires du  $PtSe_2$  et (b) Spectres Raman de trois échantillons à  $\lambda = 532 \text{ nm}$  [49].

Il est possible de quantifier l'épaisseur de diséléniure de platine après croissance en étudiant le ratio d'intensité entre les pics  $E_g$  et  $A_{1g}$  ou la position du pic  $E_g$ . On peut voir Figure 30 [60] en (a) l'évolution des trois pics et en (b) le décalage du pic  $E_g$  en fonction de l'épaisseur de  $PtSe_2$ . On observe que le ratio d'intensité des pics  $E_g$  sur  $A_{1g}$  augmente avec le nombre de couches. En effet le mode  $A_{1g}$  perd en intensité, ce qui est cohérent avec sa nature vibratoire intercouches, alors que le mode  $E_g$  ne change pas en intensité, cohérent avec sa nature intracouche. En revanche il se décale vers le rouge avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci démontre que le  $PtSe_2$  1T se comporte similairement aux autres matériaux 2D, de structure 2H, où les vibrations atomiques sont dominées par les changements structuraux liés à l'empilement et les interactions coulombiennes à longue portée [69].

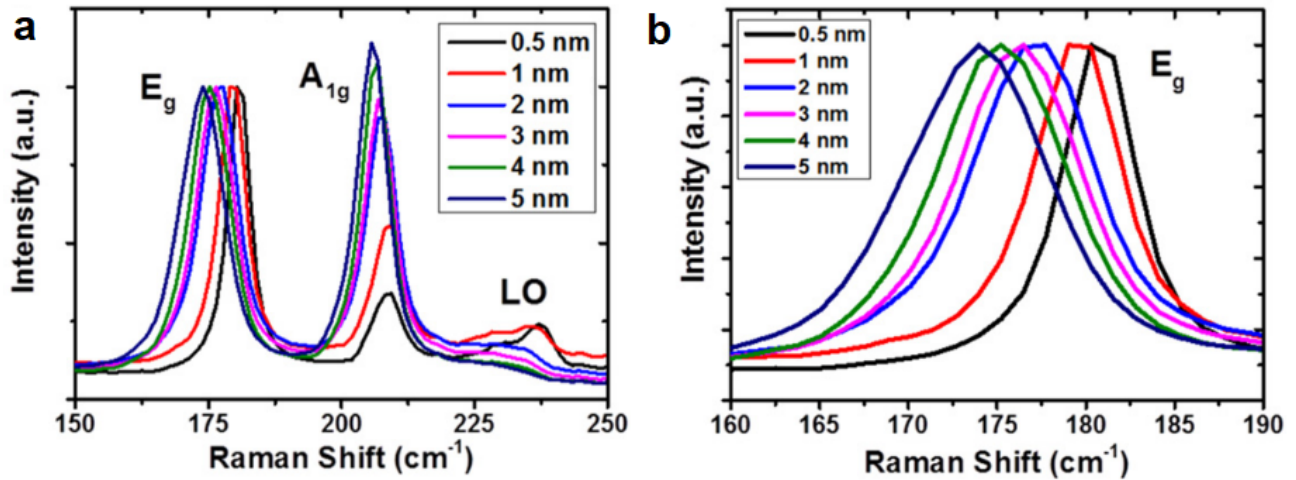
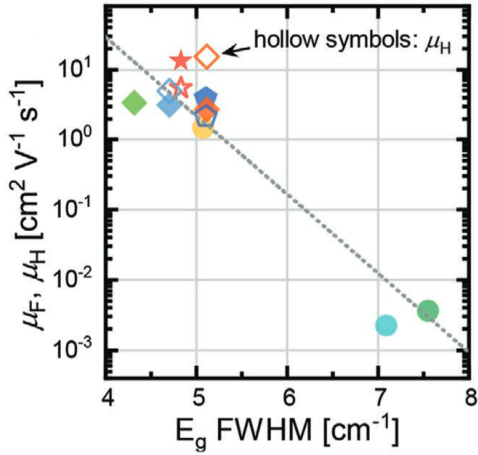
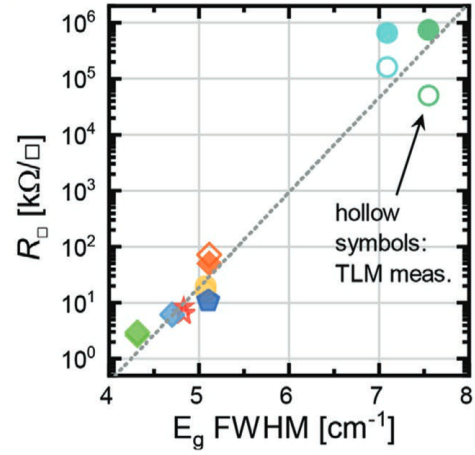


FIGURE 30 – (a) Spectres Raman de  $PtSe_2$  en fonction de l'épaisseur entre 150 et 250  $cm^{-1}$  et (b) entre 160 et 190  $cm^{-1}$  montrant le décalage dans le rouge du mode  $E_g$  (à  $\lambda = 488$  nm). Le  $PtSe_2$  étudié est cru par séléniisation d'une couche de platine [60].

Jiang *et al.* [70] et Szydłowska *et al.* [71] démontrent que la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  du  $PtSe_2$  est un indicateur de la qualité cristalline. Szydłowska *et al.* [71] suggèrent même qu'une largeur inférieure à 7  $cm^{-1}$  est un indicateur de films de grande qualité cristalline. Lukas *et al.* [61] montrent que les échantillons crus avec les FWHM les plus faibles sont ceux présentant les cristallites les plus larges et inversement. L'étude va même jusqu'à relier ce paramètre avec la résistance de feuillets mesurée et la mobilité effective des porteurs de charges. Ces résultats sont présentés Figure 31(a) pour les résistances par carrés et Figure 31(b) pour les mobilités. On peut voir clairement la dépendance avec la largeur à mi hauteur du pic Raman  $E_g$ . Il s'agit donc d'un paramètre pertinent pour qualifier les couches obtenues.



(a) Dépendance des mobilités de dérive (symboles pleins) et de Hall (symboles non remplis) en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic Raman  $E_g$ .



(b) Dépendance de la résistance par carré en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic Raman  $E_g$ .

FIGURE 31 – Le  $PtSe_2$  étudié est cru par sélénisation d'une couche de platine [61].

**Application spécifique pour le cas du saphir** Il est également intéressant d'étudier les différents substrats utilisés dans cette étude. En effet le spectre Raman obtenu correspond à la superposition des spectres du matériau synthétisé et du substrat. Il est donc nécessaire de connaître le spectre de tous les éléments présents dans l'échantillon afin d'isoler la contribution de la couche de celle du substrat.

Le premier sur lequel nous nous concentrons est le saphir plan C. Il s'agit d'une forme monocristalline d'alumine et on peut voir Figure 32 un exemple de spectre Raman typique de saphir plan C et d'alumine polycristalline. La fenêtre de décalage Raman d'intérêt est située entre 350 et 800  $cm^{-1}$  et il est aisément possible de distinguer les deux formes de l'alumine. Ce spectre caractéristique ne présente pas de recouvrement avec le  $PtSe_2$ , il sera ainsi aisé de distinguer les contributions des différents matériaux [72].

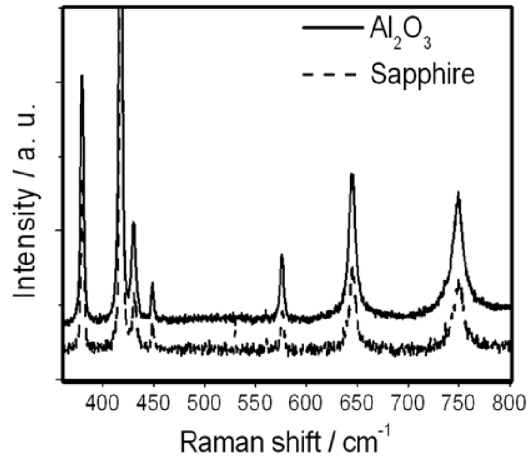


FIGURE 32 – Spectre Raman typique de saphir plan C et d' $Al_2O_3$  polycristallin (à  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) [72].

**Application spécifique pour le cas de  $SiO_2/Si$**  Le deuxième substrat d'intérêt est un substrat de silicium oxydé. Il s'agit d'un oxyde amorphe que l'on retrouve en surface d'un substrat monocristallin de silicium et on peut voir Figure 33 un exemple de spectre typique. La fenêtre de décalage Raman d'intérêt est située entre  $200$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , et l'on peut voir à  $520 \text{ cm}^{-1}$  le pic caractéristique du silicium monocristallin. Un des pics (vers  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) peut présenter un recouvrement avec les pics  $A_{1g}$  et  $LO$  du  $PtSe_2$ , rendant l'analyse plus complexe. Cependant le pic  $E_g$  du  $PtSe_2$  autour de  $175 \text{ cm}^{-1}$  est en dehors de cette fenêtre et permettra de discriminer la présence ou l'absence du matériau ainsi que sa qualité cristalline.

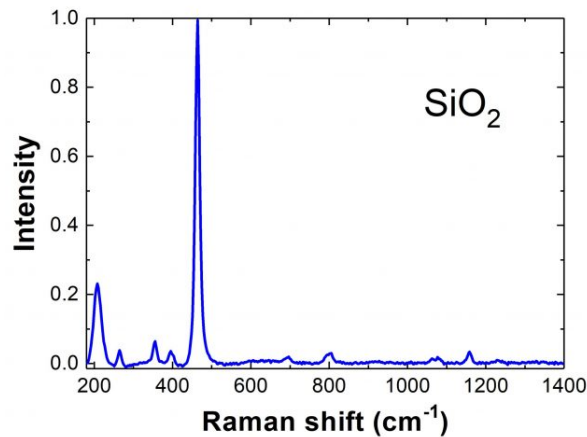


FIGURE 33 – Spectre Raman typique de silice sur silicium [73].

**Application spécifique pour le cas du h-BN** Le troisième substrat d'intérêt est le nitrure de bore hexagonal. Il s'agit d'un allotrope du nitrure de bore de structure similaire au graphène et on peut voir Figure 34 l'évolution du spectre Raman du h-BN en fonction du nombre de couches (en termes d'intensité en (a) et de position du pic en (b)). La fenêtre Raman d'intérêt est située entre  $1300$  et  $1425 \text{ cm}^{-1}$  et ce spectre ne présente pas de recouvrement avec le  $PtSe_2$ , il sera ainsi aisé de distinguer les contributions des différents matériaux [74].



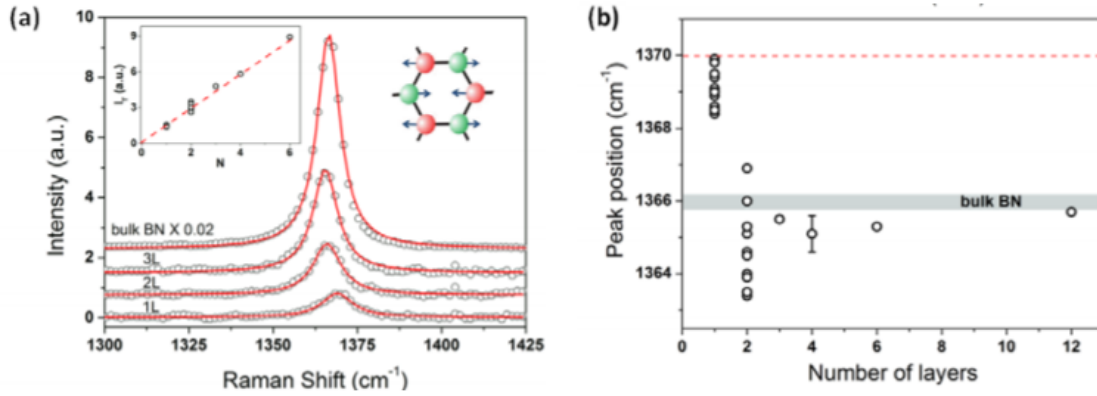


FIGURE 34 – (a) Spectre Raman de h-BN atomiquement fin avec en insert le mode phonon responsable du pic Raman (à  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ). (b) Position du pic Raman en fonction du nombre de couches [74].

**Application spécifique pour le cas du SiC graphité** Le quatrième sur lequel nous nous concentrons est le carbure de silicium graphité. Le carbure de silicium que nous utilisons (4H ou 6H) est un monocristal hexagonal dont la structure cristalline est présentée Figure 35 [75]. Ce substrat est ensuite graphité, c'est-à-dire qu'on fait croître à sa surface deux couches de graphène (une couche intermédiaire et une couche épitaxiale). Le processus est décrit par [76] pour le SiC 4H et par [77] pour le 6H.

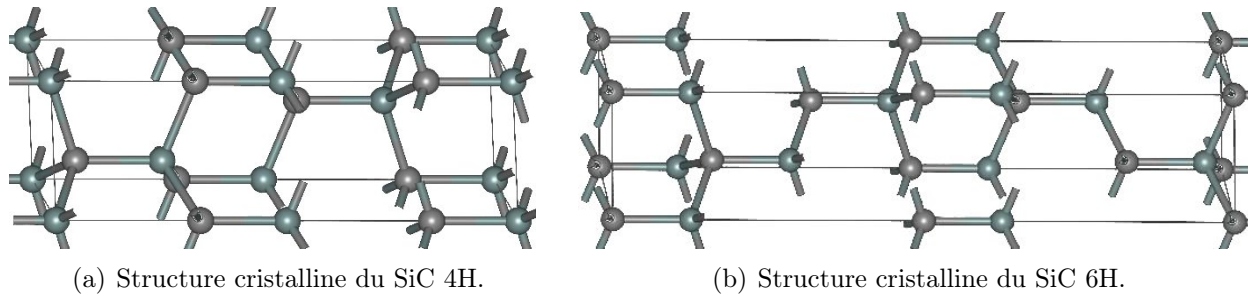


FIGURE 35 – Structure cristalline du SiC pour différents polytypes.

On peut voir Figure 36 les spectres Raman typique d'échantillons de SiC 4H après graphitisation (en noir, en rouge pour l'échantillon après hydrogénation). La fenêtre Raman d'intérêt est située entre  $1200$  et  $2800 \text{ cm}^{-1}$  et ce spectre ne présente pas de recouvrement avec celui du  $PtSe_2$ , il sera ainsi aisé de distinguer les contributions des différents matériaux [76].

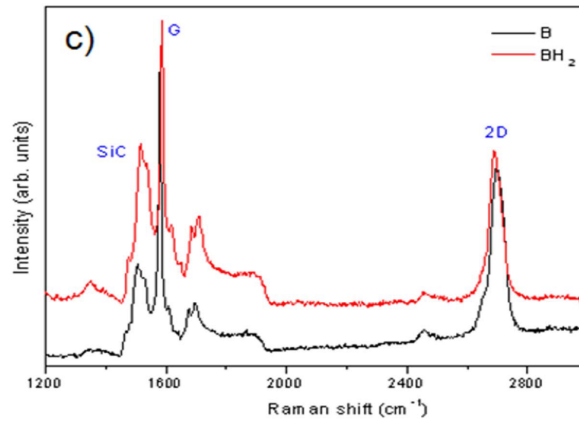


FIGURE 36 – Spectres Raman typiques d’un échantillon de SiC 4H après graphitisation (en noir, en rouge après hydrogénation) (à  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). On observe des contributions aux bandes G et 2D, ainsi qu’un signal très faible au niveau de la bande D [76].

## 4.2 Diffraction

### 4.2.1 RHEED

**Principe général** La première méthode de caractérisation de la structure cristallographique des échantillons que nous employons est la diffraction des électrons de haute énergie en incidente rasante (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction).

La géométrie de cette technique est présentée Figure 37. Un faisceau d'électrons monochromatiques de haute intensité (15  $keV$  dans notre cas) est orienté en incidente rasante (entre  $0.15^\circ$  et  $4^\circ$ ) sur la surface de l'échantillon. Le faisceau interagit avec le matériau et le faisceau diffusé/diffracté est détecté sur un écran phosphorescent. Les conditions d'incidence assurent que la pénétration des électrons est limitée à quelques plans atomiques, permettant une étude de la surface.

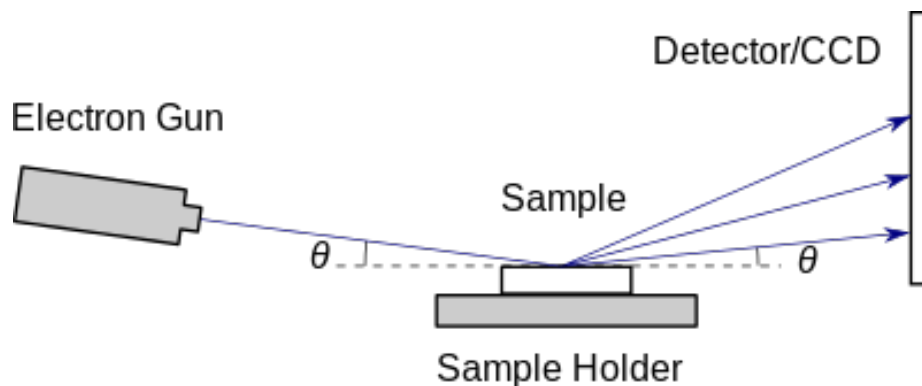
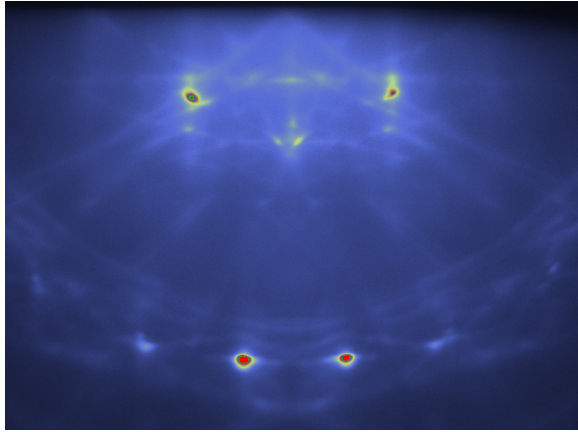


FIGURE 37 – Schéma de fonctionnement du RHEED [78].

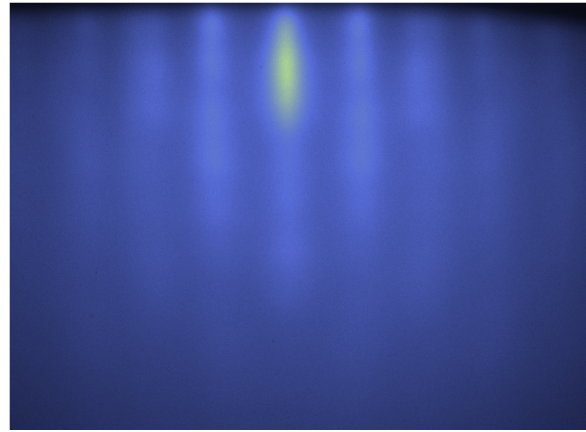
L'interaction du faisceau avec l'échantillon se fait de plusieurs façons :

- une partie est directement réfléchi, formant la tâche spéculaire. Cette dernière n'est pas intéressante pour l'analyse à proprement parler, mais permet de régler finement les différents paramètres du faisceau.
- l'autre partie est diffractée par les premiers plans atomiques du réseau cristallin de la surface et ainsi va former une figure de spectroscopie caractéristique de la structure cristallographique de l'échantillon.

La figure obtenue permet de reconstruire la morphologie de la surface. On peut ainsi remonter aux paramètres de maille, à la symétrie du réseau ainsi qu'aux modes de croissance (2D, 3D, marches...). Il est important de noter que l'analyse RHEED est de type *operando*, c'est-à-dire effectuée pendant le processus de croissance. Deux exemples de spectres sont présentés Figure 38 [79] [62].



(a) Spectre d'un substrat de saphir.



(b) Spectre d'un échantillon de  $PtSe_2$  après croissance.

FIGURE 38 – Exemple de figures RHEED.

**Principe physique** D'un point de vue plus spécifique, on observe sur l'écran l'interaction entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque de la surface, ce qui est schématisé Figure 39.

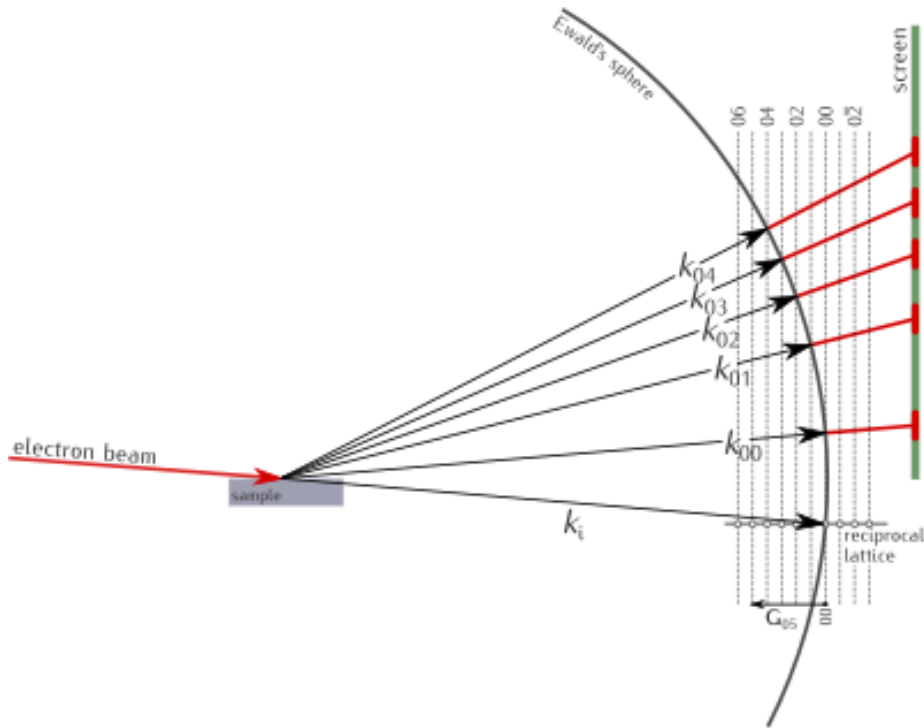


FIGURE 39 – Principe physique du RHEED [78].

Nous précisons dans un premier temps le cas idéal, c'est-à-dire pour une structure monocristalline parfaitement plane pour ensuite étudier les différences avec les cas réels possibles.

**Cas idéal** On se place dans un premier temps dans le cas idéal d'une structure monocristalline parfaitement plane sur laquelle on projette un faisceau d'électrons infiniment fin. La diffraction est un phénomène d'interférences entre les ondes diffusées élastiquement. Pour qu'une onde incidente soit diffractée, il faut que le vecteur d'onde incident  $\vec{k}$  et le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}'$  vérifient :

$$\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\| \quad (8)$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \quad (9)$$

avec  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque (condition de Laue). Le vecteur d'onde diffusé l'étant possiblement dans toutes les directions, l'ensemble des vecteurs  $\vec{G}$  forme la sphère dite d'Ewald de rayon  $r = \frac{2 * \pi}{\lambda}$  contenant l'origine du réseau réciproque.

Il nous faut ensuite déterminer le réseau réciproque de la surface étudiée. Il s'agit de l'ensemble des  $\vec{K}$  tels que  $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$  avec  $\vec{R}$  un vecteur du réseau direct [80].

Si  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  forment une base définissant la maille élémentaire, une base du réseau réciproque peut se construire selon :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad (10)$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad (11)$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad (12)$$

V étant le volume de maille du réseau direct.

Les interférences constructives qui vont former la figure de diffraction sont déterminées par l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque. Dans le cas classique, le réseau réciproque est constitué de points. Le RHEED n'est cependant sensible qu'aux premières couches de matériau, il n'y a donc pas de conditions de diffraction selon la dimension perpendiculaire à la surface. Ce manque d'une troisième condition de diffraction modifie le réseau réciproque, il est alors constitué de droites [81]. Dans le cas idéal présenté Figure 39, nous obtenons une figure de diffraction parfaite, dont un exemple est présenté Figure 40(a).

**Cas réel** On se place dans un second temps dans différents cas plus réalistes de configurations RHEED. Si le faisceau n'est pas parfaitement monocinétique et focalisé, la sphère d'Ewald possède une épaisseur non nulle, ce qui élargit les points de la figure de diffraction. De plus, si la surface n'est pas parfaitement plane ou monocristalline, cela va influencer la forme du réseau réciproque. On peut voir Figure 40 différents cas selon la surface de l'échantillon analysé, et comment vont évoluer le réseau réciproque et la figure de diffraction.

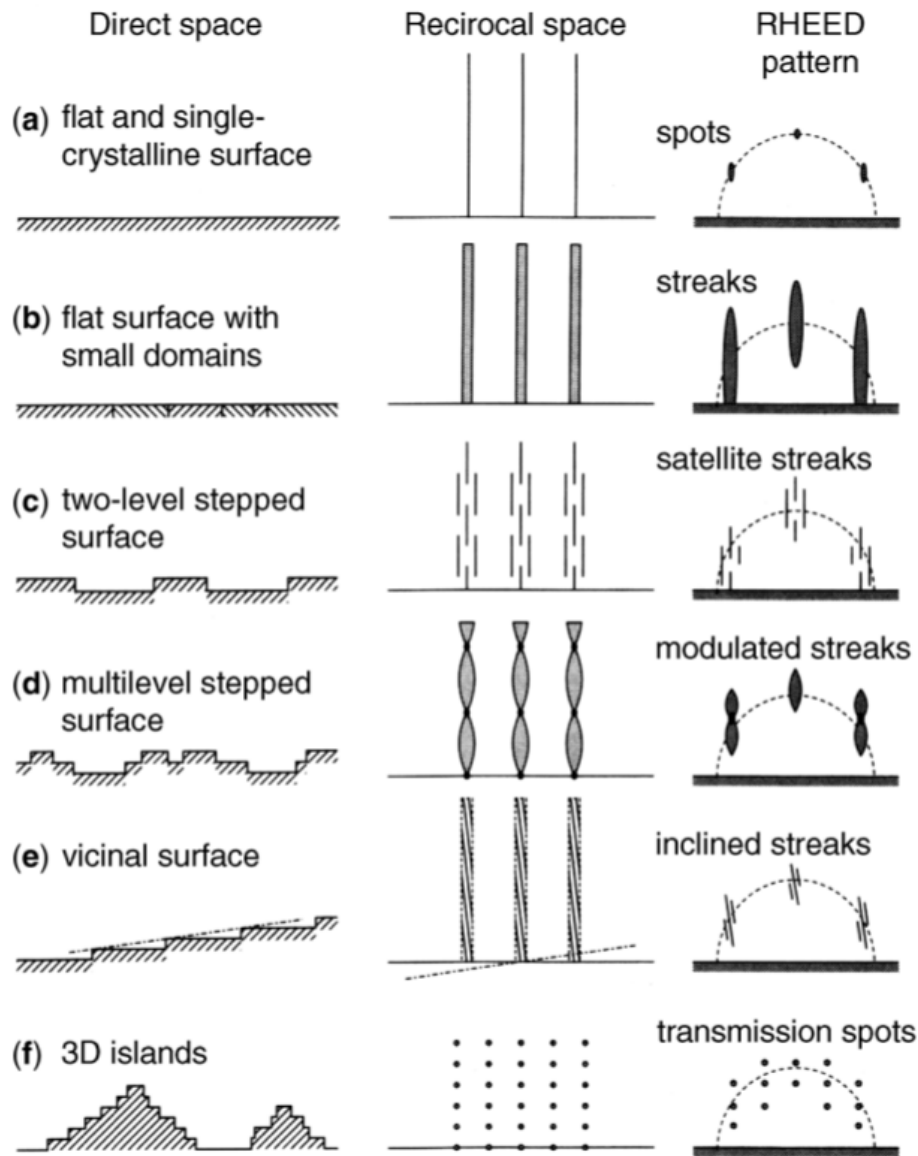


FIGURE 40 – Schéma des figures de diffractions obtenues pour différents types de réseaux de surface [82].

Dans le cas d'une surface constituée d'îlots 3D, l'interaction du faisceau avec la matière se comporte comme une diffraction électronique en transmission, d'où l'obtention de tâches de Bragg Figure 40 (f). Pour un film polycristallin 3D avec une orientation de cristallites aléatoires, on obtient une succession de cercles concentriques dont le diamètre permet de remonter aux distances inter-plans. Une couche amorphe donne enfin un fond continu [62] [79].

**Remarques** Le schéma représenté Figure 40 concerne les configurations idéales pour chaque type de surface. Il est en réalité plus difficile d'interpréter une figure de diffraction RHEED, on ne peut par exemple pas observer les défauts de tailles inférieures à la longueur de cohérence du faisceau électronique. Il est toutefois possible de tirer des informations qualitatives sur la qualité de la surface [79] :

- Une surface rugueuse donnera un fond diffus intense entre les raies.
- Des raies caractéristiques intenses sont liées à une faible densité de marches atomiques et une surface peu rugueuse.
- Les lignes de Kikuchi (Figure 41) indiquent une surface plane d'une bonne qualité cristalline.

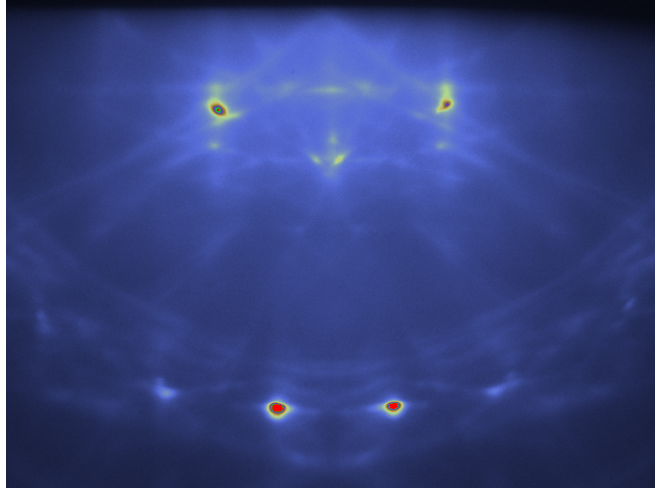


FIGURE 41 – Exemple de lignes de Kikuchi sur un substrat de saphir.

**Intérêts de l'étude *operando*** Nous avons abordé jusque-là le cas d'une analyse RHEED dans une configuration à échantillon fixe. La présence de l'appareil *in situ* permet de faire tourner l'échantillon selon son azimut. La figure de diffraction va alors évoluer en fonction de l'angle et on pourra pour un monocristal par exemple constater différentes positions selon lesquelles le faisceau électronique est colinéaire à une rangée atomique, évolution schématisée Figure 42.

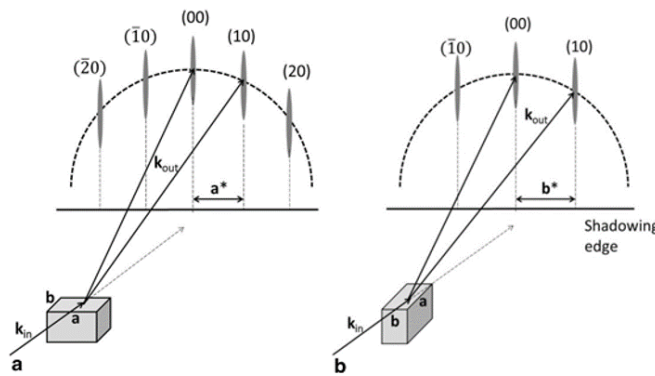


FIGURE 42 – Schéma de l'impact de l'orientation du réseau cristallin sur une figure RHEED.

On peut voir Figure 43 l'évolution du spectre. La distance entre deux raies étant directement liée au paramètre de maille du réseau réciproque, on peut déduire la distance interatomique via  $e = \frac{2\pi}{d}$ . Mesurer cette distance selon plusieurs azimuts permet de reconstruire le réseau direct de la surface étudiée.



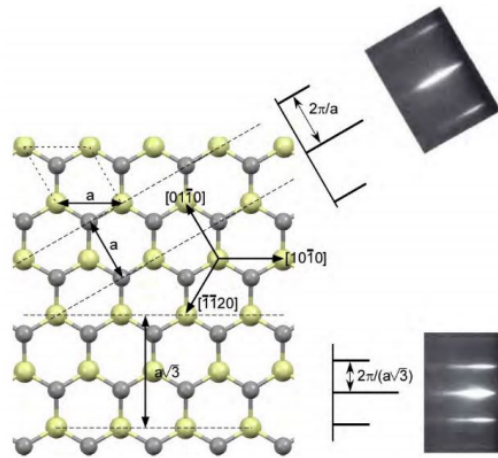


FIGURE 43 – Schéma de clichés RHEED obtenus suivant les directions [0110] (haut) et [1230] (bas) d'un réseau hexagonal [79].

Dans le cas où la figure de diffraction est invariante en rotation, l'échantillon n'a pas de direction azimutale préférentielle. C'est ce qu'on observe notamment dans le cas d'un polycristal aléatoirement orienté ou d'un échantillon amorphe. C'est le cas aussi si la couche comprend des cristallites présentant un angle azimutal aléatoire.

De la même façon on peut utiliser cette particularité du RHEED à détecter l'orientation cristalline pour observer d'éventuelles superpositions de domaines d'orientations différentes. La Figure 44 présente en (b) et (c) les figures de diffraction d'un substrat de graphène/6H-SiC(0001) et de GaSe après croissance sur cette couche.

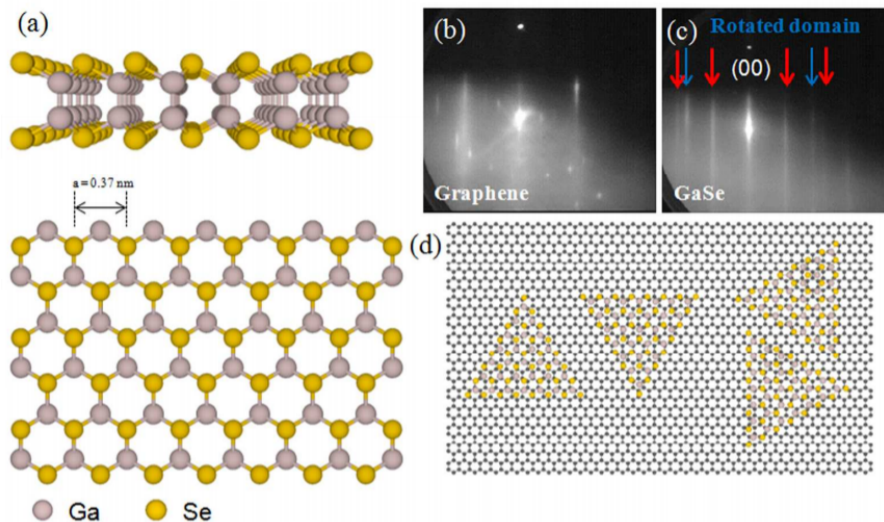


FIGURE 44 – (a) Structure du GaSe, (b) Spectre RHEED du substrat graphène/6H-Si(0001) ; les stries sont attribuées au graphène et à la couche interfaciale, (c) striation pendant la croissance du GaSe selon la même direction que le graphène en (b) avec la présence de deux figures superposées de domaines de GaSe orientés différemment et (d) schémas montrant les domaines de GaSe sur graphène [83].



On peut observer après croissance la superposition des spectres du GaSe correspondant aux distances inter-plans  $a$  et  $\sqrt{3}a$  (stries bleues et rouges). En (d) est présentée une représentation schématique de la configuration cristalline de l'échantillon qui permet d'expliquer la co-existence des 2 types de stries de diffraction.

L'utilisation operando permet également d'observer l'évolution du spectre pendant la croissance. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle en couches, présentée Figure 45, il est possible d'observer des variations périodiques de l'intensité des raies dans le temps suivant l'évolution de la rugosité de la surface. Les oscillations obtenues sont dues à la formation progressive d'une couche, et une période correspond au temps nécessaire pour que la surface soit entièrement recouverte par une nouvelle couche.

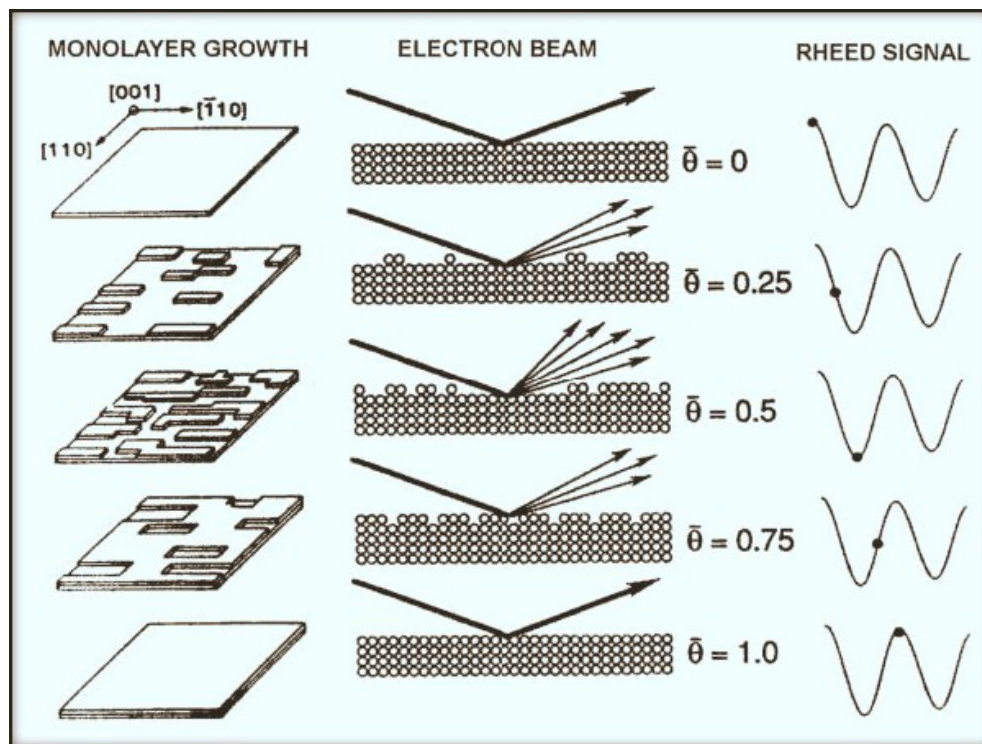


FIGURE 45 – Evolution du signal RHEED au cours de la croissance d'une monocouche [84].

L'absence d'une telle périodicité peut indiquer une croissance 3D par îlots. La Figure 46 montre un exemple de croissance de films  $TiO_2$  sur  $LaAlO_3$ . Dans ce cas, la croissance s'effectue dans un premiers temps par îlots (b) puis devient de type 2D (d) [85].

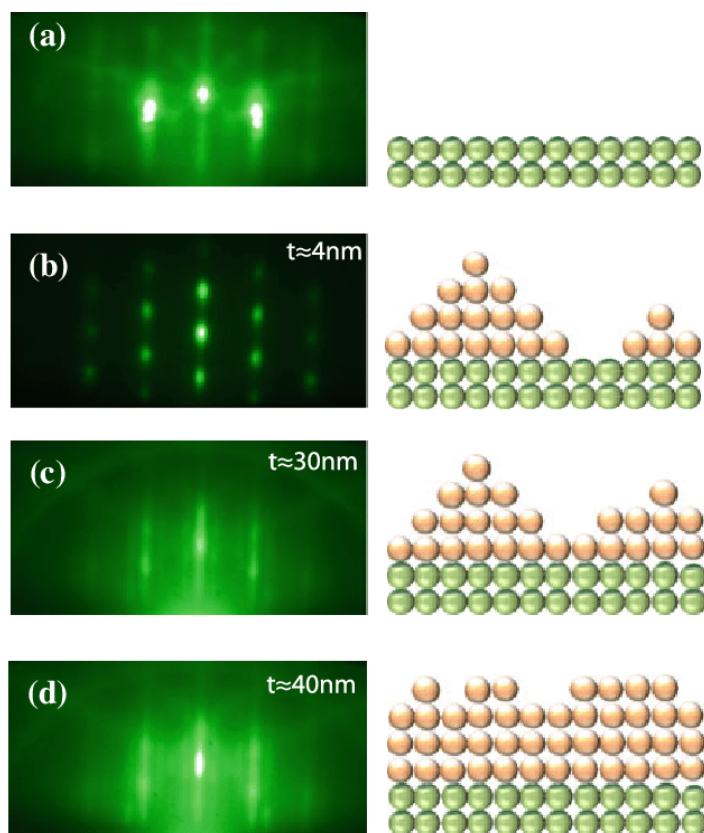


FIGURE 46 – Evolution de la surface de films de  $TiO_2$  crus sur du  $LaAlO_3(001)$ [85].

L'étude operando des spectres permet aussi d'enregistrer l'évolution en temps réel du paramètre cristallin de la surface et de mettre en évidence certains phénomènes, notamment la relaxation des couches. Elle est donc particulièrement utile pour optimiser les procédés de croissance mettant en jeu un vide compatible avec l'utilisation d'un faisceau d'électrons.

#### 4.2.2 LEED

La deuxième méthode employée est la diffraction d'électrons lents (LEED) pour Low Energy Electron Diffraction.

La géométrie de cette technique est présentée Figure 47(a). Un faisceau monochromatique d'électrons lents (30 à 200 eV) est orienté en incidence normale sur la surface de l'échantillon. Le principe physique de la spectroscopie est le même que pour les autres formes de diffraction cristalline (comme le RHEED par exemple). Même si le faisceau est perpendiculaire à l'échantillon, la faible énergie des électrons assure une analyse de surface de l'échantillon et une très forte interaction avec le solide. Les atomes de la surface ont en effet une section efficace de rétrodiffusion élastique très importante pour ces électrons lents ; et la probabilité de diffusion inélastique dans le solide est importante. Les objets diffractant sont ainsi compris dans les quelques couches les plus externes [86].

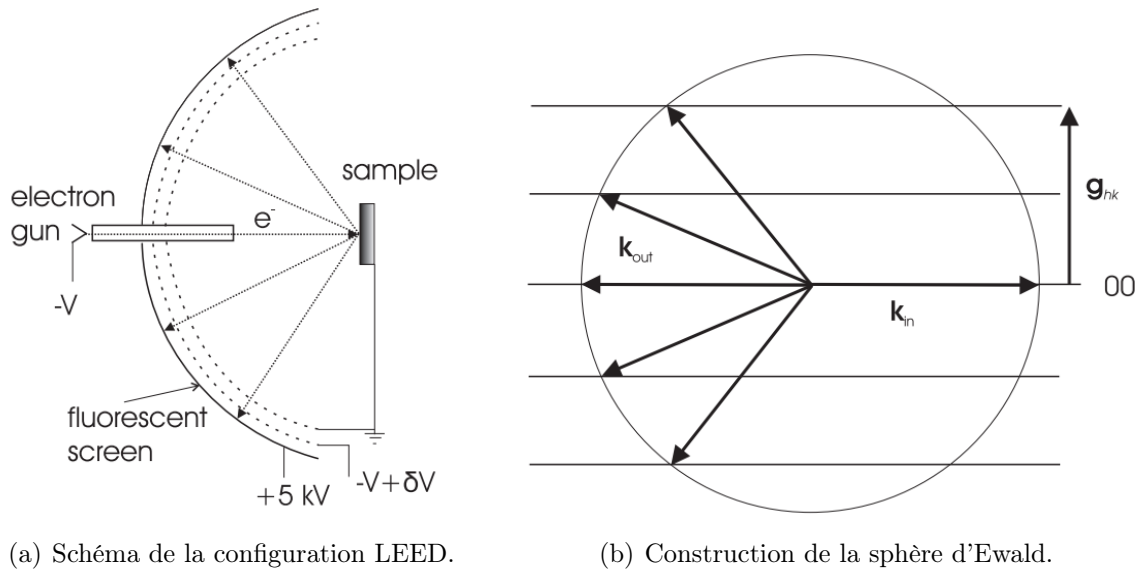


FIGURE 47 – Principe de la spectroscopie LEED [86].

Le principe de la diffraction est alors similaire à celui évoqué précédemment pour le cas du RHEED, mais la configuration en incidence normale modifie la géométrie de l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. On obtient alors la projection de ce dernier. Notons qu'en changeant l'énergie du faisceau incident on modifie le rayon de la sphère d'Ewald, ce qui est équivalent, après projection sur l'écran, à un changement de grandissement de la figure.

Similaire à l'analyse d'un spectre RHEED, l'étude d'un spectre LEED permet de tirer un certain nombre d'informations, comme la superposition de figures provenant de plusieurs couches. Une inversion directe du réseau peut en revanche s'avérer complexe, de nombreux paramètres rentrant en compte dans le cas d'une analyse de surface. On peut toutefois obtenir des informations qualitatives :

- une figure de diffraction composée de cercles concentriques est caractéristique d'un échantillon polycristallin.
- un élargissement des spots en disques est caractéristique d'une surface rugueuse et non parfaitement monocristalline.
- un fond continu intense est le signe d'une densité de défauts importante (diffraction de centres distribués aléatoirement) [86].

### 4.2.3 DRX

La troisième méthode employée est l'analyse par diffraction de rayons X en incidence rasante (GI-XRD pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction).

Dans le cas d'une géométrie classique de diffraction, par exemple celle de Bragg-Brentano Figure 48 (a), les plans du réseau mesurés sont parallèles à la surface de l'échantillon : le faisceau pénètre jusqu'à une certaine profondeur. Cependant si la couche à analyser est trop fine, les pics de diffraction seront très larges et peu intenses, rendant la mesure complexe.

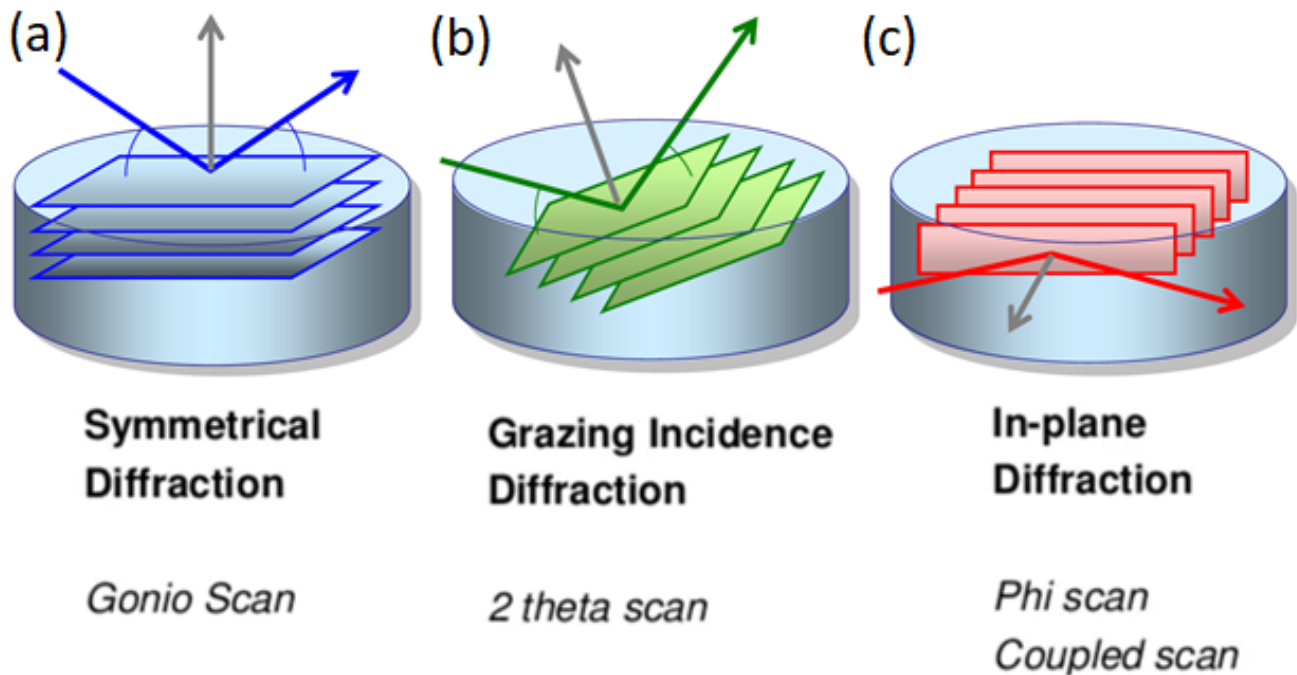


FIGURE 48 – Schéma comparatif de trois méthodes de DRX [87].

Afin d'augmenter la contribution de la surface, on utilise des géométries de diffraction en incidence rasante. La configuration en incidence rasante coplanaire (le plan qui contient le faisceau incident et la normale à la surface est le même que le plan qui contient le faisceau diffracté et la normale) représentée en Figure 48 (b) permet d'accroître le chemin optique dans les couches superficielles, mais seuls les plans inclinés peuvent être en condition de Bragg.

La configuration la plus utile à notre étude est celle présentée Figure 48 (c). Elle correspond à la diffraction en incidence rasante non coplanaire. Dans cette configuration seuls les plans cristallins perpendiculaires à la surface peuvent diffracter. Un schéma plus détaillé est présenté Figure 49. La profondeur de pénétration est très limitée. Cette forte sensibilité à la surface est particulièrement adaptée à l'étude de couches très fines de matériaux 2D [88].

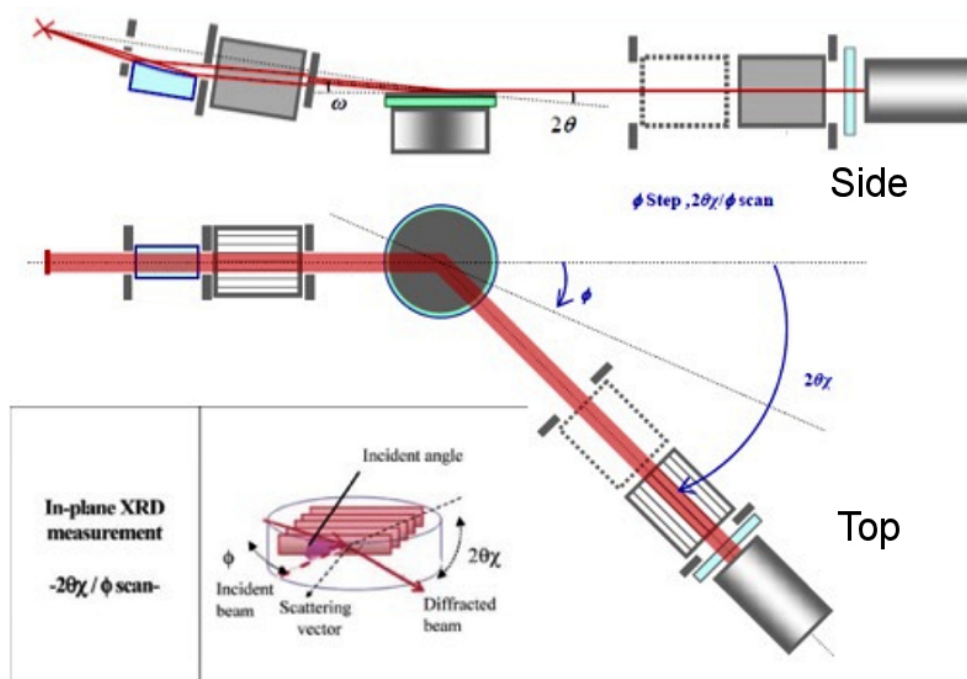


FIGURE 49 – Configuration expérimentale de diffraction dans le plan [89].

Les informations obtenues proviennent alors des plans perpendiculaires au plan de la surface de l'échantillon. On peut extraire des informations sur l'orientation azimutale dans le plan des cristallites et donc en déduire la structure cristalline (phase, paramètre de maille), leur orientation hors du plan et leur taille. L'orientation cristalline est très intéressante afin d'étudier la relation épitaxiale matériau 2D/substrat et en GI-XRD on peut distinguer aisément le cas d'une texture de fibre et le cas d'un film fin épitaxié. Les courbes de diffraction sont collectées en déplaçant le détecteur dans le plan de l'échantillon selon l'angle  $2\theta_\chi$ . Pour chercher la diffraction dans une direction azimutale donnée, l'échantillon doit tourner d'un angle  $\phi$  (moitié de  $2\theta_\chi$ ) pendant que le détecteur se déplace selon  $2\theta_\chi$  [90].

Pour une texture de fibre, les cristallites présentent une orientation perpendiculaire au substrat identique (dans notre cas  $PtSe_2[001]$ ), mais il n'y a pas de relation d'orientation azimutale spécifique entre le substrat et la couche. On observe tous les pics correspondant aux plans perpendiculaires au plan parallèle à la surface (dans notre cas  $PtSe_2[100]$  et  $PtSe_2[110]$ ).

Dans le cas d'une croissance épitaxiale le diffractogramme obtenu va fortement dépendre de l'angle azimutal de l'échantillon, puisque la condition de diffraction impose  $\Phi = (2\theta_\chi)/2$ .

Une troisième configuration existe, Figure 48 (b), et elle permet d'étudier des plans inclinés par rapport à la surface. Elle n'a pas été étudiée.

## 4.3 Analyses chimiques

### 4.3.1 EDS

La première méthode d'analyse chimique employée est la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS pour Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, ce qui ionise le matériau qui va émettre, au cours de sa désexcitation (voir ci dessous paragraphe 3.3.1), des rayons X caractéristiques de l'élément ionisé. Cette technique peut typiquement être utilisée dans un MEB (microscope électronique à balayage) afin d'observer par microscopie la zone à analyser et effectuer une analyse chimique localisée. Un même faisceau d'électrons (dans des configurations différentes) peut être utilisé pour l'imagerie et l'analyse EDS [91] [92].

**Principe de fonctionnement** Lors du bombardement, le faisceau éjecte certains électrons des atomes compris à la surface de la zone analysée. Les lacunes dans les couches de haute énergie (par exemple K, Figure 50) sont comblées par des électrons des couches supérieures (par exemple L, Figure 50), selon un processus qui libère l'énergie en surplus sous forme de rayonnement. Un photon X est alors émis, d'énergie égale à la différence d'énergie des deux niveaux électroniques concernés (par exemple  $E_K - E_L$  Figure 50). Cette différence, et donc l'énergie du photon émis, est caractéristique de l'élément ionisé [91]. Ce processus est schématisé Figure 50 [92].

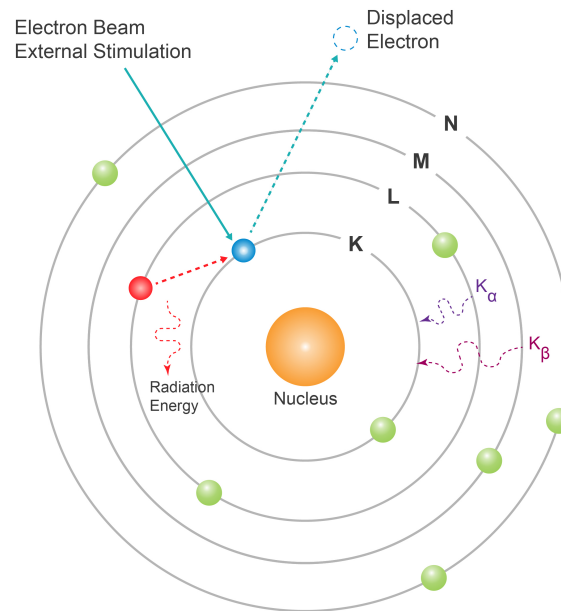


FIGURE 50 – Principe de fonctionnement de l'EDS [92].

Le spectroscope collecte ces rayons X et les discrimine selon leur énergie. On obtient alors un spectre en nombre de coups en fonction de l'énergie dont un exemple est présenté Figure 51. Les différents pics sont labélisés en fonction des matériaux dont ils sont caractéristiques, ce qui permet de déduire la composition de l'échantillon analysé.



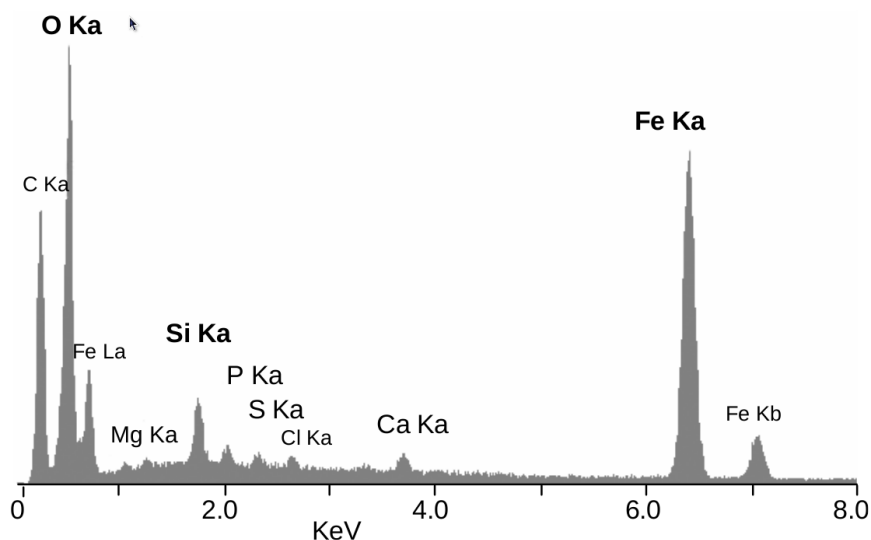


FIGURE 51 – Spectre EDS de la carapace de *Rimicaris exoculata* [93].

**Informations** L'EDS permet différents types d'analyses. La première est une analyse qualitative de la composition de l'échantillon. Les valeurs d'énergie des rayons X émis par le matériau sont comparées à des références afin de déterminer la présence ou non de divers éléments, allant du béryllium à l'uranium. La gamme d'éléments détectables dépend de l'énergie du faisceau, ce qui va impacter l'épaisseur de la zone étudiée et potentiellement endommager la couche si l'énergie est trop importante. La limite de détection minimale varie de 0,1 à quelques pourcents selon l'élément et l'échantillon [91].

La deuxième est une analyse quantitative, se basant sur les nombres de coups relatifs des raies caractéristiques des constituants. La précision dépend de la composition de l'échantillon, il est possible d'obtenir des résultats semi-quantitatifs en utilisant des corrections mathématiques, dont un exemple est présenté Figure 52 (g). Pour plus de précision il faut comparer les spectres à des références de compositions connues [91].

La troisième est une cartographie élémentaire de la zone analysée. Considérant que l'intensité des rayons X caractéristiques est mesurée relativement à la position latérale au sein de l'échantillon, il est possible de remonter aux compositions et concentrations de façon localisée. En couplant l'EDS avec un MEB, on peut ainsi obtenir une cartographie de la composition de l'échantillon comme on peut le voir Figure 52 pour une céramique de  $Pb_{(1-x)}La_xTi_{(1-x)}Al_xO_3$  [91].

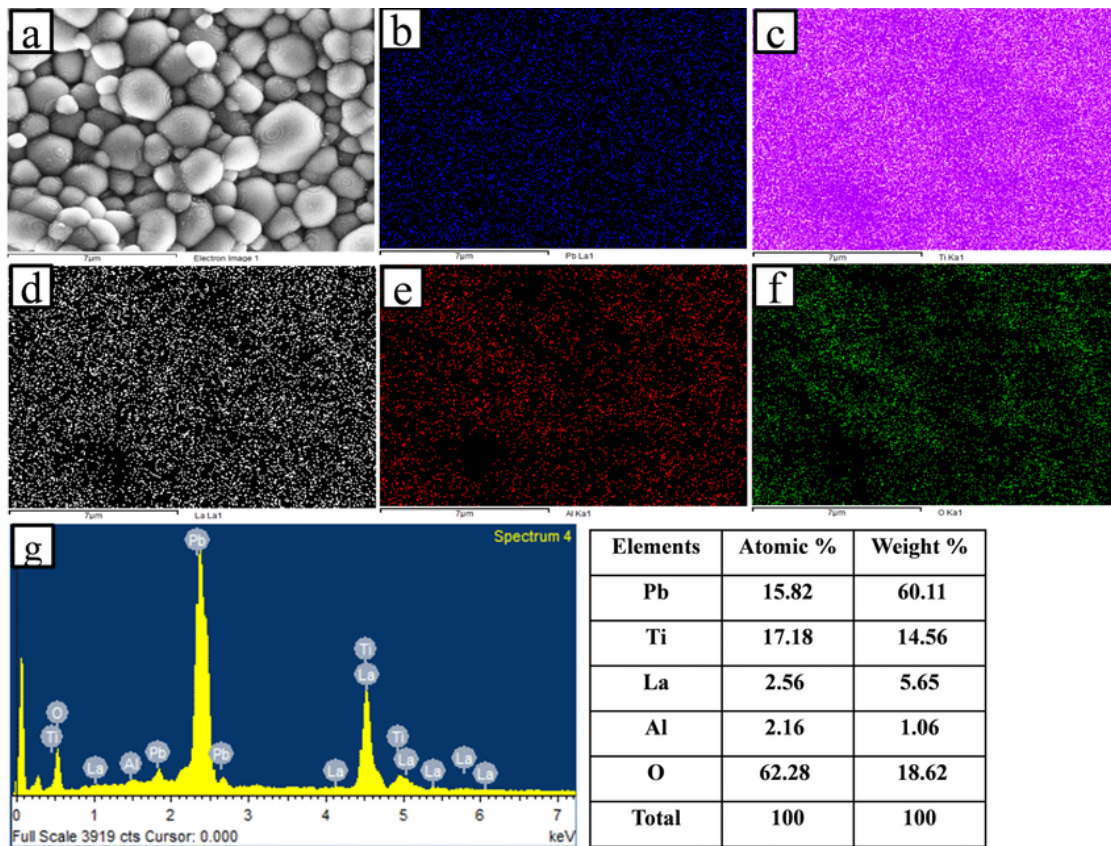


FIGURE 52 – Cartographie EDS-MEB de  $Pb_{(1-x)}La_xTi_{(1-x)}Al_xO_3$  avec  $x=0,125$ ; (a) Image par électrons secondaires et cartographie des éléments (b) Pb, (c) Ti, (d) La, (e) Al et (f) O, (g) Spectre EDS et composition en pourcentage massique de la zone [94].

La quatrième est une analyse linéaire d'un profil. Le faisceau d'électrons (MEB) est scanné le long d'une ligne prédéfinie et les rayons X sont détectés le long de positions discrètes. On peut ainsi obtenir un spectre des concentrations relatives en éléments le long de la ligne, comme on peut le voir Figure 53 sur une section corrodée d'acier inoxydable de EN 1.4301 (AISI 304) Austenitic Stainless Steels [91].

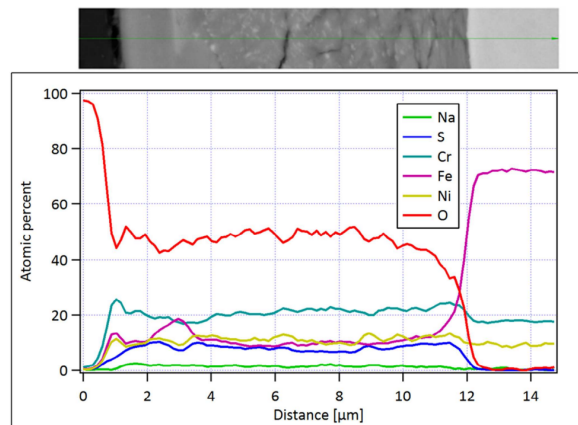


FIGURE 53 – Analyse linéaire d'une section corrodée d'un acier inoxydable [95].



**Limitations** La spectroscopie EDS souffre de certaines limitations. Premièrement cette technique n'est pas connue pour sa sensibilité. Un élément présent en faible concentration dans l'échantillon verra son spectre très bruité, le rendant parfois indétectable. Deuxièmement, nous avons vu que tous les éléments ne sont pas détectables. Si le numéro atomique est trop faible, soit les énergies obtenues sont trop faibles (par exemple pour le lithium et le béryllium) ou il n'est tout simplement pas possible d'obtenir de radiation X (l'hydrogène et l'hélium n'ont par exemple qu'un seul niveau d'énergie occupé). Enfin la profondeur de la zone analysée dépend de l'énergie des électrons incidents, et se situe typiquement dans la gamme  $1 - 2\mu m$ .

### 4.3.2 XPS

La seconde méthode d'analyse chimique employée est la spectrométrie des photo-électrons X (XPS pour X-Ray photoelectron spectrometry).

L'échantillon est bombardé par des rayons X "mous" (entre 1 et 2  $keV$  [96]<sup>2</sup>). Les atomes de la zone étudiée sont ionisés par le faisceau et certains électrons, appelés photoélectrons, sont arrachés de la surface. On mesure alors l'énergie cinétique et la quantité de ces électrons, qui proviennent de la surface [97] du fait du faible libre parcours moyen des photoélectrons. Ce principe de fonctionnement est schématisé Figure 54.

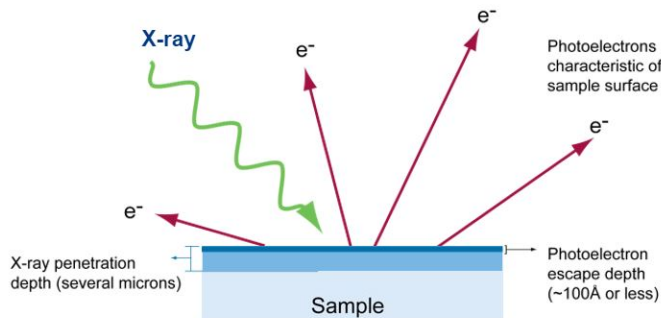


FIGURE 54 – Principe de la spectroscopie photoélectronique X [98].

On se base alors sur l'équation de l'effet photoélectrique

$$E_{binding} = E_{photon} - (E_{kinetic} + \Phi) \quad (13)$$

avec  $E_{binding}$  l'énergie de liaison des électrons dans le matériau,  $E_{photon}$  l'énergie des photons incidents,  $E_{kinetic}$  l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés et  $\Phi$  un terme similaire à un travail de sortie, dépendant de la surface étudiée [99].

On obtient alors un spectre de la quantité de coups en fonction de l'énergie de liaison des photo-électrons, qui permet de remonter à la composition de la surface de l'échantillon (zone comprise entre 1 et 3  $nm$ ). On peut voir Figure 55 un exemple de spectre annoté, permettant d'obtenir les éléments présents à la surface. La hauteur et l'aire des pics permettent d'obtenir une estimation semi-quantitative des espèces.

2. Dans notre cas nous utilisons la raie  $K_{\alpha}$  du Mg à 1,254  $eV$ .

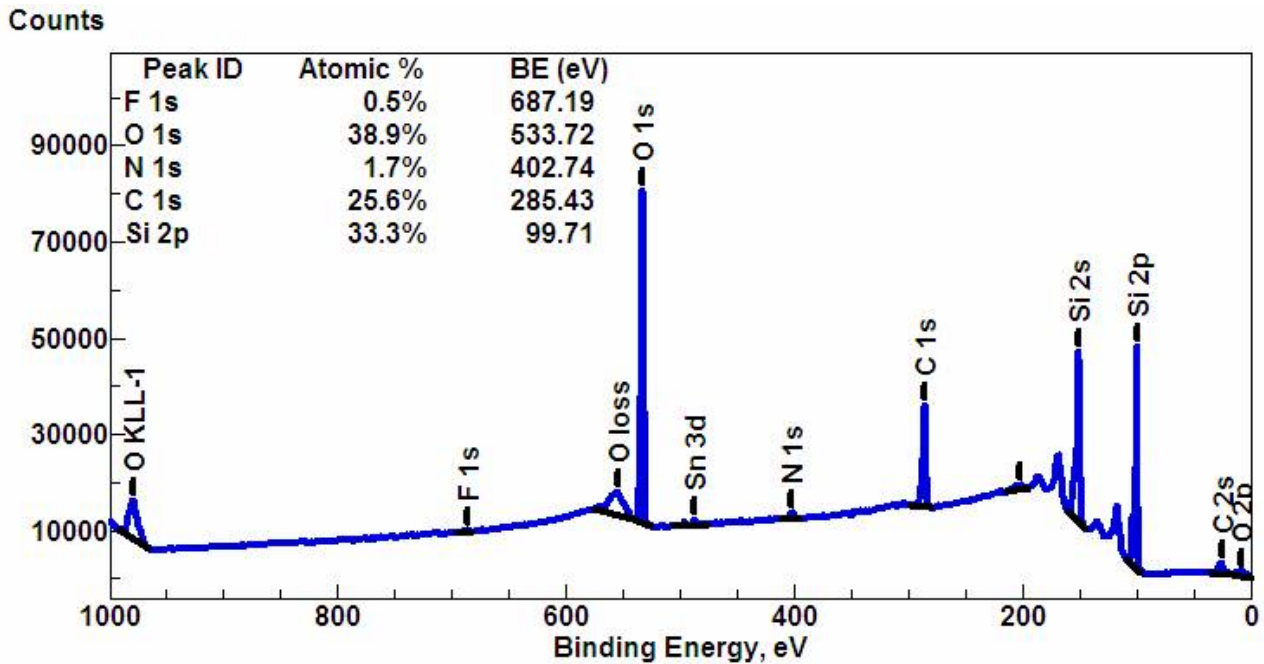


FIGURE 55 – Exemple de spectre XPS [100].

Obtenir les niveaux d'énergie des éléments présents dans la matière permet également de déduire la quantification relative entre les groupements chimiques [96]. Chaque liaison chimique possède une énergie de liaison propre, on peut donc identifier les espèces chimiques avec leur degré d'oxydation, et ainsi obtenir une idée précise des liaisons et donc des molécules présentes.

Ces informations font de l'XPS un outil puissant mais rendent l'analyse d'un spectre plus complexe. Les différentes contributions des liaisons peuvent se chevaucher et il est alors nécessaire de traiter le signal pour retrouver les contributions des différents groupements. La matrice Figure 56 présente un exemple d'analyse de signal XPS.

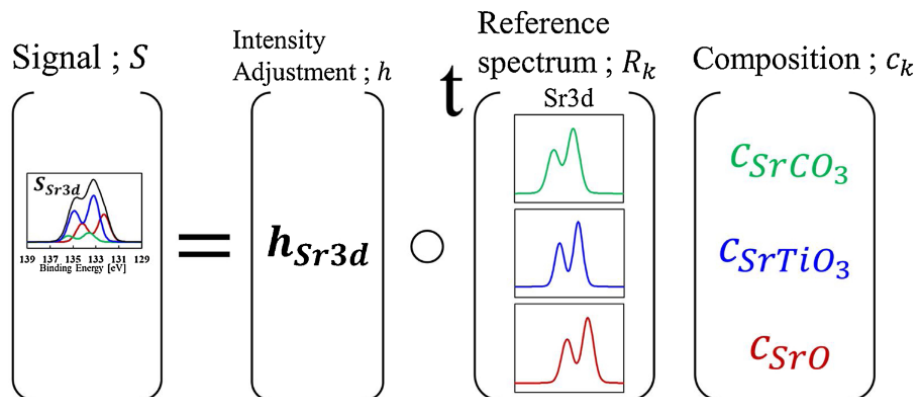


FIGURE 56 – Représentation matricielle d'un modèle d'analyse XPS [101].

On peut alors appliquer ce type d'analyse pour retrouver la structure réelle du pic. Les exemples présentés Figure 57 démontrent qu'une structure de pic en apparence simple peut, après analyse, révéler une structure complexe.

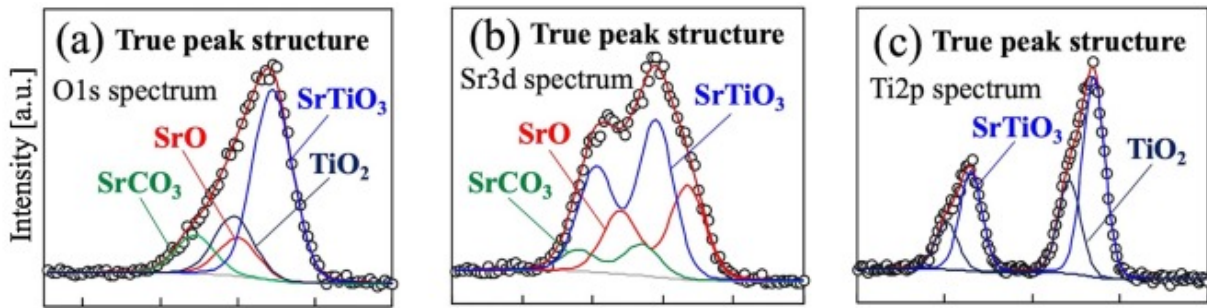


FIGURE 57 – Données artificielles de composés multiphasiques ( $SrCO_3$  : 11,6 %,  $SrO$  : 14,0 %,  $SrTiO_3$  : 58,1 %,  $TiO_2$  : 16,3 %) générées à partir de la littérature : (a) spectre  $O_{1s}$ , (b) spectre  $Sr_{3d}$ , (c) spectre  $Ti_{2p}$  [101].

La spectrométrie photoélectronique X est donc une technique d'analyse de surface permettant d'obtenir la composition élémentaire d'un échantillon, ainsi que le type de liaisons présentes. Cette méthode permet donc de déterminer la présence de pollutions ou de lacunes dans un échantillon, en plus de discriminer les espèces présentes.

#### 4.4 Méthode de van der Pauw

Nous utilisons une technique d'analyse des performances électriques technologiquement simple, la méthode de van der Pauw. Cette méthode se base sur l'effet Hall et il s'agit de la méthode la plus communément utilisée pour mesurer la concentration et la mobilité des porteurs de charges. Cette technique permet également d'obtenir directement le signe des porteurs [102].

**Effet Hall** Intéressons nous dans un premier temps à l'effet Hall. On se place dans le cas d'un échantillon semiconducteur de type p soumis à un champ électrique appliqué selon l'axe x et un champ magnétique selon l'axe z, schématisé Figure 58.

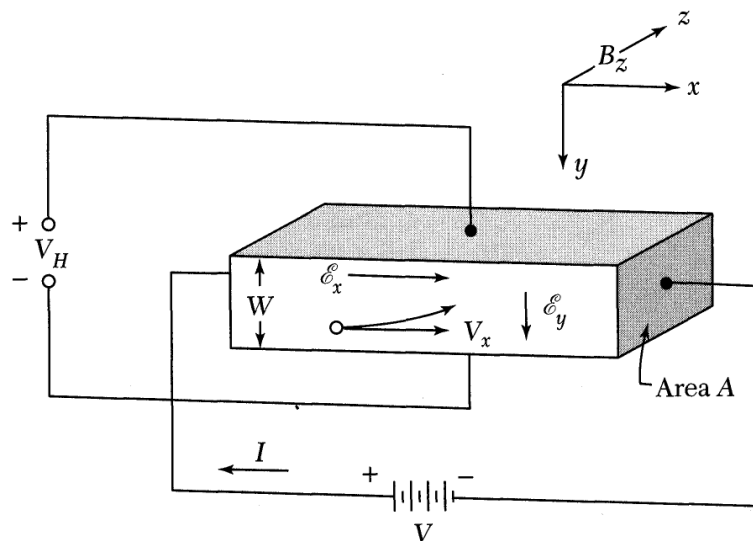


FIGURE 58 – Schéma de la configuration pour déterminer la concentration de porteurs utilisant l'effet Hall [102].

Le champ magnétique induit dans l'échantillon des forces de Lorentz  $q\vec{v}\wedge\vec{B}(=qv_xB_z)$  s'appliquant sur les trous se déplaçant selon  $x$ . Ces forces vont alors induire un courant vers le haut de l'échantillon, ce qui va causer une accumulation de trous dans cette zone. Cette différence de concentration des porteurs de charges crée un champ électrique  $\vec{E}_y$  orienté vers le bas.

A l'état stationnaire il n'y a pas de courant le long de la direction  $y$ , le champ induit  $\vec{E}_y$  équilibre les forces de Lorentz. On obtient alors :

$$E_y = v_x B_z \quad (14)$$

L'effet Hall est l'établissement de ce champ électrique dit champ de Hall (associé à la tension de Hall  $V_H = E_y W$ ). La vitesse de dérive  $v_x$  peut être calculée via la densité de courant  $J_p$  des trous. Celle-ci est obtenue en sommant sur tous les trous par unité de volume le produit de la charge sur chaque porteur multiplié par leur vitesse :

$$J_p = \frac{I_p}{\text{Aire}} = \sum_{i=1}^n (qv_i) \quad (15)$$

Un bilan d'énergie sur les charges pendant leur transport permet d'obtenir :

$$qE_{\tau_c} = m_p v_p \quad (16)$$

Cette relation de proportionnalité entre la vitesse de dérive des porteurs et le champ électrique permet de définir la mobilité des trous  $\mu_p$  selon :

$$v_p = \mu_p E \quad (17)$$

En réinjectant ceci dans (7) on obtient alors :

$$J_p = qp\mu_p E \quad (18)$$

Le champ de Hall peut alors être obtenu via :

$$E_y = \left(\frac{J_p}{qp}\right) B_z = R_H J_p B_z \quad (19)$$

En définissant le coefficient de Hall  $R_H$  selon  $R_H = 1/qp$ . Le même raisonnement peut être utilisé pour des électrons, on obtient alors un coefficient de Hall négatif  $R_H = -1/qn$ .

Une mesure de la tension de Hall à courant et champ magnétique connus donne donc :

$$p = \frac{1}{qR_H} = \frac{J_p B_z}{qE_y} = \frac{(I/A)B_z}{q(V_H/W)} = \frac{IB_z W}{qV_H A} \quad (20)$$

Toutes les quantités dans la partie de droite étant mesurables aisément, on peut déduire de cette mesure par effet Hall le type des porteurs ainsi que leur concentration [102].

**Mesure van der Pauw** La méthode de van der Pauw est une technique à 4 contacts permettant de déterminer la résistance de feuillet et le coefficient de Hall de matériaux. Se basant sur le modèle décrit précédemment, cette mesure demande un échantillon d'épaisseur homogène et faible devant les dimensions latérales, de forme continue (au sens mathématique, c'est-à-dire ne comprenant pas de trous ou d'îlots de matériaux très conducteurs) et de composition homogène et isotrope. Les contacts doivent être situés en bordure et de petite taille par rapport à l'échantillon. La Figure 59 illustre la configuration van der Pauw [103].

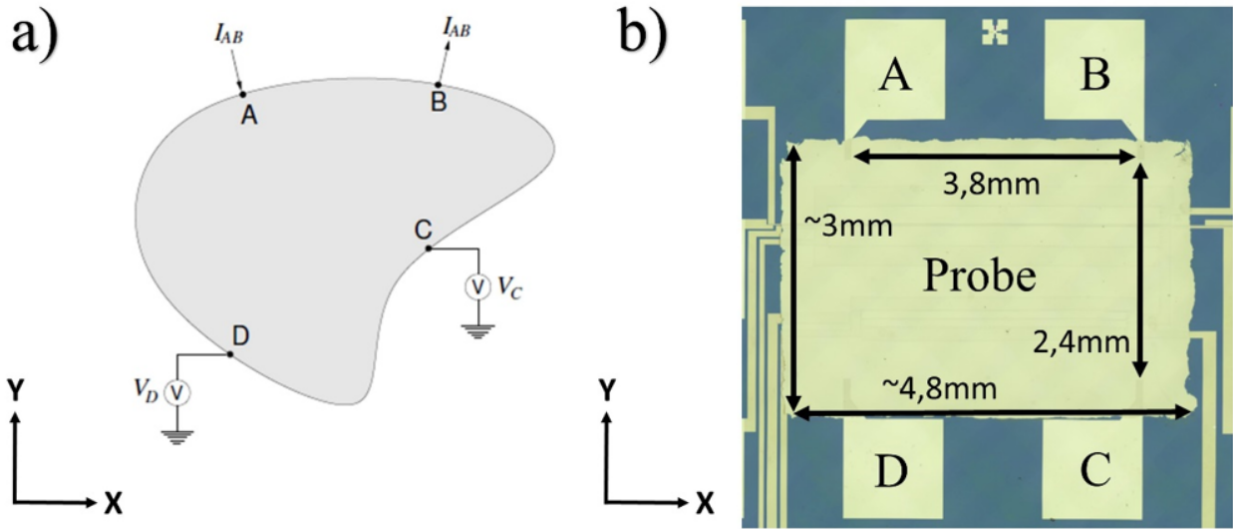


FIGURE 59 – (a) Schéma de la prise de contacts pour une mesure van der Pauw, (b) Exemple sur une puce de mesure de films fins [103].

On mesure alors les résistances van der Pauw  $R_{(ij,kl)}$  entre les différents contacts selon :

$$R_{(AB,CD)} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \quad (21)$$

On peut dès lors obtenir la résistivité  $\rho$  (et donc la conductivité  $\sigma = 1/\rho$ ) de l'échantillon en utilisant la formule de van der Pauw [104] :

$$e^{-R_{(AB,CD)} \frac{\pi d}{\rho}} + e^{-R_{(DA,BC)} \frac{\pi d}{\rho}} = 1 \quad (22)$$

Afin de mesurer la concentration des porteurs, on applique un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon (Figure 60). L'équation (12) nous permet alors d'obtenir  $p$  ou  $n$  selon le type de porteurs (donné par le signe de la tension de Hall) [105].

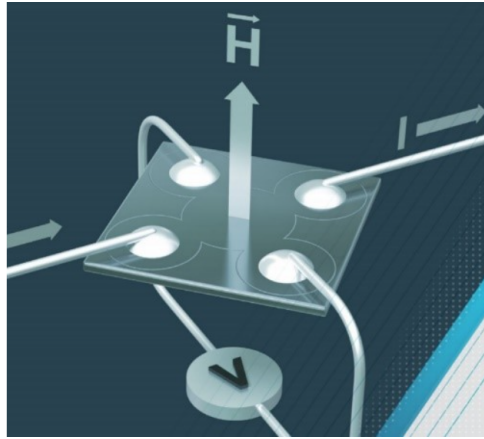


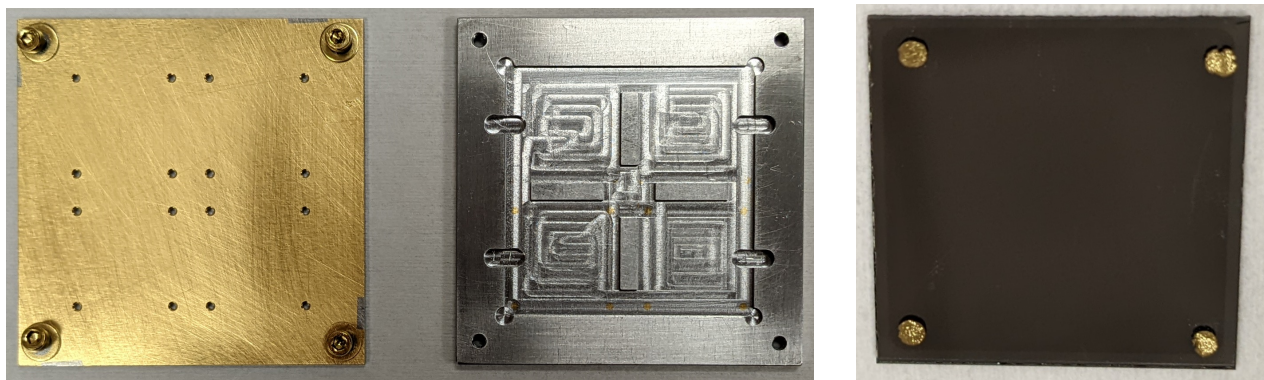
FIGURE 60 – Configuration pour la mesure du coefficient de Hall [103].

On peut enfin obtenir la mobilité des porteurs en utilisant :

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (23)$$

**Processus de mesure** Les échantillons étudiés dans ce travail sont des carrés de 20 mm de côté et d'environ 660  $\mu m$  d'épaisseur. Ils sont, de plus, homogènes, isotropes et sans trous dans la couche. La méthode de van der Pauw est donc parfaitement adaptée à notre étude. Dans le cas de dépôt d'une couche mince sur substrat isolant, cette technique nous permet donc d'obtenir rapidement et facilement la mobilité et la concentration des porteurs de charges, deux propriétés électriques discriminantes quant au potentiel de la couche en vue d'applications électriques.

La prise de contacts de la couche est la seule étape technologique nécessaire. Afin que le procédé soit rapide nous utilisons un pochoir ou "shadow mask" (en photographie Figure 61(a)), ce qui nous permet de définir les plots métalliques en une seule étape d'évaporation. Nous utilisons un empilement Ti/Pt/Au pour obtenir des contacts ohmiques plus résistants à la pose mécanique de pointes que des contacts Ti/Au plus classiques. Une photographie d'un échantillon avec des plots de contacts est présentée Figure 61(b).



(a) Photographie du pochoir utilisé pour déposer les contacts en face avant.  
(b) Plots en face avant sur un échantillon de  $PtSe_2$ .

FIGURE 61 – Echantillons pour les mesures van der Pauw (20 mm de côté).

La qualité des contacts est testée avant chaque mesure. Si les courbes I/V obtenues ne sont pas linéaires, les contacts ne sont pas ohmiques et la mesure sera faussée.

Afin d'assurer la reproductibilité des mesures, chaque test est reproduit 5 fois. En cas de marge d'erreur trop importante (environ 3% [105]) il est nécessaire de vérifier la configuration.

Les appareils de mesures utilisés permettent d'effectuer la mesure à différentes températures, soit en chauffant l'échantillon, ou en le refroidissant à l'azote liquide.

**Limites** La géométrie de l'échantillon est en pratique un facteur important pour la précision de mesure. L'utilisation d'une géométrie en feuille de trèfle ou en carré permet de réduire significativement les erreurs dues à la taille non négligeable des contacts ou à leur éloignement du bord de la zone étudiée, comparé à une géométrie circulaire [106]. Dans le cas d'échantillons carrés (géométrie qui nous intéresse), les contacts doivent être le plus proche possible du bord et ces bords les plus nets possible. Comme nous l'avons vu Figure 61(b), nos plots ne sont pas exactement au bord de l'échantillon, et les coins sont arrondis. Ces deux paramètres sont donc sources d'erreurs vis à vis de la méthode de van der Pauw mais l'erreur sur la mesure de conductivité et de mobilité est inférieure à quelques pourcents [106].

Il est également intéressant de noter qu'une zone d'inhomogénéité introduit une erreur proportionnelle au carré du champ électrique dans cette région. Ceci implique qu'une géométrie d'échantillon carrée accentue les risques d'inhomogénéité par rapport à une géométrie circulaire. Il est ainsi nécessaire de vérifier l'homogénéité des échantillons avant une mesure par cette technique, ce que nous réalisons par spectroscopie Raman [106].

Il a été montré expérimentalement que l'utilisation de configurations de contacts asymétriques pouvait introduire des erreurs significatives [107]. Il est toutefois possible de réduire ces erreurs en alternant les tensions et courants utilisés aux contacts et en moyennant les valeurs obtenues en permutant les contacts et le champ magnétique. Boerger *et al.* [107] observent que ces erreurs sont réduites à moins de 13% dans le pire des cas. Les configurations envisagées dans cette étude sont symétriques en théorie, mais un léger désalignement du masque lors du dépôt des contacts peut introduire une erreur, laquelle s'avère faible en pratique.

## 4.5 Dispositifs électriques

Le second type de caractérisation utilisé se base sur des dispositifs électriques nécessitant plusieurs étapes technologiques. Nous aborderons dans un premier temps la fabrication, puis nous présenterons le banc de mesure utilisé pour enfin discuter les résultats obtenus.

### 4.5.1 Fabrication

**Étapes de fabrication** La fabrication des dispositifs électriques par Doriane Jussey du LTCA (Laboratoires des Technologies et Caractérisations Avancées) à TRT suit quatre grandes étapes qui sont schématisées Figure 62.



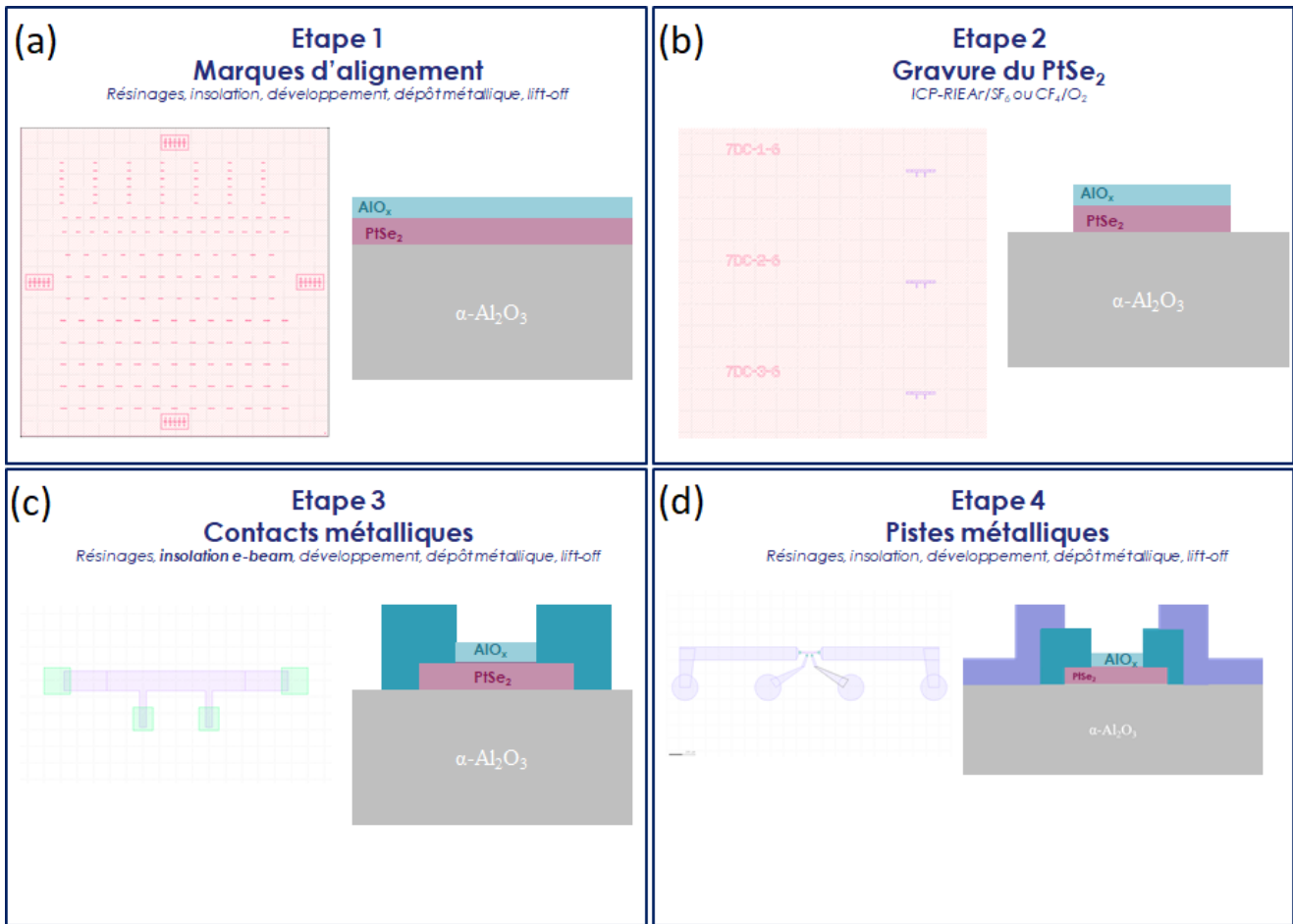


FIGURE 62 – Schéma des étapes de fabrication.

Nous avons utilisé deux substrats 2 pouces de saphir (0001). Après croissance de  $\text{PtSe}_2$ , une des deux plaques a été passivée par une fine couche d' $\text{AlO}_x$ . Cette couche est réalisée par évaporation d'une couche d'aluminium d'épaisseur  $1\text{ nm}$ . Après oxydation à l'air une fine couche d' $\text{AlO}_x$  est formée. Ce dépôt avait été testé avec succès pour réaliser des composants à base de graphène [108] et de  $\text{MoS}_2$  [109]. Il permet, entre autres, d'éviter un contact direct entre résine de lithographie et matériau 2D.

Les différentes étapes sont présentées Figure 62 avec pour chaque étape un schéma de la zone étudiée (à gauche) et un schéma de coupe (à droite).

**Etape 1 :** Dans un premier temps on réalise les marques d'alignement sur l'échantillon (avec ou sans couche d' $\text{AlO}_x$  passivante) nécessaires par la suite aux différentes étapes de fabrication des dispositifs.

Les marques d'alignement sont réalisées par photolithographie, procédé résumé Figure 62 en (a). L'échantillon est dans un premier temps enduit de  $1,2\ \mu\text{m}$  de résine SPR 700, puis traité thermiquement pendant 2 minutes à  $110\ ^\circ\text{C}$ . Un masque optique est placé au dessus de l'échantillon, et la résine est insolée par un rayonnement UV. La résine est développée dans du MF319, qui permet d'enlever les zones insolées (résine positive). Notons que ce développeur permet également de retirer la couche d' $\text{AlO}_x$  de passivation.



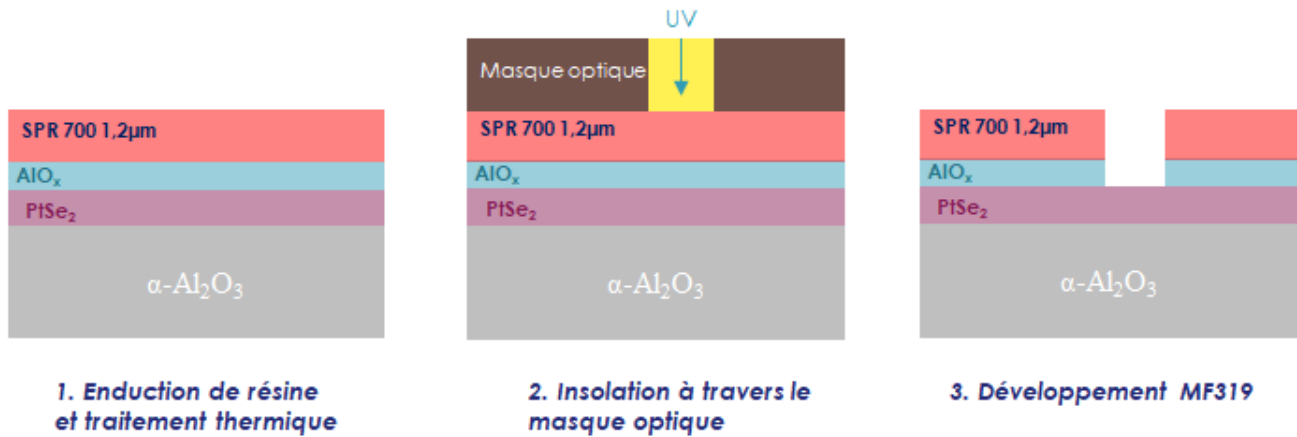


FIGURE 63 – Procédé de photolithographie.

Suite à ce procédé de photolithographie, deux étapes schématisées Figure 64 finalisent le dépôt des marques d’alignement. On décape ioniquement l’échantillon puis on dépose les métaux par évaporation (ici Ti 10 nm/Au 100 nm). L’étape de lift-off permet finalement de retirer la résine restante et d’obtenir les marques souhaitées.



FIGURE 64 – Suite de l’étape 1 de dépôt des marques d’alignement.

**Etape 2 :** Dans un second temps la couche de  $PtSe_2$  est gravée. Cette étape est présentée Figure 62 en (b). Le  $PtSe_2$  est gravé par gravure ionique réactive (RIE)  $SF_6/Ar$  pendant 3 min 50 s avec un ratio  $Ar/SF_6$  de 4.

**Etape 3 :** Dans un troisième temps on dépose les contacts métalliques au niveau des pistes de  $PtSe_2$  définies précédemment. Cette étape est présentée Figure 62 en (c).

L’échantillon est enduit de résine, recuit et insolé pour spécifier les zones à métalliser, puis développé. Un plasma oxygène et un décapage ionique sont effectués préalablement au dépôt métallique afin de retirer d’éventuels résidus de résine au niveau des contacts. On dépose alors les contacts par évaporation (Ti 10 nm/Au 100 nm) puis la résine est enlevée par lift-off pour obtenir les contacts métalliques. Un exemple de dispositif obtenu à la suite de cette étape est présenté Figure 65.

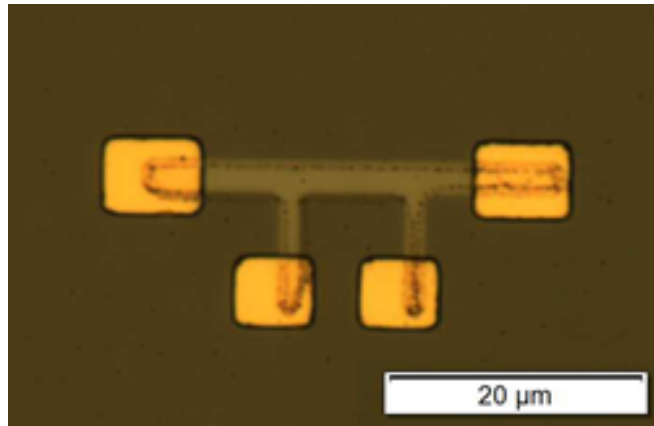


FIGURE 65 – Exemple d'un dispositif typique obtenu après l'étape 3.

**Etape 4 :** Dans un quatrième temps on réalise les pistes métalliques qui vont permettre de déposer les pointes pour prendre les contacts. Cette étape est présentée Figure 62 en (d). Le procédé est similaire à celui utilisé pour la troisième étape, avec un dépôt de Ti 20 nm / Pt 20 nm / Au 200 nm. Un exemple de dispositif obtenu à la suite de cette étape est présenté Figure 66.

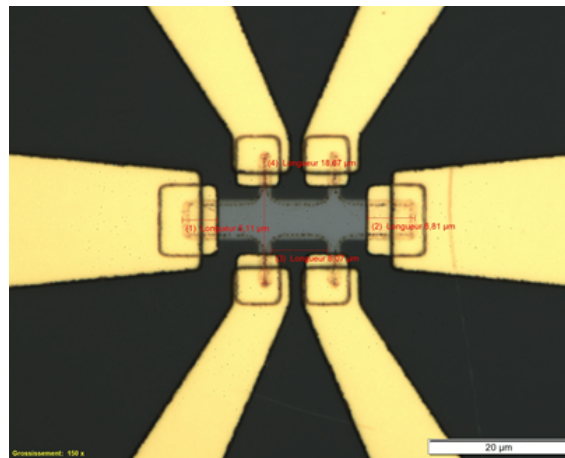


FIGURE 66 – Exemple d'un dispositif typique obtenu après l'étape 4

Deux plaques 2" ont été réalisées afin d'obtenir des dispositifs RF pour des mesures de photo-détection. Nous avons synthétisé environ 7 nm de  $PtSe_2$  avec une température de croissance de 520 °C et un recuit à 681 °C. L'une des deux plaques est encapsulée par 1nm d'aluminium oxydé à l'air suite à la croissance.

Les étapes suivantes ont été testées et mises en pratique mais nous n'avons pas eu le temps de caractériser les plaques obtenues.

Les dispositifs obtenus sont alors fonctionnels et prêts à être mesurés. On peut voir Figure 67 une photographie d'une plaque 2 pouces de  $PtSe_2$  sur saphir après les étapes de technologie.



**Mesures de résistances :** Ces géométries permettent des mesures de résistance DC dites "mesure 4 pointes". La configuration est schématisée Figure 69. On contacte le dispositif en 4 points, une tension  $V_{ds}$  est imposée aux extrémités de l'échantillon, résultant en un courant  $I_{ds}$  entre ces points. On mesure alors la chute de potentiel  $V_{probe}$  au niveau de contacts "internes". Cette méthode de mesure permet de déduire la résistance du canal en s'affranchissant des résistances de contact. Elle peut, dans certains cas, permettre d'évaluer la résistance totale  $R_c$  liée aux contacts imparfaits entre le canal et la métallisation. Un schéma équivalent des résistances mesurées est présenté Figure 70.

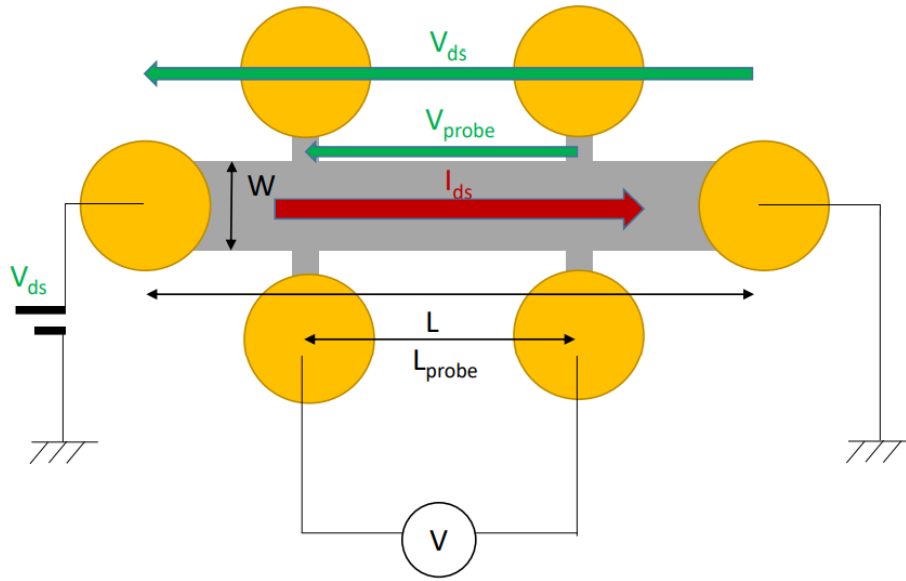


FIGURE 69 – Schéma électrique d'un dispositif 4 points. Les tensions, courants et dimensions d'intérêt sont précisés.

On mesure  $V_{ds}$ ,  $I_{ds}$  et  $V_{probe}$ , ce qui permet d'extraire :

$$R_{ds} = \frac{V_{ds}}{I_{ds}} \quad (24)$$

$$R_{probe} = \frac{V_{probe}}{I_{ds}} \quad (25)$$

On fait l'hypothèse qu'aucun courant ne circule entre les probes, d'où :

$$R_{probe} = \rho \frac{L_{probe}}{Wt} \quad (26)$$

avec  $R_{\square}$  la résistance carré du canal.

On obtient alors :

$$R_{ds} = R_{canal} + R_c = R_{\square} \frac{L}{W} + R_c = R_{probe} \frac{L}{L_{probe}} + R_c \quad (27)$$

On en déduit la résistance de contact :

$$R_c = R_{ds} - R_{probe} \frac{L}{L_{probe}} \quad (28)$$

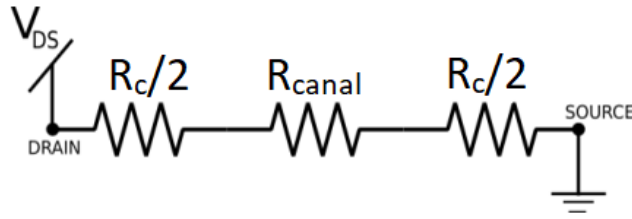


FIGURE 70 – Schéma des résistances mesurées.

**Dispositifs 4 pointes de type B :** Le deuxième type de dispositifs étudiés sont les 4 pointes de type B, dispositifs schématisés Figure 71.

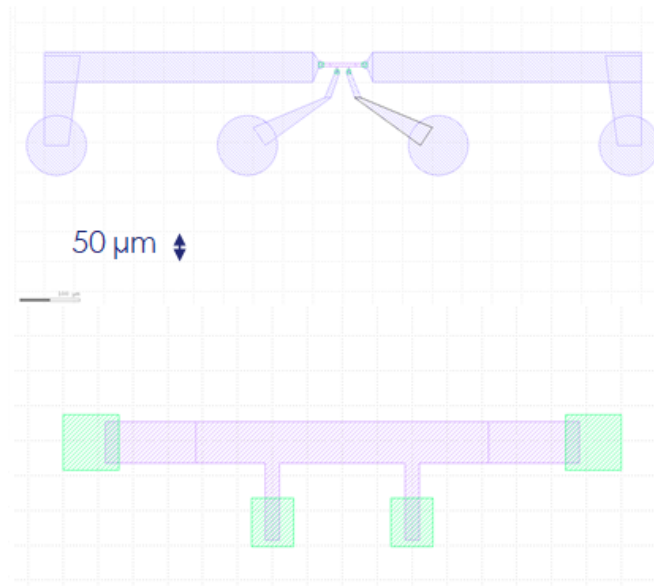


FIGURE 71 – Dispositifs 4 pointes de type B.

De la même façon qu'avec les dispositifs de type A, on peut mesurer la résistance de canal et la résistance des contacts sur ces dispositifs. La différence de géométrie permet d'analyser ici les éventuelles inhomogénéités dans la couche de  $PtSe_2$ , puisque plusieurs zones peuvent être analysées indépendamment.

**Dispositifs RF :** Le troisième type de dispositifs étudié sont des dispositifs qu'on appellera "dispositifs RF" pour effectuer les mesures de photodétection radiofréquence. Ils sont schématisés Figure 72. Pour ces dispositifs, un canal de  $PtSe_2$  est placé au centre de la ligne signal d'un guide d'onde coplanaire aussi appelé CPW (pour coplanar waveguide). Des canaux de différentes largeurs  $W$  et longueurs  $L$  sont présents (indiqués  $L$  et  $W$  sur schéma). Nous avons  $L = 3, 4, 5, 10, 15$  et  $W = 2, 3, 4, 5, 10, 15$  (dimensions en  $\mu m$ ).

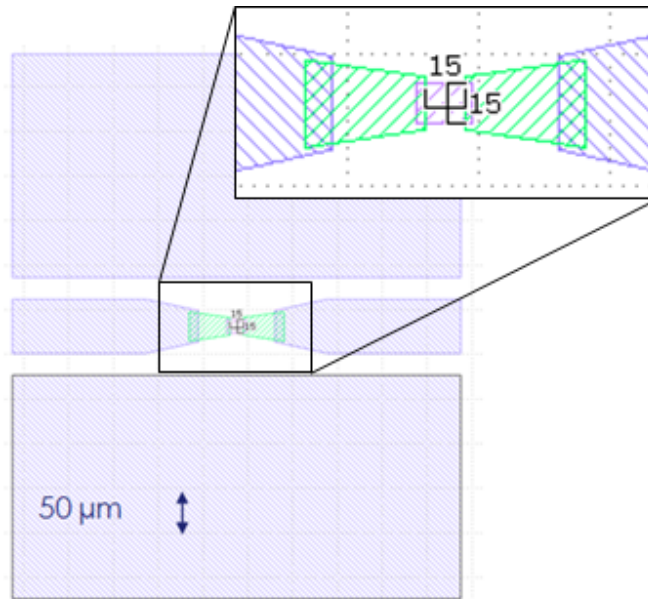


FIGURE 72 – Lignes coplanaires.

Cette géométrie permet une étude des propriétés de la couche dans un régime hyperfréquence (1 GHz à 100 GHz). En effet en régime DC on peut considérer la longueur d'onde comme infinie, la taille du dispositif n'a pas d'impact. Pour une onde hyperfréquence, de longueur d'onde de l'ordre du *mm*, il est nécessaire de la prendre en compte.

Un guide d'onde coplanaire est constitué d'une ligne dite "signal" entourée de deux plans de masse ou "ground". Pour nos échantillons, nous avons optimisé les dimensions du CPW (espacement entre ligne signal et plan de masse, largeur de la ligne signal) afin que l'impédance du guide d'onde coplanaire soit proche de 50 Ω, en considérant l'épaisseur et la constante diélectrique du substrat (saphir de 660 μm d'épaisseur,  $\epsilon = 10,6\epsilon_0$  parallèlement à l'axe *c* et  $\epsilon = 8,6\epsilon_0$  perpendiculairement [110]). Cette configuration est présentée Figure 73 [111].

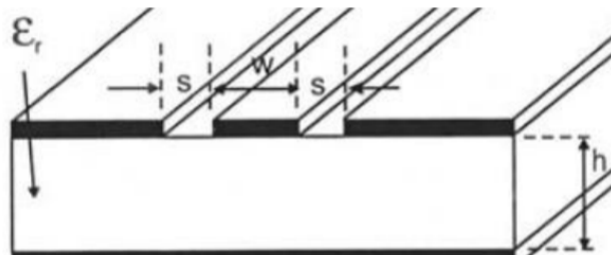


FIGURE 73 – Schéma en coupe d'une ligne coplanaire [111].

Les différentes dimensions définies permettent de déterminer la constante diélectrique effective, l'impédance caractéristique et l'atténuation de la ligne. La distribution des lignes de champ dans un guide d'onde coplanaire est schématisée Figure 74.

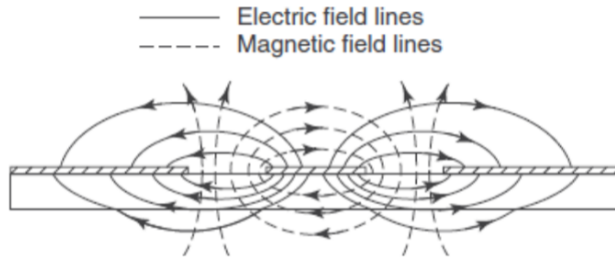


FIGURE 74 – Lignes de champ dans une ligne coplanaire [111].

Les lignes coplanaires sont peu dispersives et ne présentent pas de fréquence de coupure. Elles sont donc adaptées à une utilisation large bande. Afin de contrôler les modes se propageant, il est important de maintenir les deux plans de masse au même potentiel.

Afin d'inclure le  $PtSe_2$  au sein du CPW il est nécessaire d'ajuster les dimensions de la ligne signal pour qu'elle corresponde aux dimensions du pavé de  $PtSe_2$ . Comme schématisé sur la Figure 72, une réduction de la largeur de la ligne signal a été effectuée sur une dimension de  $100 \mu m$ .

### Mesures de photodétection :

Ces dispositifs RF nous permettent de réaliser des mesures de photodétection.

L'illumination du canal de  $PtSe_2$  par le laser modifie la conductivité de la couche de  $PtSe_2$ .

On observe alors l'évolution du courant qui passe dans la ligne coplanaire en fonction de la puissance lumineuse sur le canal, qui va nous donner l'efficacité de la photodétection. On s'intéresse également à l'évolution de cette efficacité en fonction de la fréquence de l'onde incidente, pour des fréquences dans le domaine RF. C'est cette dernière caractéristique qui justifie l'emploi de lignes coplanaires.

### 4.5.2 Banc de mesure expérimental

Dans cette section nous détaillons le banc de mesure expérimental utilisé pour caractériser les dispositifs. Ce banc permet à la fois les tests électriques DC, c'est-à-dire les mesures de résistance de canaux et de feuillet, mais aussi les mesures RF de photodétection.

**Environnement commun** Les dispositifs des deux types ont été testés via des mesures électriques DC, les lignes coplanaires via des mesures hautes fréquences. Ces mesures ont été faites à partir d'un environnement commun, la station sous pointes Cascade Microtech Summit 1200, intégrée avec une colonne optique à  $1,55 \mu m$ . Les principaux composants de cette station sont présentés Figure 75 [112].

(A) Le chuck, un support métallique sur lequel les échantillons sont positionnés. Celui-ci peut être déplacé selon les directions x, y et z avec une précision micrométrique. Le chuck est relié à la masse du setup. Une pompe est reliée à la surface du chuck, afin de d'aspérer les échantillons permettant de maintenir leurs positions.

(B) Les sondes RF pour les mesures hautes fréquences des lignes coplanaires.

(C) Multi-sondes DC afin d'effectuer les mesures DC sur les dispositifs.



(D) Une sonde DC.

(E) Microscope optique visible. Il est équipé d'un zoom variable 1X/8X, et est utilisé afin de positionner les sondes DC et RF.

(F) Colonne optique infrarouge (IR) adaptée à un faisceau laser à  $1,55 \mu\text{m}$ . Cette colonne optique permet de visualiser l'échantillon dans l'IR et de placer un spot laser de diamètre  $3 \mu\text{m}$  au centre de l'échantillon lorsque le laser est focalisé. Un moteur pas-à-pas permet d'ajuster la position de l'échantillon par rapport au plan focal de la colonne optique IR, tandis que deux moteurs pas-à-pas permettent d'ajuster la position du spot avec environ  $1 \mu\text{m}$  de précision.

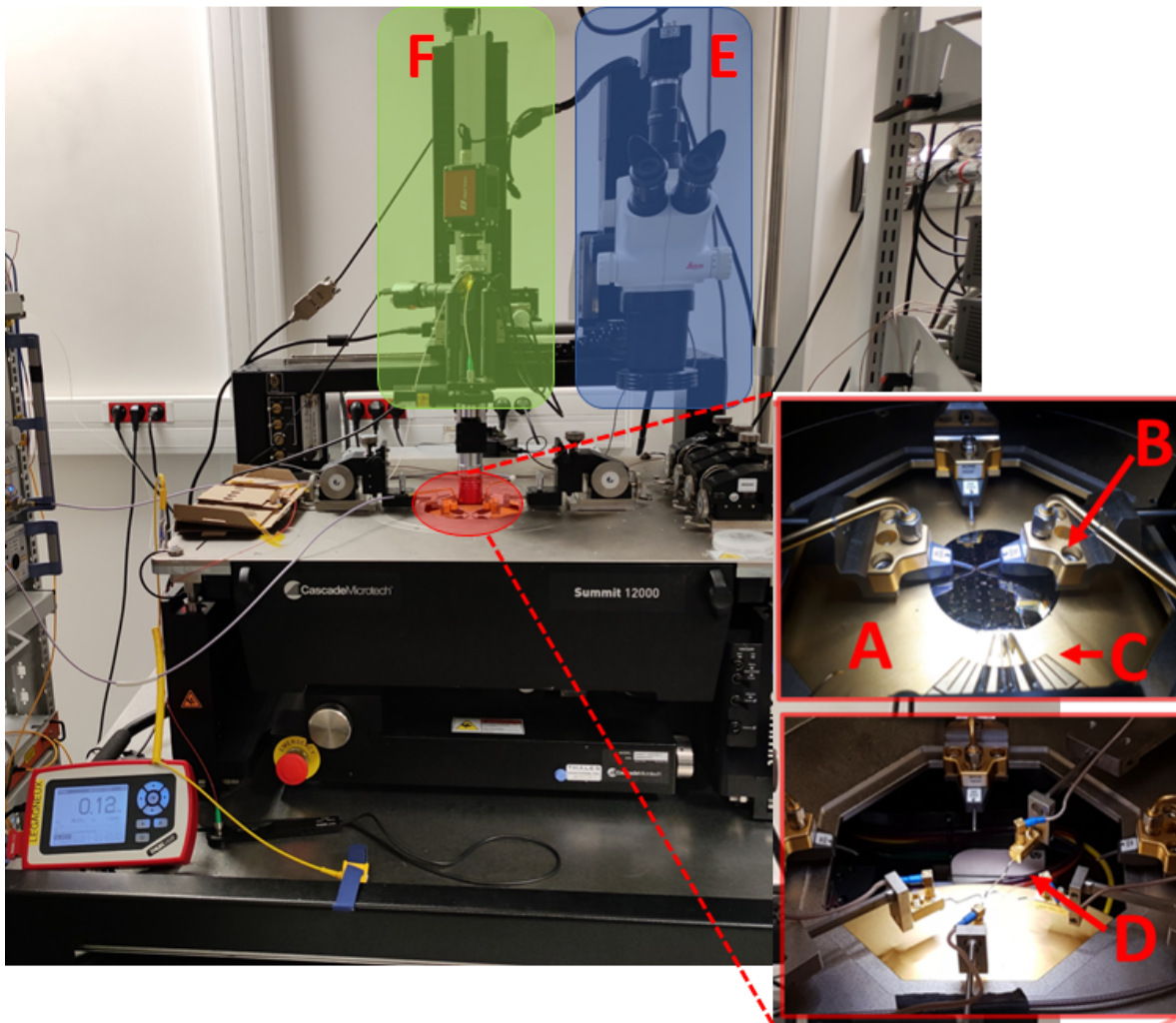


FIGURE 75 – Station sous pointes. Les principaux éléments constitutifs du système sont indiqués par des lettres. La zone en bleu est magnifiée dans les deux encarts à droite. Le chuck est la plaque métallique supportant les échantillons pendant les tests (A). Les multi-sondes RF, DC et une seule sonde DC sont indiquées respectivement par (B), (C) et (D). Le microscope optique visible est indiqué par (E), la colonne optique infrarouge par (F).

D'un point de vue électrique, les 4 pointes DC sont directement connectées à une SMU (source measure unit) Keithley 2636 tandis que les pointes RF G-S-G sont connectées aux ports 1 et 2 de l'analyseur de réseau vectoriel (VNA pour Vector Network Analyzer). Des tés de polarisation internes au VNA permettent alors d'injecter sur les pointes à la fois un signal RF et un signal DC et les ports DC 1 et 2 des tés de polarisation sont connectés à une SMU Keithley 2636.

**Mesures optoélectroniques hautes-fréquences** Afin d'effectuer les mesure de photodétection haute fréquence, nous avons le setup schématisé Figure 76 :

(A) Génération du signal optique à  $1,55 \mu m$  : un faisceau optique issu d'un laser à rétroaction répartie (DFB pour distributed feedback laser) à  $1,55 \mu m$  est modulé grâce à un modulateur de type Mach-Zehnder (MZM pour Mach-Zehnder Modulator) présentant une fréquence de coupure à  $40 GHz$ . La sortie du MZM est ensuite amplifiée par un amplificateur à fibre dopée Erbium (EDFA). Un pourcent du signal est envoyé sur un puissance-mètre, le reste dans la colonne optique.

(B) Couplage optique avec l'échantillon et imagerie : le faisceau optique amplifié est couplé à une colonne optique, collimaté et focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif  $\times 20$  ayant une distance de travail de  $20 mm$  et une longueur focale de  $10 mm$ , ce qui permet de placer les pointes sous l'objectif. Cette colonne optique sert également de système d'imagerie : une diode électroluminescente à  $1,55 \mu m$  éclaire les échantillons. L'image est ensuite collimatée par l'objectif et focalisée à l'aide d'une lentille de  $200 mm$  sur le plan focal d'une caméra IR. Le spot laser focalisé sur l'échantillon peut être déplacé avec une précision micrométrique à l'aide de deux moteurs pas-à-pas qui contrôlent la position du collimateur fibré.

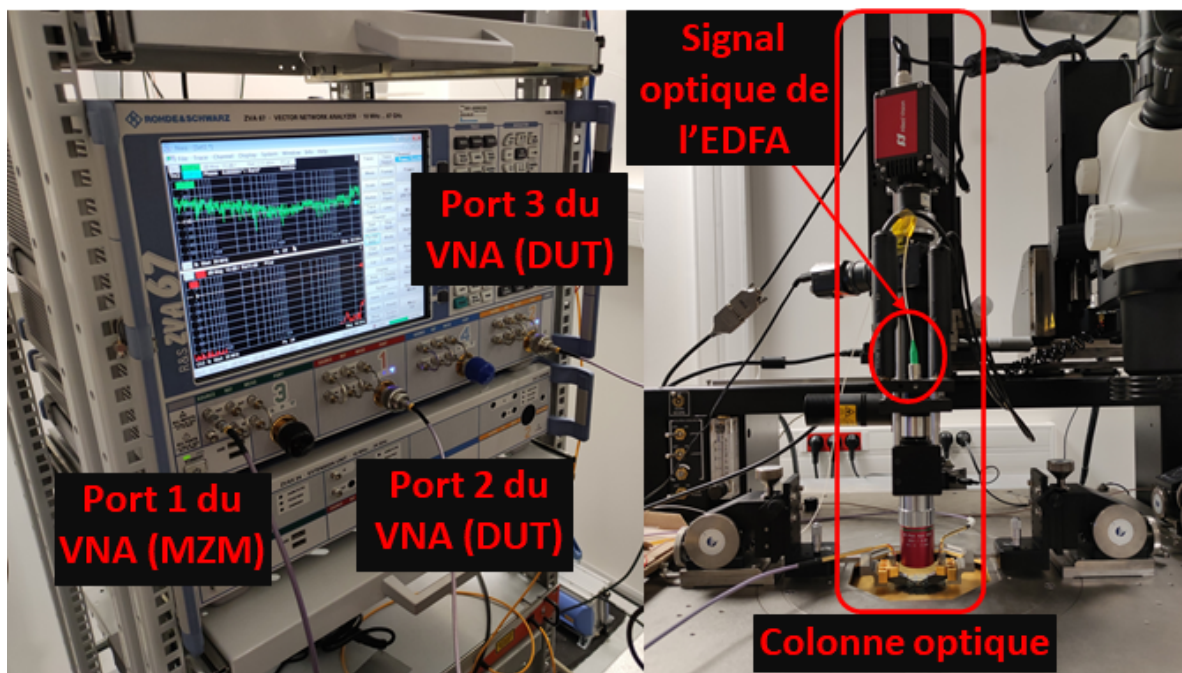


FIGURE 76 – Partie du montage expérimental, comprenant le VNA, la source laser et la colonne optique IR.

(C) Mesures électriques : les échantillons RF sont contactés par des pointes RF coplanaires (67GHz). Ces pointes, ainsi que le MZM, sont connectés à un VNA 4 ports 67GHz. 3 des 4 ports sont utilisés dans nos mesures. Le premier est utilisé en tant que générateur de signal et connecté à l'entrée RF du MZM, afin de moduler la puissance du faisceau optique. Les deux autres sont connectés aux lignes coplanaires afin d'injecter ou de mesurer les signaux RF des dispositifs. Un schéma explicatif du setup de mesure hyperfréquence est présenté Figure 77.

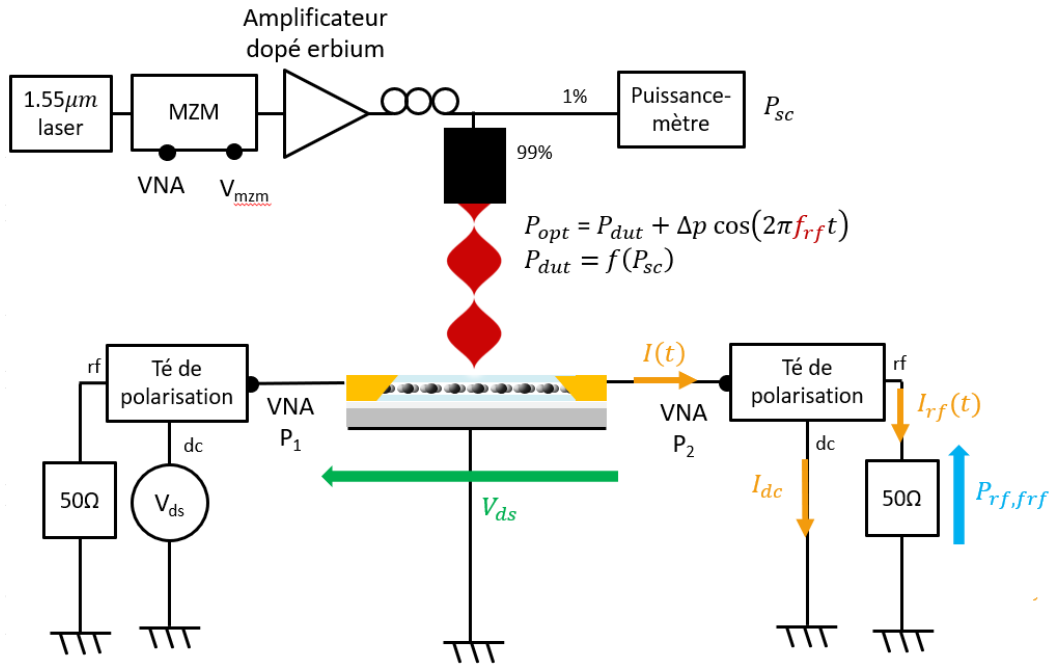


FIGURE 77 – Schéma du montage de mesure hyperfréquence.

## 5 Chapitre 4 : Implantation ionique

La première méthode de synthèse de diséléniure de platine étudiée dans ce travail se base sur l'implantation ionique, dont le principe est le suivant : dans un substrat adapté on implante des ions du métal et du chalcogène dans les proportions et aux profondeurs souhaitées (ces dernières étant fonction de l'énergie d'accélération) puis on recuit l'échantillon pour faire précipiter/cristalliser le matériau à synthétiser. Cette technique présente l'avantage (i) d'être très bien maîtrisée technologiquement (elle est couramment utilisée pour le dopage de silicium dans l'industrie), (ii) de permettre un contrôle très fin de la quantité de précurseurs implantée (via le contrôle de la charge totale mesurée au niveau du substrat) et donc du nombre de couches à synthétiser, (iii) de limiter la quantité de pollutions (tri en masse des espèces à implanter) et de (iv) proposer la possibilité de localiser l'implantation via l'utilisation de masques.

**Approches envisagées** Trois approches différentes sont envisagées. La plus simple consiste à déposer une fine couche de métal de transition sur un substrat (par exemple le saphir), d'implanter le chalcogène puis de recuire. Cette méthode se rapproche de la sélénisation classiquement utilisée pour la croissance de dichalcogénures de métaux de transition et présente les mêmes défauts. Il est par exemple difficile de s'assurer de la transformation complète de la couche de Pt en multicouches  $PtSe_2$  (ce matériau présente un mécanisme de blocage de la croissance [46] empêchant la conversion complète du métal en diséléniure). On obtient alors dans le meilleur des cas une couche de  $PtSe_2$  sur une couche de platine, ce qui est problématique pour les applications électroniques.

**Approches étudiées** Nous nous concentrons donc sur les deux approches présentées Figure 79. La première consiste à implanter les deux types de précurseurs directement dans un substrat de saphir, puis à recuire. Les couches obtenues sont alors enterrées dans le saphir, à une profondeur contrôlable en fonction de l'énergie des ions implantés. Elles sont donc difficile d'accès et pour fabriquer un dispositif, il est nécessaire d'effectuer des ouvertures dans la couche d'alumine pour prendre les contacts. En revanche le film de  $PtSe_2$  est passivé par la couche d' $Al_2O_3$  superficielle. Cette couche peut servir de diélectrique entre le  $PtSe_2$  et une grille déposée à sa surface. Le processus de fabrication de dispositifs est schématisé Figure 78.

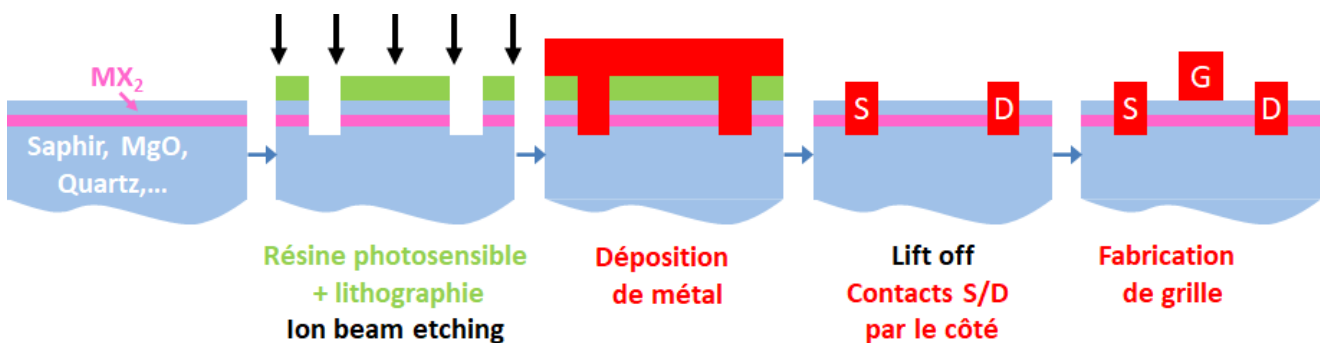


FIGURE 78 – Processus de fabrication d'un dispositif de type transistor à effet de champ pour une couche enterrée de  $PtSe_2$ .

La seconde consiste à déposer une couche d'or sur le substrat de saphir, puis à implanter les deux précurseurs dans cette couche et enfin à recuire. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux en surface de la couche d'or [113], ce qui est pratique d'un point de vue application<sup>3</sup>. Le choix de l'or s'explique par le fait que c'est le seul métal qui ne forme pas de composé stable avec les chalcogènes à haute température. La méthode développée dans [113] utilise le fait que l'or et les métaux de transition forment un alliage. En effet, exposer cet alliage à des vapeurs de chalcogène de solubilité limitée dans l'or restreint la formation de composés de type chalcogénures de métaux de transition à l'interface solide-gaz. Si on utilise un substrat d'or monocristallin (111) on peut alors obtenir la formation de composés binaires en surface épitaxialement alignés au substrat.

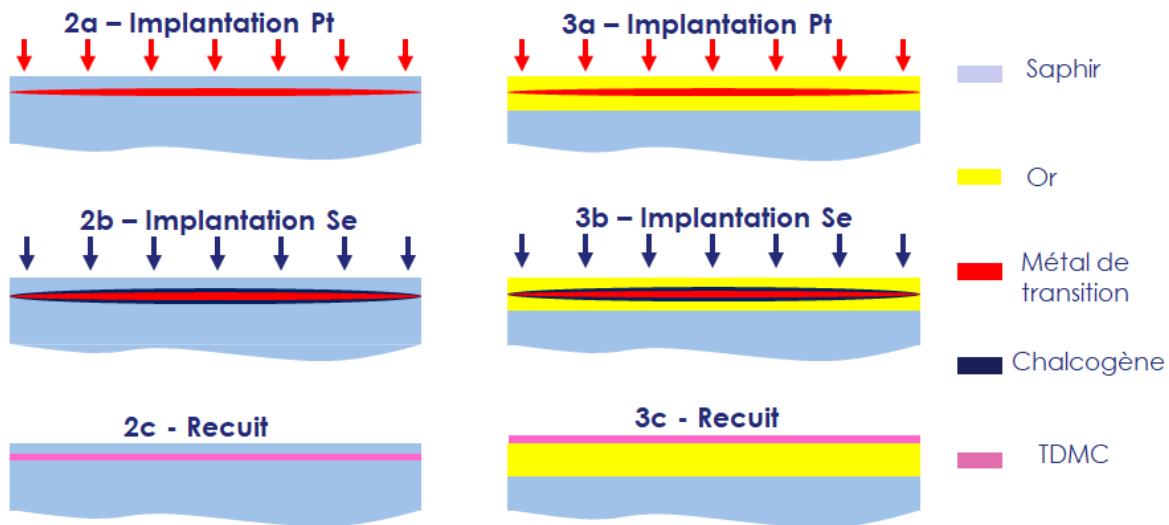


FIGURE 79 – Approches d’implantation ionique utilisées. A gauche l’implantation des ions se fait dans le saphir, et le recuit permet une cristallisation en profondeur. A droite l’implantation a lieu dans une couche d’or, et le recuit permet une cristallisation en surface.

## 5.1 Calculs préliminaires

Il est au préalable nécessaire d’avoir une connaissance précise des paramètres d’implantation ionique, afin de déterminer les conditions expérimentales. Pour ce faire, nous utilisons entre autres le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [114]. Ce logiciel permet d’étudier par le calcul les interactions des ions avec la matière, et notamment de simuler les résultats d’implantation ionique.

**Dans un solide amorphe :** les processus à l’œuvre sont la collision nucléaire à basse énergie et la collision électronique à haute énergie.

- Le premier est élastique et a lieu entre les noyaux, il est d’autant plus important que l’ion est lourd et le pouvoir d’arrêt est proportionnel à la racine carrée de l’énergie incidente.
- Le second inélastique et met en jeu les électrons de la cible et le pouvoir d’arrêt est proportionnel à l’énergie incidente [115].

3. L’utilisation de techniques de report est alors envisageable.



**Dans un solide cristallin :** les processus à l'œuvre sont les mêmes que dans un matériau amorphe si le faisceau d'ions n'est parallèle à aucune direction ou plan de bas indice du réseau. Dans le cas contraire il s'agit d'implantation canalisée, que nous avons évoqué précédemment [115].

Le logiciel SRIM est basé sur une méthode de simulation de type Monte Carlo dans laquelle chaque ion est ralenti dans le matériau cible en subissant une série de collisions binaires indépendantes avec les atomes de ce matériau cible. Entre chaque collision, l'ion se déplace de façon rectiligne en étant soumis à un ralentissement électronique de la part du nuage électronique des atomes du matériau cible. On peut démontrer que la distribution des ions implantés dans un matériau amorphe suit une gaussienne.

**Energie des ions à implanter** Le premier paramètre à déterminer est l'énergie des ions à implanter. Ceci influe notamment sur la profondeur d'implantation des précurseurs dans le substrat, qui suivra une gaussienne de profondeur moyenne  $R_p$  et de largeur à mi-hauteur  $\Delta R_p$ . Ces deux grandeurs dépendent directement des ions, de leur énergie, de l'angle d'implantation et de la cible.

Le choix des ions et des cibles étant fixé (ions Pt et Se ; cibles de saphir et d'or), nous choisissons un angle d'implantation standard de  $7^\circ$  par rapport à la normale du plan C du saphir<sup>4</sup>, excepté pour les implantations canalisées dans le saphir, dont le principe est présenté Figure 80. Il peut en effet être intéressant d'implanter selon les directions privilégiées du réseau cristallin, notamment afin de réduire les interactions avec le substrat et donc les dommages occasionnés. Pour ces dernières nous utiliserons un angle de  $0^\circ$ . SRIM ne permettant pas de simuler la canalisation (les cibles ne sont pas cristallines), le choix des autres paramètres pour ce type d'implantation sera donc basé sur les résultats à  $7^\circ$ .

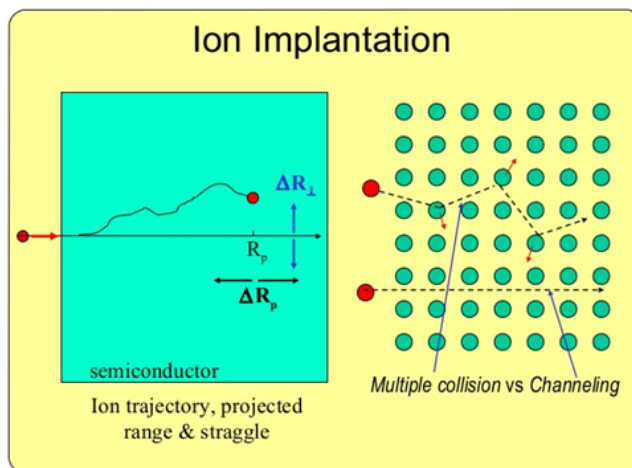


FIGURE 80 – Impact de la canalisation sur l'implantation, à gauche une visualisation de la trajectoire et définition des grandeurs clés, à droite une comparaison de trajectoires avec et sans canalisation. On peut voir qu'une implantation non canalisée provoquera beaucoup plus de collision, modifiant nettement le chemin parcouru par les ions implantés [116].

4. Choisi pour éviter tout effet de canalisation dans le substrat de saphir.

L'énergie des ions à implanter est obtenue directement en simulant les implantations des divers ions dans les substrats cibles. En ce qui concerne la couche mince d'Au, nous avons choisi une valeur de  $R_p$  de 15 nm pour Pt et de 30 nm pour Se de façon à localiser les atomes Se "sous" les atomes Pt. Sachant que le coefficient de diffusion dans l'or du sélénium est plus important que celui du platine, l'idée est que les atomes de Se réagissent, au cours de leur exodiffusion, avec les atomes de Pt. Les profils d'implantation simulés sont présentés Figure 81 pour le saphir et Figure 82 pour l'or.

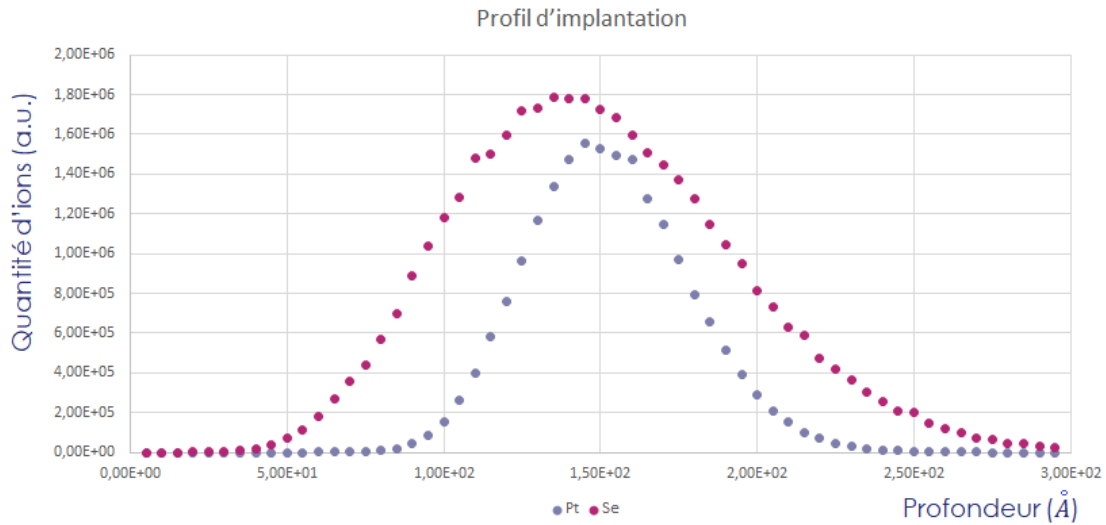


FIGURE 81 – Profils simulés de l'implantation de Pt et Se dans un substrat de saphir.

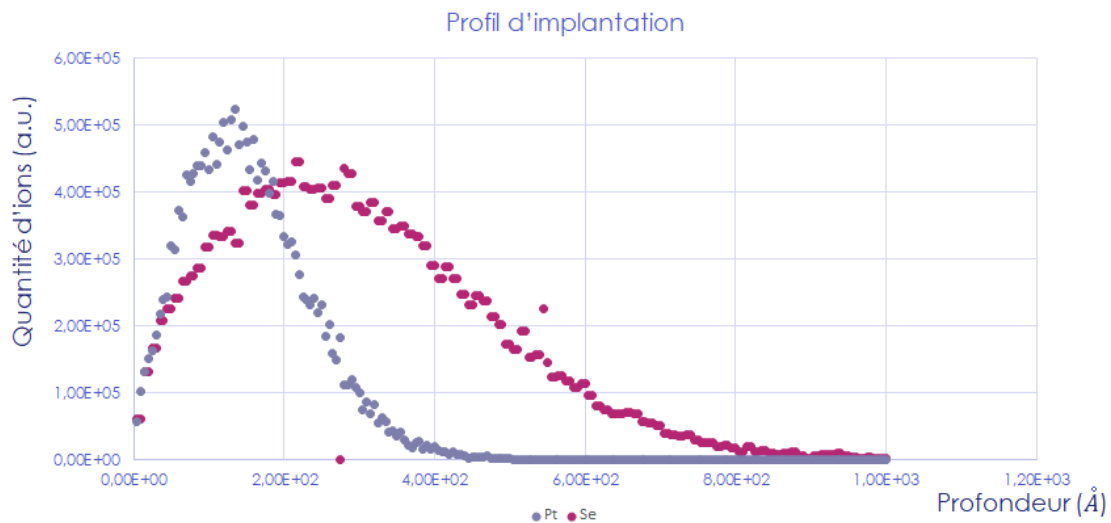


FIGURE 82 – Profils simulés de l'implantation de Pt et Se dans une couche mince d'or déposée sur un substrat de saphir. La couche d'or est suffisamment épaisse (200 nm) pour que l'on ne considère pas le saphir dans les calculs.

La précision donnée par le logiciel étant inconnue, et l'impossibilité de prendre en compte l'orientation cristalline des substrats rend les résultats imprécis. Nous avons comparé les résultats du logiciel avec des résultats de référence dans la littérature [117] pour d'autres ions et cibles. Les résultats obtenus sont très similaires.



**Dégradation lors de l'implantation** Le processus de freinage des ions dans un solide dépend de l'énergie des ions ainsi que de la structure de la cible (amorphe ou cristalline).

Ainsi l'implantation ionique est un procédé qui dégrade les cibles. Ces dommages se traduisent à la fois par des déplacements d'atomes du substrat, ainsi que par une érosion de la surface de la cible (phénomène de pulvérisation). Dans certaines conditions d'implantation ( $R_p = 15 \text{ nm}$  pour l'équivalent de 5 monocouches de  $PtSe_2$  implanté dans l'or), il est en effet possible d'éroder une fraction non négligeable de la cible, voire même d'éroder une partie de la zone implantée. Un exemple est présenté Figure 83 où l'on voit qu'environ 40% de la quantité de platine totale peut-être érodée pendant l'implantation. Ce processus ayant lieu pendant l'implantation, cela a un impact sur la gaussienne de profondeur d'implantation. Il est donc nécessaire d'optimiser les énergies et doses pour éviter de tels cas extrêmes.

Il est cependant important de noter que les résultats obtenus correspondent à des simulations dans un substrat amorphe. Les liaisons atomiques au sein du saphir sont plus fortes qu'au sein de l'alumine amorphe, il est probable que l'érosion obtenue expérimentalement soit bien inférieure à celle simulée.

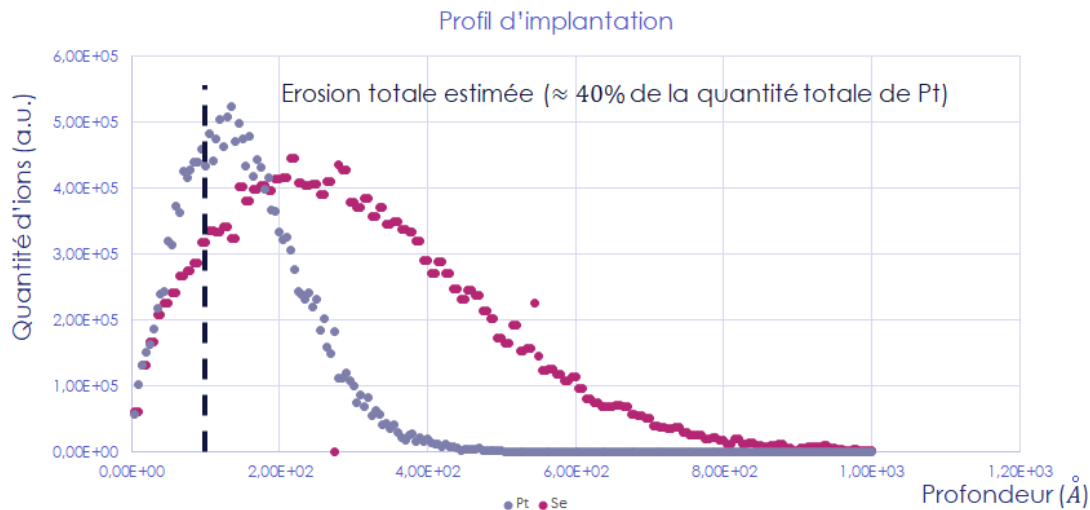


FIGURE 83 – Impact de l'érosion de la cible lors d'une implantation ionique de Pt et de Se dans l'or. On estime que l'érosion totale entraîne une perte d'environ 40% de la quantité totale de Pt.

Le second type concerne les dommages au substrat. Les ions implantés perdent de l'énergie lors de l'interaction avec le substrat, le processus de freinage à l'œuvre dépend de la profondeur. En effet en surface les interactions vont principalement être électroniques, ce qui va diminuer l'énergie des ions implantés et promouvoir les interactions entre les noyaux. Ainsi la répartition des déplacements d'atomes du substrat en fonction de la profondeur va suivre une gaussienne dont les caractéristiques dépendent de l'énergie des ions implantés, du type d'ions et du substrat.

Il est important de noter que les ions décélérés déplacent les atomes de la cible, pouvant dégrader la structure cristalline dans le cas du saphir. SRIM permet d'obtenir une gaussienne des atomes déplacés, paramètre qui pourra être important pour les tests expérimentaux. Un exemple de résultat simulé est présenté Figure 84, où l'on peut voir les concentrations de déplacements et de lacunes en atome du substrat en fonction de la profondeur pour une implantation de platine dans le saphir.

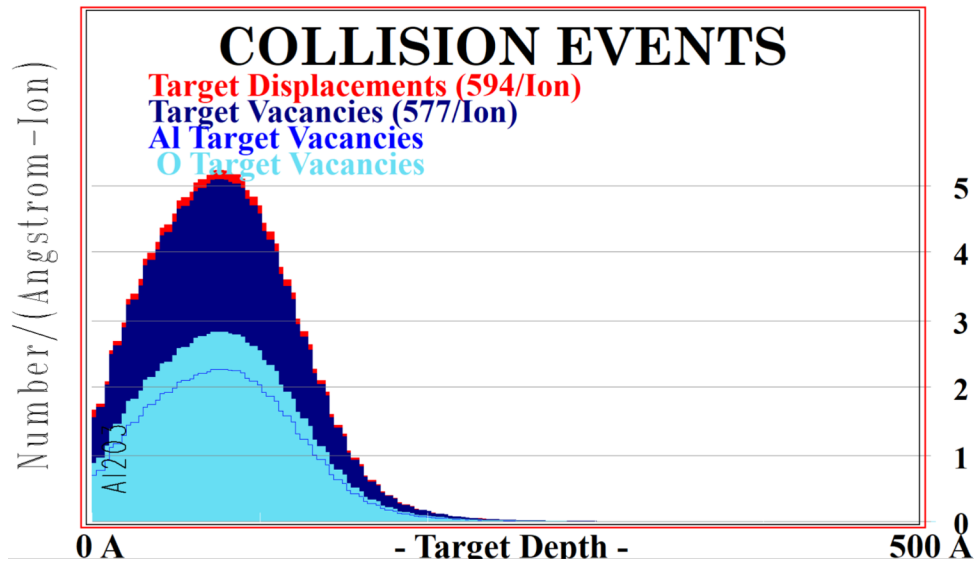


FIGURE 84 – Impact de l’implantation de platine sur le substrat de saphir. On peut voir en rouge les déplacements totaux dans la cible, avec en bleu foncé et clair les lacunes d’Al et d’O respectivement.

**Dose à planter** Nous avons enfin calculé la quantité d’ions à planter. A partir de la structure cristalline du matériau à planter Figure 85, nous calculons la densité d’atomes par unité d’aire pour le nombre de monocouches choisi.

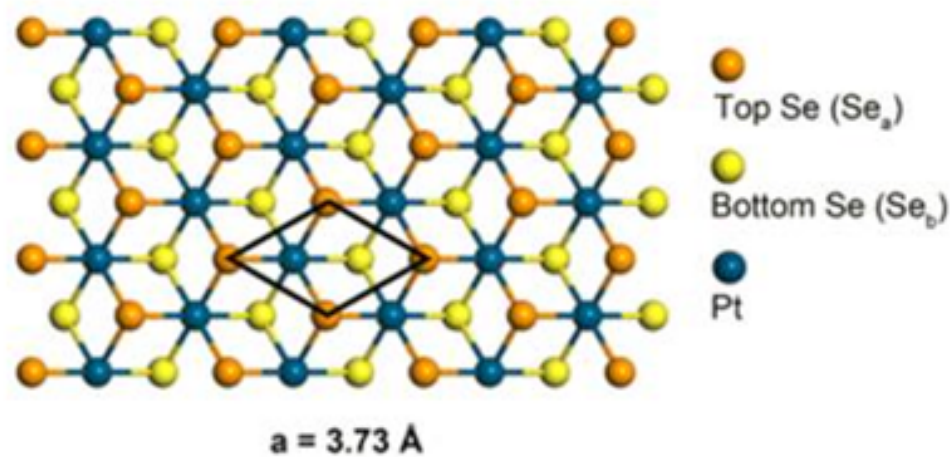


FIGURE 85 – Structure cristalline et maille unitaire du  $PtSe_2$  [118].

Dans le cas du diséléniure de platine on obtient, pour une monocouche  $8.21 \times 10^{14} \text{ atomes/cm}^2$  pour le platine, le double pour le sélénium. Afin de mesurer l’impact de la dose, nous planterons certains échantillons avec une dose correspondant à 2 monocouches ( $1,62 \times 10^{15} \text{ atomes de Pt/cm}^2$ ) et d’autres à 5 monocouches ( $4,15 \times 10^{15} \text{ atomes de Pt/cm}^2$ ), et ce pour une énergie d’implantation de  $36 \text{ keV}$  pour Pt et  $28 \text{ keV}$  pour Se dans un substrat de saphir et  $149 \text{ keV}$  pour Pt et  $150 \text{ keV}$  pour Se dans un substrat d’or.

Les valeurs d'énergie et de dose sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Ion (source)	Pt (saphir)	Se (saphir)	Pt (or)	Se (or)
Quantité ( $\cdot 10^{14}$ ions)	8,3	16,6	8,3	16,6
Rp visé (nm)	15	15	15	30
Energie (keV)	36	28	149	150

TABLE 4 – Energies et doses d'implantation ionique dans des substrats de saphir et d'or.

**SIMS** Afin de vérifier les résultats obtenus par SRIM nous avons mis en place une analyse des échantillons par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) afin d'obtenir le profil en profondeur des précurseurs suite à l'implantation et avant recuit.

Cette méthode consiste à éroder l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires, et à analyser les ions secondaires éjectés par spectrométrie de masse. La méthode est présentée Figure 86.

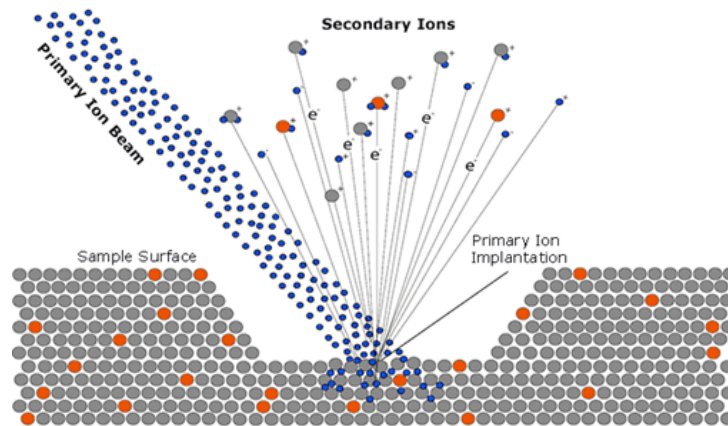


FIGURE 86 – Principe de mesure par SIMS [119].

## 5.2 Substrat saphir

Nous avons dans un premier temps étudié la croissance par implantation dans le saphir.

### 5.2.1 Profil d'implantation

Nous avons fait réaliser ces implantations ioniques par la PME IBS (Ion Beam Services) localisée à Peynier (Bouches du Rhône) en France. Ces implantations ont été réalisées sous un angle standard de  $7^\circ$  mais aussi en mode canalisé selon la direction perpendiculaire à nos substrats de saphir (0001). Afin de vérifier les profils d'implantation et de quantifier l'impact de la canalisation, nous avons effectué des analyses SIMS, méthode présentée précédemment. Les Figures 87 et 89 présentent respectivement les profils du platine et de sélénium dans le saphir avec ou sans canalisation.

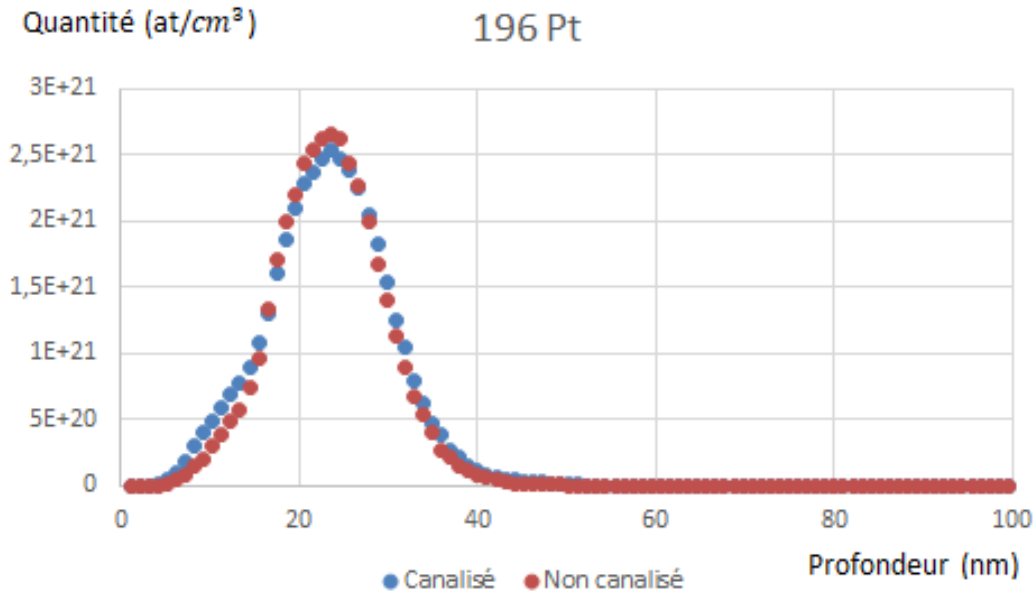
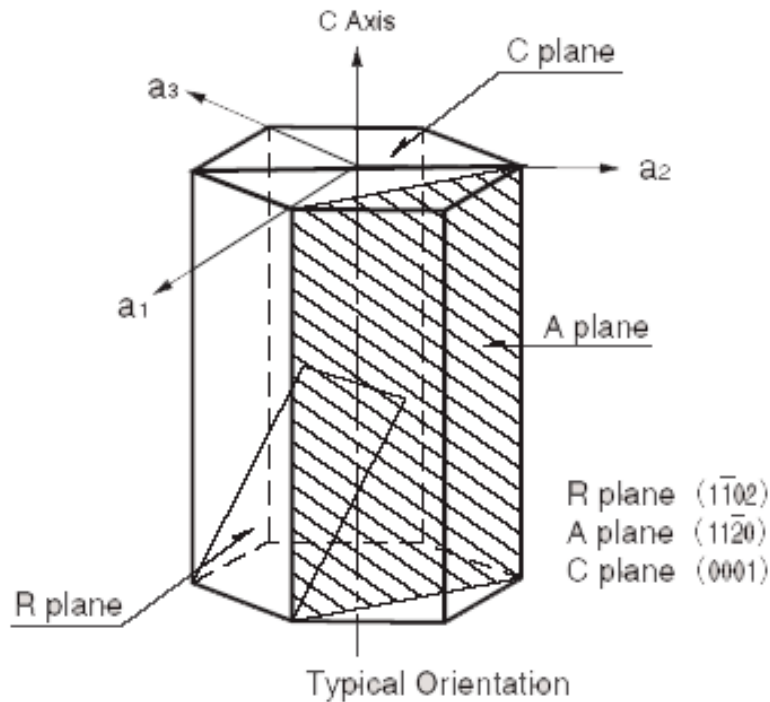


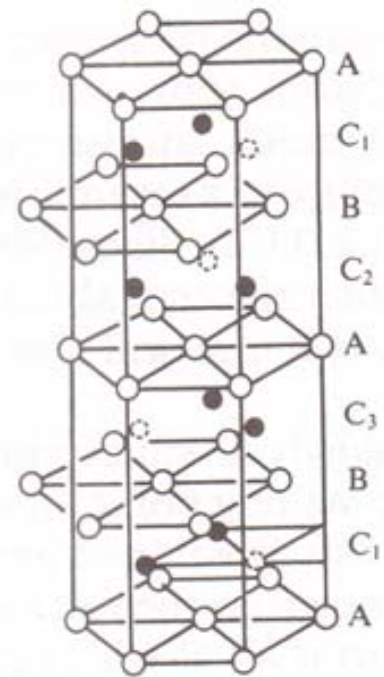
FIGURE 87 – Profil SIMS du platine dans le saphir après implantation ionique, impact de la canalisation.

Dans le cas du platine, on voit dans un premier temps que l'on obtient un profil en gaussienne similaire à celui attendu Figure 81, mais avec un  $R_p$  d'environ 25 nm au lieu des 15 nm souhaités. On observe une différence sensible entre les simulations SRIM et les mesures SIMS. En revanche, il n'y a plus de platine au-delà d'une profondeur de 40 nm.

On voit dans un second temps que la canalisation n'a pas d'impact sur le profil de Pt, les deux étant très similaires. On peut voir Figure 88 la structure cristalline du saphir, avec une représentation en Figure 88(a) des plans d'intérêt du saphir (les implantations canalisées se font perpendiculairement au plan C). La Figure 88(b) donne une représentation plus précise des sites occupés par les atomes d'O et d'Al et on observe que le plan C du saphir 0001 ne présente pas de canaux particulièrement notables, ce qui peut expliquer le peu d'impact de la canalisation pour des atomes lourds comme le platine.



(a) Représentation des plans d'intérêt du saphir [120].



(b) Les cercles vides représentent les atomes d'oxygène, les cercles remplis les atomes d'aluminium, les cercles en pointillés les sites octaédriques vancants [121].

FIGURE 88 – Structure cristalline du saphir  $\alpha$ .

Dans le cas du sélénium le  $R_p$  mesuré par SIMS (20 nm) est aussi plus élevé que le  $R_p$  simulé avec SRIM (15 nm), comme on peut l'observer Figure 89.

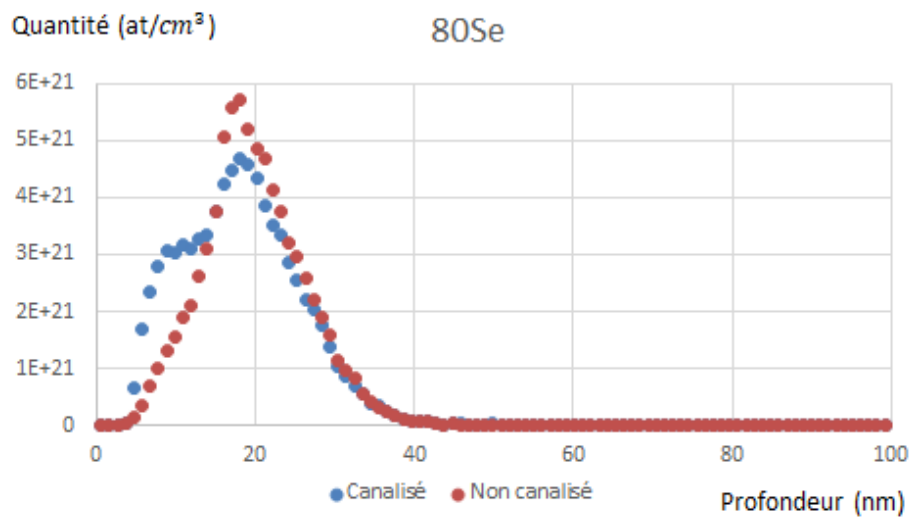


FIGURE 89 – Profil SIMS du sélénium dans le saphir après implantation ionique, impact de la canalisation.

On observe de plus que certains ions sont arrêtés plus tôt dans l'implantation canalisée, modifiant la répartition de la concentration des précurseurs. Cette évolution est surprenante, nous attendions une réduction du taux d'interaction avec le saphir et donc une profondeur plus importante d'implantation. Nous n'avons à ce jour pas d'explications quant à cette analyse SIMS, qu'il faudrait probablement confirmer.

Le substrat de saphir est monocristallin et nous avons vu précédemment que le procédé d'implantation occasionne des dommages, et pouvant aller jusqu'à une amorphisation de la surface du saphir. Il est donc probable que la cristallisation du  $PtSe_2$  lors du recuit ait lieu à l'interface entre les phases amorphe et cristalline. Afin de quantifier l'effet de cette interface nous utiliserons deux procédés en plus de l'implantation basique :

- la première est l'implantation canalisée, abordée plus tôt et minimisant les dommages lors du bombardement et donc l'amorphisation,
- la seconde est l'implantation dans une couche d'alumine prédéposée sur le saphir (voir Figure 90) et permettant une interface entre les phases amorphe et cristalline la plus nette possible.

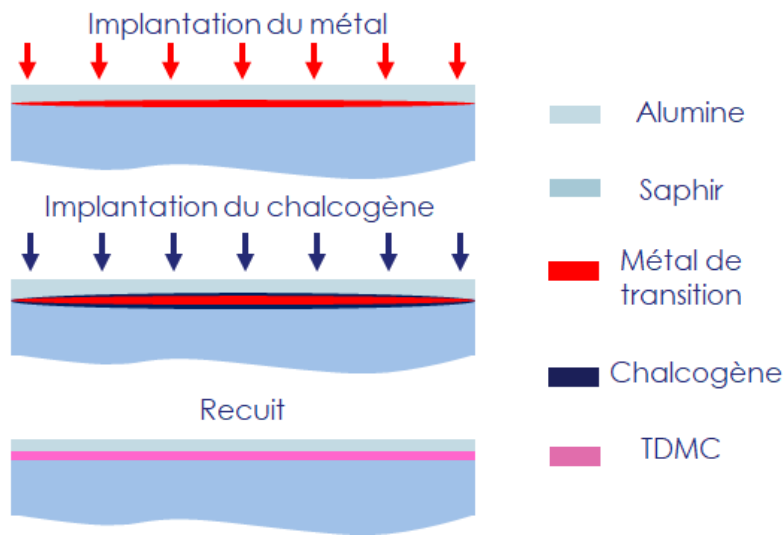


FIGURE 90 – **Implantation dans un substrat recouvert d'une couche d'alumine déposée.**

Dans ce dernier cas nous testons la possibilité d'une croissance épitaxiale des cristaux de  $PtSe_2$  à l'interface. Nous testons pour ce faire deux types d'alumine (dépôt par Atomic Layer Deposition ou pluvérisation cathodique) et deux épaisseurs (25 nm et 40 nm). 25 nm correspondent approximativement à l'épaisseur de saphir amorphisée après implantation, 40 nm une profondeur supérieure. Cette dernière condition permet d'observer la migration des précurseurs lors du recuit tout en assurant une interface plus nette (certains ions atteignent des profondeurs supérieures à 25 nm lors de l'implantation mais très peu d'ions atteignent une profondeur de 40 nm).

### 5.2.2 Optimisation de la recette

Suite à l'implantation des atomes dans les substrats de saphir, nous étudions les conditions de recuit nécessaires à l'obtention des couches de diséniure de platine. Nous travaillons dans un premier temps sur les échantillons implantés avec l'équivalent de 5 couches en mode non canalisé

dans du saphir monocristallin. Une dose implantée importante permet une meilleure détection du  $PtSe_2$  et donc une optimisation plus aisée. Les recuits sont réalisés dans un four ultravide et la caractérisation des couches est effectuée par spectroscopie Raman.

Nous avons réalisé un plan d'expérience en faisant varier les trois paramètres principaux du recuit, c'est-à-dire la température, la vitesse de montée et la durée. Nous avons fait varier la température entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , la vitesse de montée entre  $3\text{ }^\circ\text{C}/mn$  et  $45\text{ }^\circ\text{C}/mn$  et la durée entre  $1\text{ h}$  et  $10\text{ h}$ . Les spectres Raman des résultats de l'étude en température sont présentés Figure 91, et l'on observe que ce paramètre a un fort impact. En dessous de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  nous n'observons pas le signal caractéristique du  $PtSe_2$ , et il disparaît au dessus de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

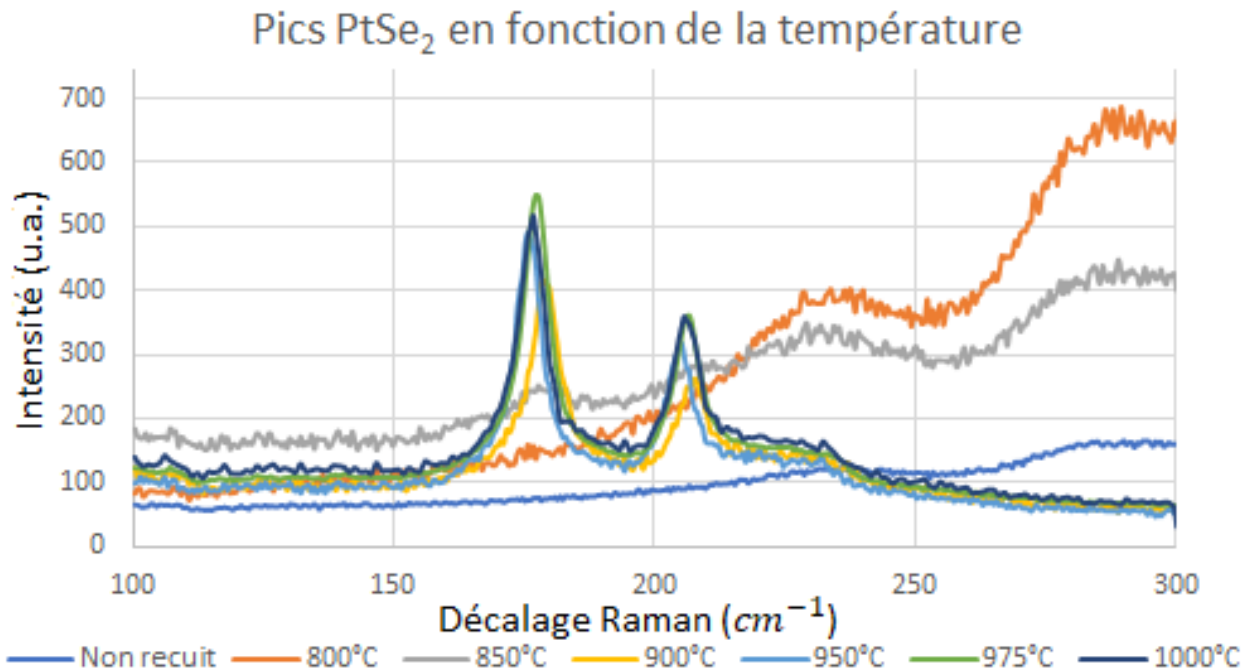


FIGURE 91 – Comparaison des spectres typiques des échantillons du premier plan d'expérience, en se focalisant ici sur le paramètre ayant le plus fort impact, la température de recuit après implantation ionique. Les spectres sont acquis à  $\lambda = 532\text{ nm}$  dans tout le reste de ce travail.

Des études similaires ont été conduites pour les deux autres paramètres, cependant les différences ne sont pas aussi marquées. Nous avons donc maximisé la qualité du signal et l'uniformité de l'intensité des pics sur plusieurs zones de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de côté. Les conditions optimales obtenues correspondent à un recuit à  $975\text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $1\text{ h}$  à une montée de  $45\text{ }^\circ\text{C}/mn$ .

On peut voir Figure 92 la superposition de pics Raman d'une cartographie sur une zone de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de côté pour un échantillon recuit dans les conditions optimales. On observe bien la présence des trois pics Raman  $E_g$ ,  $A_{1g}$  et  $LO$  définis. La largeur du pic  $E_g$  est de  $8\text{ cm}^{-1}$  indiquant une bonne qualité cristalline. D'un point de vue de l'homogénéité, on observe une variation maximale d'environ 10% à la fois pour l'amplitude et la largeur à mi-hauteur sur une zone de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de côté (pour 400 points) et à l'échelle de l'échantillon ( $5\text{ mm}$  de côté).



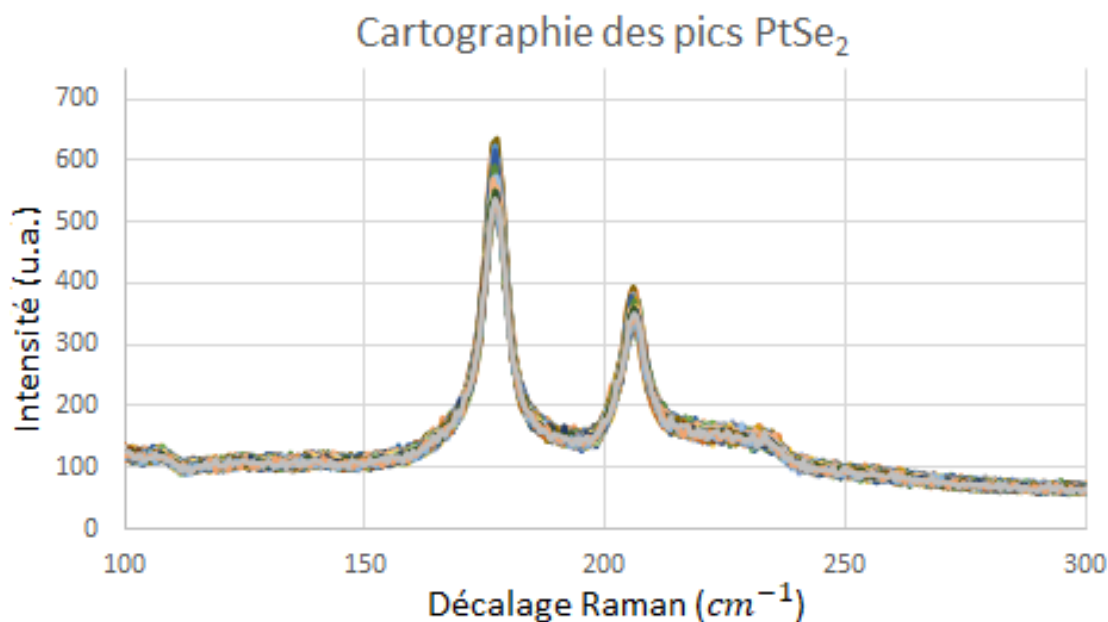


FIGURE 92 – **Pics Raman du  $PtSe_2$ , chaque courbe correspondant à un point d'un cadrillage de  $50 \mu m$  de côté.**

Nous avons ainsi réalisé la croissance de  $PtSe_2$  de bonne qualité cristalline de façon homogène sur un échantillon de  $5 mm$  de côté.

On peut voir Figure 93 une image optique d'un échantillon recuit à  $875 \text{ }^\circ C$  pendant  $1 h$ . Différentes zones sont facilement identifiables en fonction de la couleur d'un gris plus ou moins intense. On voit au Raman que les zones claires présentent des pics caractéristiques de  $PtSe_2$  bien plus intenses. Il est ainsi intéressant de constater que l'on peut observer optiquement l'homogénéité de la qualité cristalline du  $PtSe_2$ .



FIGURE 93 – **Image optique d'un échantillon recuit à  $875 \text{ }^\circ C$  pendant  $1 h$ . On observe des zones plus claires, qui présentent des pics Raman plus intenses que les zones sombres.**

On peut voir Figure 94 une image optique d'un échantillon recuit à  $975 \text{ }^\circ C$  pendant  $1 h$ . La surface est très homogène, on n'observe pas de zones plus claires et le spectre Raman suit cette homogénéité.

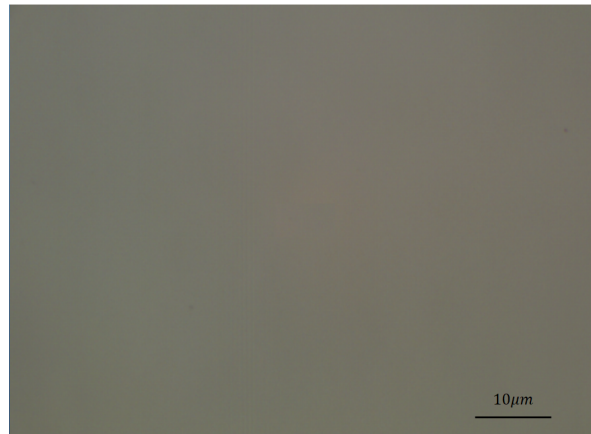


FIGURE 94 – Image optique d'un échantillon recuit à 975 °C pendant 1 h. La surface est homogène, que ce soit sous un microscope optique ou au spectromètre Raman.

Afin d'avoir une meilleure vision de la cristallinité des couches ainsi que de leur position par rapport à l'interface, nous avons effectué une analyse TEM (pour Transmission Electron Microscopy) sur une coupe FIB (pour Focused Ion Beam) d'un échantillon recuit à 975 °C pendant 1 h. Une image obtenue est présentée Figure 95 et on observe la présence de diséléniure de platine cristallisé. Nous n'obtenons pas de couche continue, plutôt des cristallites orientées aléatoirement, et le nombre de couches de chaque cristallite varie fortement, par exemple entre 2 et 7 monocouches.

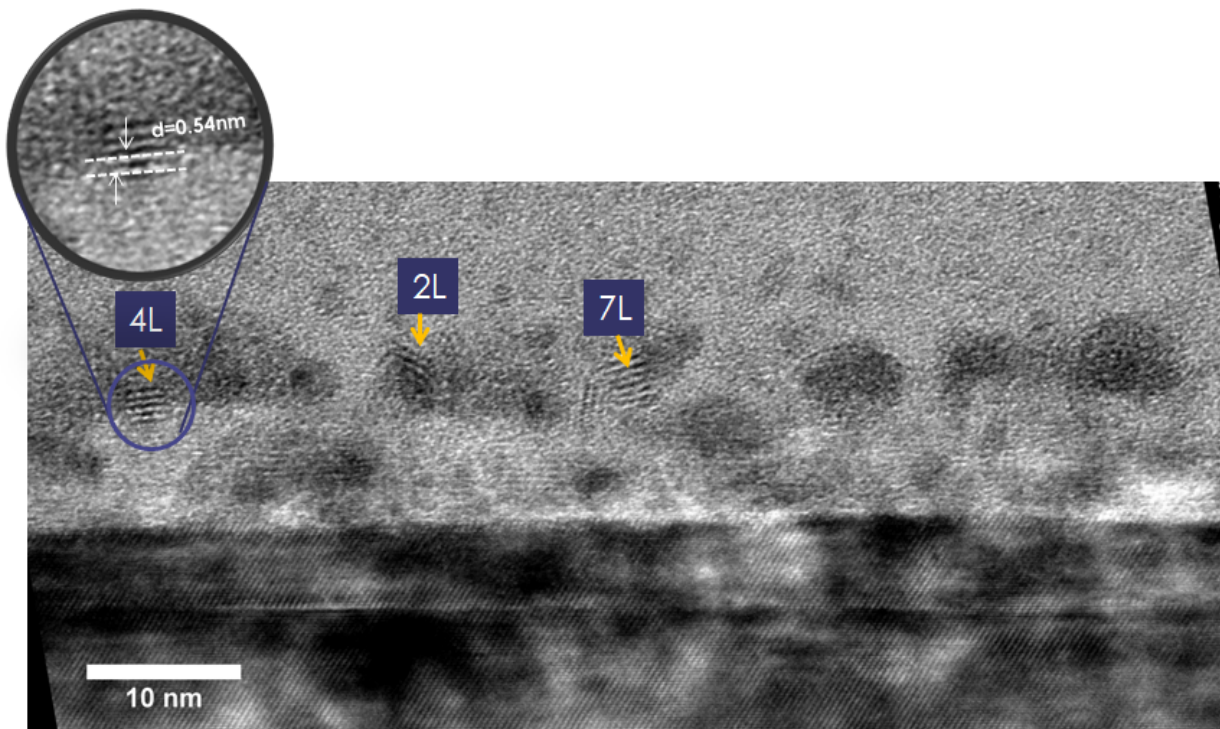


FIGURE 95 – Image TEM d'une coupe FIB d'un échantillon recuit à 975 °C pendant 1 h. On peut voir des cristallites orientées aléatoirement, et le nombre de couches dans chaque cristallite varie fortement, ici entre 2 et 7 monocouches.

Les cristallites sont localisées relativement loin de l'interface entre le saphir et la zone endommagée par l'implantation, il est clair que la nucléation a lieu aléatoirement dans la zone où la concentration de précurseurs est importante. La qualité des couches obtenue est ainsi très limitée, et plus de travaux sont à prévoir afin de l'améliorer.

### 5.2.3 Etude ultérieures

Nous avons jusque-là travaillé sur des échantillons implantés avec une dose correspondant à 5 couches de  $PtSe_2$ . Les résultats obtenus ont été appliqués aux échantillons à dose plus faible (2 couches) sans toutefois réussir à obtenir des pics Raman notables. Nous interprétons cette absence de signal par une diffusion du sélénium en dehors de l'échantillon lors du recuit, empêchant la formation du diséléniure de platine par manque de chalcogène. Cette diffusion peut être observée dans les échantillons à dose importante (5 couches) via l'analyse en coupe FIB et TEM présentée Figure 95 [A discuter]. Il est ainsi clair que les précurseurs diffusent lors du recuit, et le sélénium "sort" du saphir.

Nous avons également appliqué ces test sur les différents échantillons avec une couche d'alumine (25 nm ALD, 40 nm ALD et 40 nm évaporée) et sur les échantillons implantés en canalisé. Aucune différence notable n'a été observée sur les spectres Raman. La différence de qualité de l'interface entre zone implantée et saphir n'a pas eu d'impact apparent sur le mode de croissance. La canalisation non plus, ce que nous laissait déjà penser les analyses SIMS exposées plus tôt.

### 5.2.4 Perspectives

**Implantation en température** Lors de l'implantation, le substrat est endommagé par le transfert d'énergie entre les espèces implantées et la cible. Ceci amorphise le saphir, modifie ses propriétés et provoque un échauffement local. Ce dernier peut avoir des conséquences délétères en créant un recuit local difficilement contrôlable, pouvant engendrer l'apparition de cristallites de diséléniure de platine pendant l'implantation. Ceci a été observé pour la synthèse de  $MoS_2$  par implantation ionique (référence en cours de publication). De tels précurseurs peuvent perturber la croissance de la couche, et éventuellement expliquer les cristallites sans orientation privilégiée que nous observons.

Une piste pour résoudre cette problématique est de réaliser l'implantation à haute température afin de réduire le niveau de défauts pendant le processus, ainsi que de provoquer une activation partielle, réduisant le budget thermique nécessaire lors du recuit [122]. Il a ainsi été démontré qu'une implantation à haute température a permis de réduire drastiquement l'épaisseur de la zone amorphisée, pratiquement divisée par 3 entre des implantations à 20 °C et à 500 °C pour de l'arsenic implanté dans du silicium. Le profil d'implantation varie également avec la température, avec une queue plus profonde quand la température augmente. Il a même été démontré Figure 96 qu'il est possible de supprimer la zone amorphisée à basse énergie (1 keV).

A contrario, on peut aussi noter qu'une implantation à basse température (substrat maintenu à l'azote liquide) pourrait permettre d'empêcher la cristallisation parasite pendant l'implantation ionique, de sorte que le  $PtSe_2$  pourrait plus facilement cristalliser à l'interface entre le saphir amorphisé et le substrat sous-jacent.

Ces résultats sont encourageants pour notre étude et permettent d'envisager une amélioration de la qualité des couches obtenues.

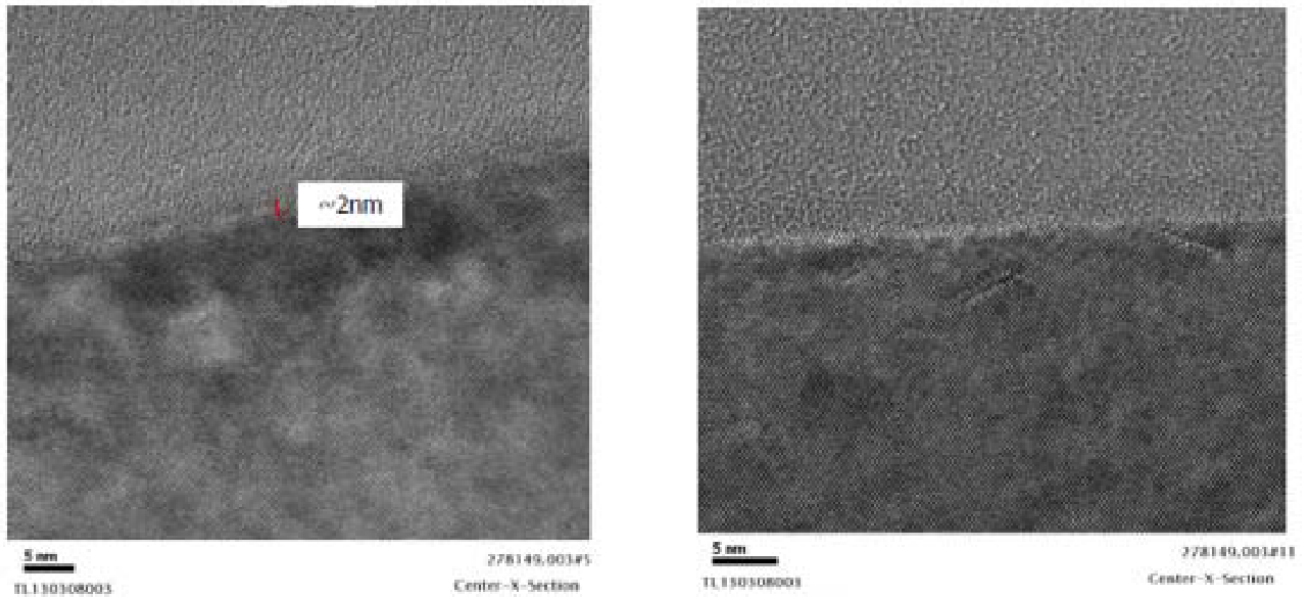


FIGURE 96 – Image TEM en coupe après implantation de  $2 * 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> d'AsH<sub>3</sub> à 1 keV dans un substrat de silicium à température ambiante à gauche et à 500 °C à droite. On observe une suppression de la zone amorphisée en implantant à 500 °C.

**Recuit sous atmosphère de sélénium** Lors du recuit, le sélénium diffuse et migre en dehors du substrat. Cette perte de précurseur peut expliquer que nous observons une quantité de PtSe<sub>2</sub> inférieure à celle attendue. Afin de limiter ce phénomène, nous pourrions recuire les échantillons sous une atmosphère de sélénium ou implanter une dose plus importante de chalcogène, ce qui permettrait de confirmer ou d'infirmer notre hypothèse d'absence de formation de diséléniure dans le cas des doses faibles et de comparer ces deux approches. Il est de plus probable que les couches aient une meilleure qualité cristalline.

### 5.3 Substrat or

Nous avons dans un second temps étudié la croissance de PtSe<sub>2</sub> après implantation ionique dans l'or. Nous avons là aussi voulu comparer les profils implantés réels avec les simulations via des analyses SIMS. Les résultats obtenus pour le sélénium sont très proches des profils simulés, comme on peut le voir Figure 97.

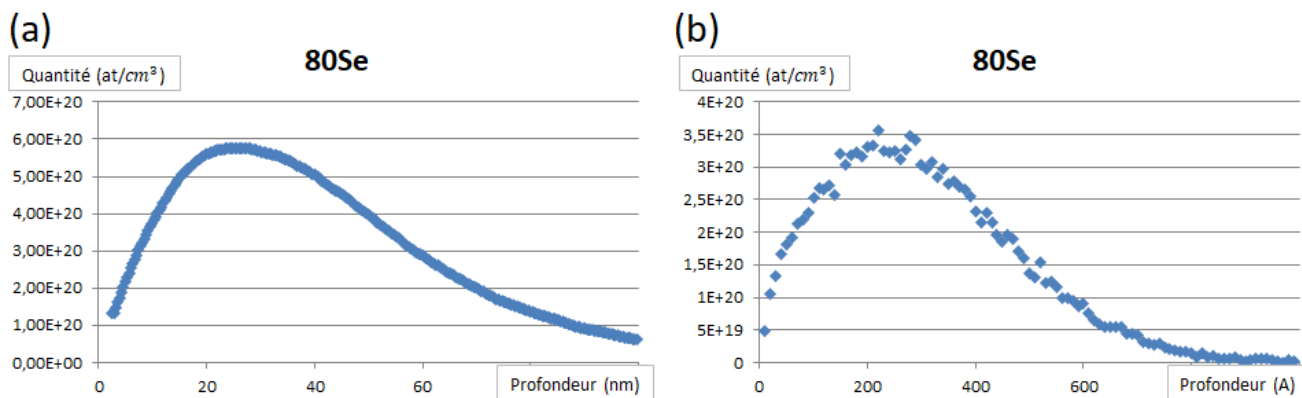


FIGURE 97 – Profil d’implantation du sélénium dans l’or, résultats SIMS en (a), simulé en (b).

En revanche il n’a pas été possible d’obtenir des résultats exploitables pour le platine implanté dans l’or, l’équipe n’ayant pas pu obtenir de signal Raman significatif après différents recuits entre 400 °C et 1000 °C. Ceci est probablement dû à la solubilité du platine dans l’or (un diagramme de phase Au-Pt est présenté Figure 98), qui a entraîné une plus grande répartition des précurseurs que nous le pensions. Notons que selon [113] ceci ne devrait pas être un obstacle majeur à la croissance de diséléniure de platine.

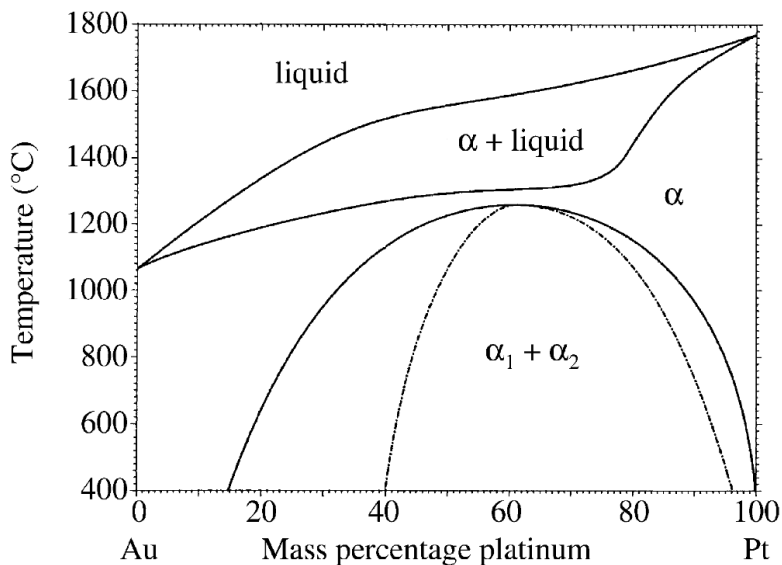


FIGURE 98 – Diagramme de phase or-platine [123].

Nous avons appliqué pour les substrats or un plan d’expérience similaire à celui utilisé pour le saphir. Les résultats obtenus ne sont pas concluants, la température de croissance nécessaire à l’obtention de diséléniure de platine est supérieure à la température de démouillage de l’or dans nos conditions. Ainsi nous ne pouvons dans ces conditions pas réaliser de croissance de  $PtSe_2$  en l’état actuel.



## 6 Chapitre 5 : Epitaxie par jets moléculaires

La seconde méthode de synthèse de diséléniure de platine étudiée dans ce travail se base sur l'épitaxie par jets moléculaires. Le principe est le suivant : dans une enceinte sous ultra-vide ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  mbar), on oriente des flux d'atomes, molécules ou ions contrôlés finement vers un substrat préalablement choisi. L'objectif est de faire réagir les précurseurs afin de faire croître (généralement de façon épitaxiale) le matériau souhaité à la surface du substrat. Cette technique présente l'avantage d'être très précise et dans un environnement sans pollutions.

### 6.1 Réacteur MBE

Nous travaillons sur un réacteur d'épitaxie acceptant des substrats de 2" fabriqué par MBE Komponenten et illustré Figure 99.

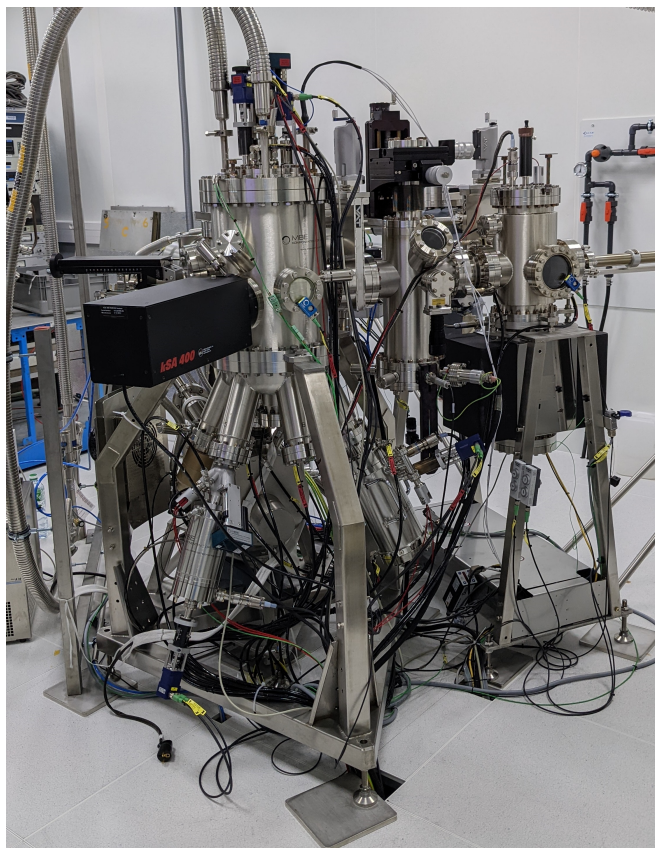


FIGURE 99 – Photographie du système MBE utilisé dans cette étude.

#### 6.1.1 Généralités

La MBE est une technique de synthèse de couches minces sur un substrat permettant de contrôler avec finesse le flux des précurseurs sur ce dernier. Cette technique est particulièrement adaptée à l'obtention de couches monocristallines sur un substrat monocristallin. On parle d'homoépitaxie lorsque la couche épitaxiée comprend les mêmes espèces chimiques que le substrat et d'hétéroépitaxie lorsqu'elles diffèrent. Le schéma du réacteur que nous utilisons est présenté Figure 100, avec ses différents accessoires.

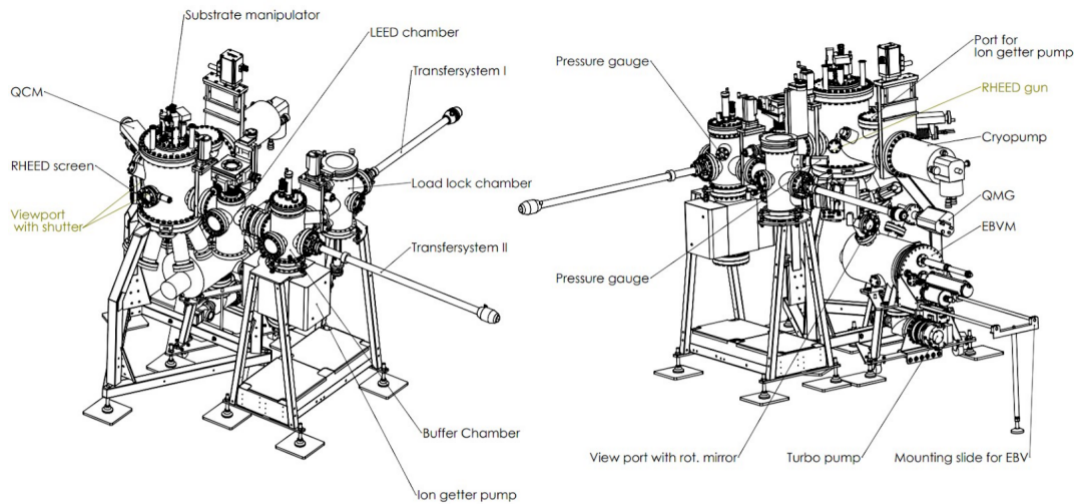


FIGURE 100 – Schéma présentant le système MBE utilisé dans cette étude.

La MBE se démarque des autres techniques de croissance en ceci qu'elle est réalisée sous ultra-vide ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  mbar) à l'aide de plusieurs systèmes de pompage (pour notre système, pompe primaire, pompe turbo dans le sas et la chambre des sources métalliques, pompe ionique dans la chambre de préparation et pompe cryogénique dans la chambre de croissance). Les sources des espèces chimiques utilisées sont un évaporateur par canon à électrons (source de platine) et une source équipée d'une vanne et d'un craqueur (source de sélénium). Les flux de précurseurs sont alors obtenus en portant un échantillon de matériau de haute pureté à une température permettant d'obtenir le flux requis. Dans les conditions d'ultra-vide, aucune réaction chimique ou collision parasite ne se produit entre l'évaporation des espèces et leur contact avec le substrat. Combiné à la qualité des sources utilisées, cet environnement permet d'obtenir des couches minces de très grandes puretés [79] [62]. La Figure 101 présente un schéma générique descriptif de l'intérieur d'une chambre MBE.

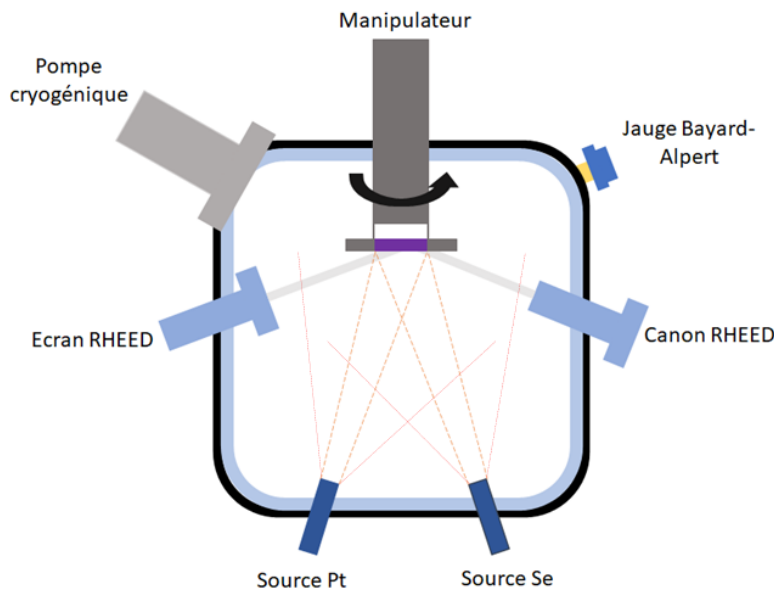


FIGURE 101 – Schéma descriptif de l'intérieur d'une chambre MBE.



Le bâti contient plusieurs chambres :

- un SAS (de la pression atmosphérique à quelques  $10^{-9}$  mbar, pompé à l'aide d'une pompe turbo) qui permet le chargement des échantillons, leur mise sous vide et un premier dégazage à  $140$  °C.
- une chambre de préparation (quelques  $10^{-10}$  mbar, pompée à l'aide d'une pompe ionique) qui permet un dégazage à haute température (entre  $500$  °C et  $900$  °C selon le substrat) et l'analyse LEED.
- la chambre de croissance (quelques  $10^{-11}$  mbar, pompée à l'aide d'une pompe cryogénique) qui constitue le coeur du système MBE et qui permet le dépôt des matériaux ainsi que l'analyse RHEED. La mesure du flux de précurseurs s'effectue par l'intermédiaire d'une balance à quartz amovible pouvant se positionner sous le substrat.
- la chambre EBVM<sup>5</sup> (quelques  $10^{-10}$  mbar, pompée à l'aide d'une pompe turbo) qui comprend le creuset métallique et le canon à électron.

Dans la chambre MBE, on peut voir Figure 101 les différentes sources orientées vers le substrat cible, le canon et l'écran RHEED, la pompe cryogénique et la rotation du substrat, ce qui permet d'homogénéiser le flux moyen sur le substrat. Un panneau refroidi à l'azote liquide ( $77$  K) permet de condenser les espèces contaminantes ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) et ainsi abaisser la pression dans la chambre.

L'échantillon est chauffé pendant la croissance afin d'activer thermiquement la mobilité des espèces en surface (adatoms). À noter que les systèmes de chauffage sont de nature radiative (système optimal de chauffage dans un vide poussé) avec un filament de graphite chauffé par effet Joule. Les températures maximales atteintes sont de l'ordre de  $1100$  °C, le porte-échantillon est en molybdène (molybloc) pour une bonne tenue thermique. La mesure de la température s'effectue par un thermocouple proche de l'échantillon (environ  $2$  mm), en face arrière. La température mesurée comprend donc une certaine incertitude, qui peut être palliée en utilisant un pyromètre infrarouge. Il est néanmoins nécessaire de noter qu'une telle mesure peut-être difficile à cause de la variation de l'émissivité du substrat au cours de la croissance [79] [62].

### 6.1.2 Sources métalliques

Les sources métalliques utilisées dans cette étude sont chauffées localement par un canon à électrons dont la puissance est contrôlée. Quatre métaux sont disponibles dans le bâti MBE : tungstène, molybdène, platine et palladium, deux emplacements vides pourraient permettre d'accueillir en tout six métaux. On peut voir Figure 102 une photographie de cette source.

Le canon électronique chauffe le matériau dans la zone centrale. Le courant du faisceau d'énergie  $10$  keV est adapté pour obtenir le flux choisi. Le matériau est généralement disposé dans un creuset lui-même placé dans une cavité en cuivre refroidie à l'eau. Mo, W et Pd sont disposées dans un creuset en tungstène pour une utilisation plus facile, ce n'est pas le cas de Pt. Ce dernier étant en effet très corrosif à l'état liquide, de précédents tests nous ont démontré la possibilité de réaction entre le platine liquide et le tungstène du creuset (formation d'un alliage), ce qui altère la source de façon notable (réduction du flux au cours du temps). Le flux de métal peut être stoppé par un cache disposé au dessus de la source (voir Figure 102)<sup>6</sup>.

---

5. Pour E-Beam Evaporation MBE system.

6. Remarque : il ne faut pas utiliser la vanne en tant que cache.

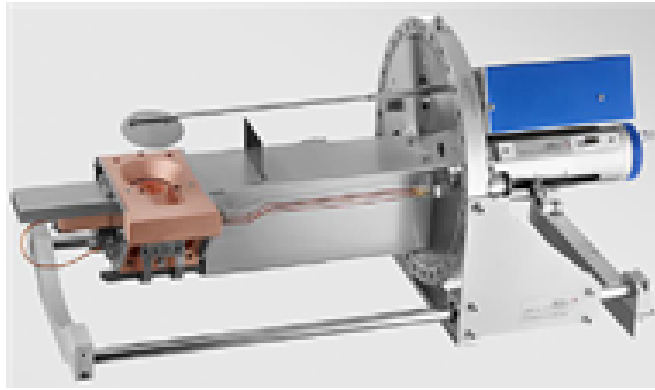


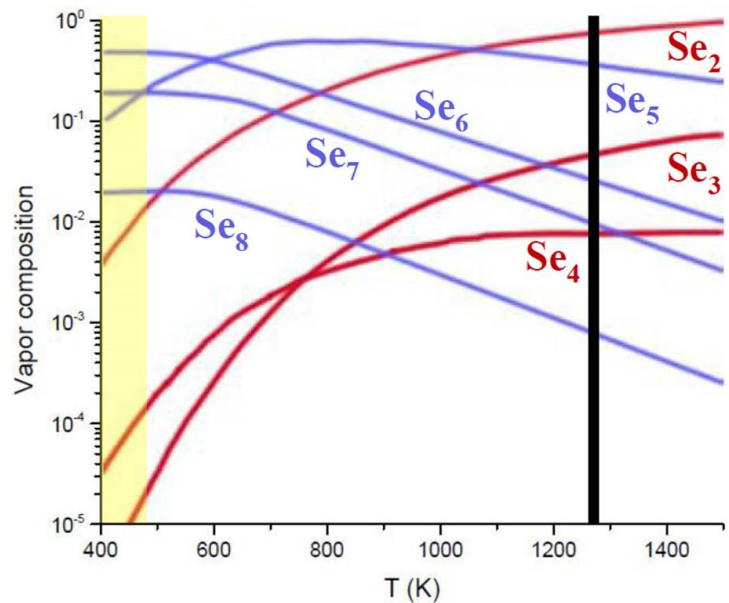
FIGURE 102 – Source d'évaporation par canon électronique. Un déplacement linéaire permet de positionner en face du canon à électron 6 matériaux différents. Les matériaux peuvent être disposés directement dans la cavité en cuivre refroidie à l'eau (cas du Pt) ou bien être placés dans un creuset.

### 6.1.3 Source de sélénium

La source de sélénium utilisée dans cette étude est une source équipée d'un réservoir, d'une vanne et d'un craqueur ; elle est présentée Figure 103. Une quantité importante de sélénium pur (900 g à 7 N) est disposée dans le réservoir et est maintenue à 300 °C, tandis que le flux est contrôlé par une vanne dont le pourcentage d'ouverture est asservi.



(a) Source de Se équipée d'un réservoir, d'une vanne et d'un craqueur.



(b) Composition des vapeurs de sélénium en fonction de la température du craqueur [124].

FIGURE 103 – Source de sélénium.

Le craqueur peut être chauffé jusqu'à 1100 °C afin de sélectionner les molécules de sélénium envoyées sur le substrat. On peut en effet voir Figure 103(b) que la composition des vapeurs de Se dépend de la température. Ainsi vers 1000 °C par exemple, on obtient majoritairement du  $Se_2$ , et à 600 °C du  $Se_5$  et du  $Se_6$ .

Dans cette étude le craqueur est maintenu à 600 °C car nous observons à des températures inférieures une baisse trop lente du flux de Se lors de la fermeture de la vanne : vers 300 °C le flux de sélénium devient inférieur à 0,0010 Å/s en plusieurs minutes, en quelques secondes vers 600 °C.

#### 6.1.4 Caractérisations *in-situ*

Un avantage majeur de la MBE est la possibilité de suivre *in situ* ou *operando* la croissance des couches épitaxiées par des méthodes de caractérisation de surface. En plus de pouvoir contrôler avec finesse la croissance de couches minces, on peut observer le processus pendant la croissance.

Comme nous l'avons vu Figure 101, notre bâti d'épitaxie présente un système RHEED et un système LEED qui permettent d'étudier les couches obtenues. Ces techniques sont décrites dans les paragraphes 3.2 (i) et (ii).

- Le LEED est placé dans la chambre de préparation, il est donc possible d'observer l'échantillon avant ou après une croissance.

- Le RHEED est placé dans la chambre de croissance, il permet donc d'observer en temps réel l'évolution des couches déposées, mais aussi de vérifier l'état de surface du substrat puis la qualité cristalline des couches au cours de la croissance.

## 6.2 Synthèse sur saphir

Le premier type de substrat utilisé dans notre étude est le saphir, un substrat monocristallin d'oxyde d'aluminium et présentant la phase  $\alpha - Al_2O_3$ . Ce matériau de structure hexagonale (trigonale) est un excellent isolant électrique (gap électrique entre 8 et 10 eV selon les sources [125] [126]) et un assez bon conducteur thermique (35 – 40  $W.M^{-1}.K^{-1}$  à température ambiante [127]). Grâce au développement des LEDs, ce type de substrats est disponible en grande surface (jusqu'à 300 mm) à bas coût.

### 6.2.1 Choix de l'orientation

Le choix de l'orientation du substrat utilisé est critique pour la croissance épitaxiale. Au vu de la structure du diséléniure de platine, nous avons donc choisi d'utiliser du saphir (0001) plan C, présentant une structure hexagonale que l'on peut voir Figure 104 (a). On peut voir en (b) une illustration du plan hexagonal (0001). Le paramètre de maille du saphir est de 2.747 Å [128], celui du  $PtSe_2$  de 3.728 Å [129]. On observe donc un désaccord de maille d'environ 26 %. Par contre,  $4 * 2,747 = 10,988$ , ce qui est très proche de  $3 * 3,728 = 11,184$ .

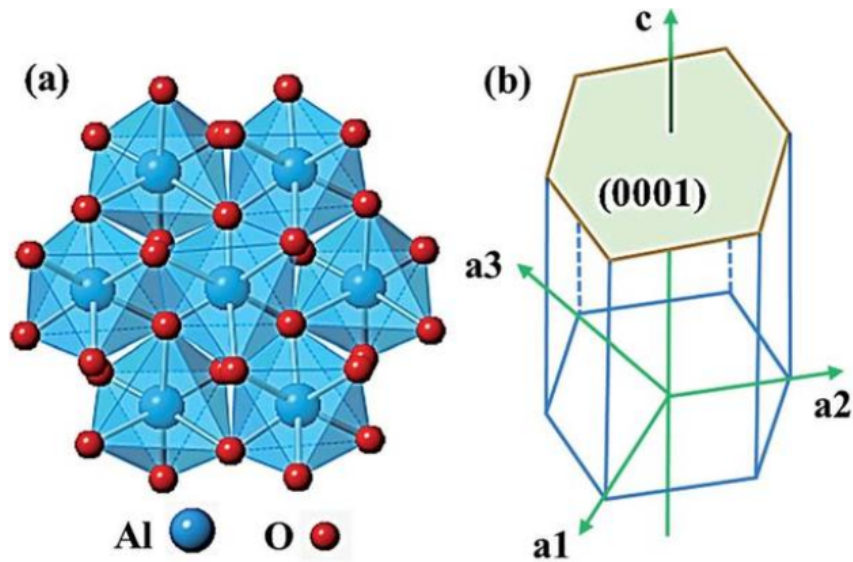


FIGURE 104 – (a) Structure cristalline du saphir (0001) et (b) illustration du plan hexagonal (0001) [130].

### 6.2.2 Découpage et chargement

Des substrats 4" sont découpés à la scie pour obtenir des carrés de 20 mm de côté. Cette taille a été choisie car elle permet d'utiliser facilement le système RHEED et également car c'est la taille minimale pour effectuer les analyses de diffraction RX de type GIXRD. Lors de cette étape la face avant est résinée pour la protéger.

Les substrats sont dans un premier temps placés dans le sas du bâti d'épitaxie puis mis sous vide. Ce premier palier nous permet d'introduire l'échantillon dans la chambre de préparation, qui reste constamment sous ultra-vide ( $10^{-10}$  mbar à température ambiante). Dans cette enceinte l'échantillon est dégazé. Les sources sont préparées et les flux contrôlés pendant cette étape de dégazage. Les substrats sont enfin transférés dans la chambre de croissance, où la qualité de la surface du substrat de saphir est contrôlée par RHEED.

### 6.2.3 Préparation de la surface

En épitaxie, l'état de surface du substrat est une donnée très importante pour la croissance. Il est nécessaire d'étudier la composition chimique avant croissance afin d'obtenir des couches de bonne qualité.

**Adsorbats** Lorsqu'une surface est placée à l'air, un certain nombre de molécules de gaz (adsorbats) se fixent à la surface du solide (adsorbant). Les interactions permettant l'adsorption sont en général de type van der Waals, on parle de physisorption. Si les molécules forment des liaisons chimiques avec le substrat, on parle de chimisorption. Le premier type d'adsorbat peut être désorbé (les interactions sont faibles), le second est difficile à désorber. C'est le cas pour les substrats métalliques ou semiconducteurs (silicium, GaAs,...) pour lesquels la surface tend à s'oxyder [131].

Ces pollutions dépendent de l'équilibre thermodynamique entre phases solide et gazeuse, de la cinétique du phénomène et de la compétition entre les adsorbats. Les facteurs influençant ces phénomènes sont :

- la température, l'adsorption est une réaction exothermique, elle est plus importante à basse température ;
- la concentration, plus un adsorbat est concentré dans l'air, plus la capacité d'adsorption est grande ;
- l'adsorption multicomposée, la compétition entre différents gaz présents dans l'air (par exemple taux d'humidité) influence la capacité d'adsorption ;
- la charge de l'adsorbant, plus un adsorbant approche de la saturation, plus le phénomène se ralentit.

Dans le cadre de notre étude, nous souhaitons diminuer au maximum les sources de pollutions pendant le processus de croissance. La présence d'adsorbats sur la surface du substrat est donc à limiter au maximum. Pour ce faire nous jouons principalement sur les deux premiers facteurs évoqués ci-dessus, le troisième étant plus difficile à influencer et le dernier uniquement dépendant du temps.

- Pour la température nous réalisons un recuit sous ultravide dans la station de chauffage (de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar à l'ambiante). Le protocole de chauffage dépend du substrat, mais pour le cas du saphir, nous réalisons des paliers de recuit tous les  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la température maximale atteinte est de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette préparation nous permet de désorber la plupart des espèces susceptibles d'être adsorbées en surface du saphir, sans endommager le substrat.
- Pour la concentration les différentes enceintes du bâti sont sous vide poussé (de l'ordre de  $10^{-11}$  mbar pour la chambre de croissance). Ainsi nous diminuons fortement la concentration d'adsorbats dans l'environnement du substrat.

## 6.3 Etudes de croissance sur saphir plan

### 6.3.1 Surface des substrats epi-ready

L'état topographique de la surface du substrat est également une donnée très importante en épitaxie. La rugosité de la couche est par exemple liée à celle du substrat, et une surface dégradée sera moins propice à une croissance de bonne qualité. De plus, selon le mode de croissance du cristal, utiliser une surface vicinale peut fortement modifier les résultats obtenus.

**Substrats epi-ready** Nous avons approvisionné des substrats de saphir plan C (avec une désorientation de  $0,25$  degrés) de diamètre  $4\text{ ''}$  épais de  $650\text{ }\mu\text{m}$  polis 2 faces ( $R_a < 0,2\text{ nm}$ ) et présentés par le fabricant comme étant "epi-ready". La fiche fabricant indiquant les spécifications de ces substrats est présentée Figure 105.

4-inch C-plane(0001) 650µm Sapphire Wafers		
Crystal Materials	99,999%, High Purity, Monocrystalline Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Grade	Prime, Epi-Ready	
Surface Orientation	C-plane(0001)	
	C-plane off-angle toward M-axis 0.25 +/- 0.1°	
Diameter	100.0 mm +/- 0.1 mm	
Thickness	650 µm +/- 25 µm	
Primary Flat Orientation	A-plane(11-20) +/- 0.2°	
Primary Flat Length	30.0 mm +/- 1.0 mm	
Single Side Polished (SSP)	Front Surface	Epi-polished, Ra < 0.2 nm (by AFM)
	Back Surface	Fine ground, Ra = 0.8 µm to 1.2 µm
Double Side Polished (DSP)	Front Surface	Epi-polished, Ra < 0.2 nm (by AFM)
	Back Surface	Epi-polished, Ra < 0.2 nm (by AFM)
TTV	< 20 µm	
BOW	< 20 µm	
WARP	< 20 µm	
Cleaning / Packaging	Class 100 cleanroom cleaning and vacuum packaging,	
	25 pieces in one cassette packaging or single piece packaging.	

FIGURE 105 – Spécification des substrats Kyocera de saphir 4 " "epi-ready" [132].

Nous nous intéressons à la topographie des substrats utilisés. Pour ce faire nous réalisons des images AFM de la surface des échantillons. Un exemple d'image obtenue est présenté Figure 106. On n'observe pas d'organisation particulière de la surface et une rugosité RMS de 0,1 nm. Nous constatons ainsi que nos substrats sont très peu rugueux. Nous appelons donc ces substrats "plans", malgré leur légère désorientation.

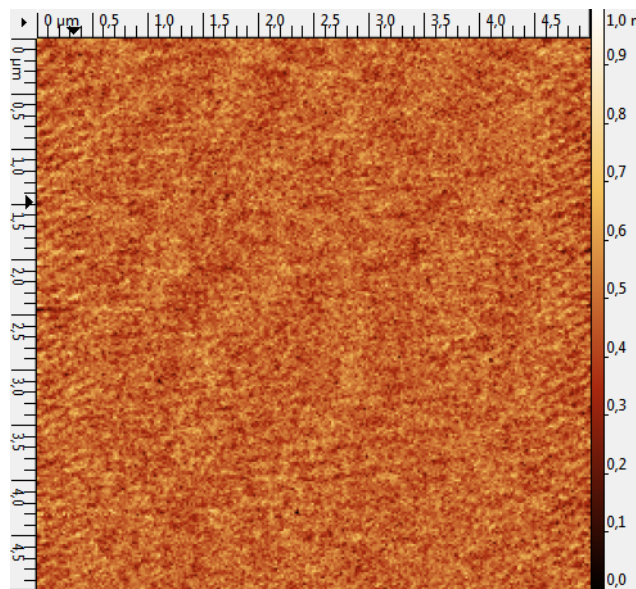


FIGURE 106 – Image AFM de la surface d'un substrat de saphir tel que livré, présentant une rugosité RMS de 0,1 nm.

Afin d'avoir confirmation de la qualité cristalline de la surface du substrat, nous utilisons le RHEED. On peut voir Figure 107 des spectres RHEED selon deux orientations azimutales différentes [133].

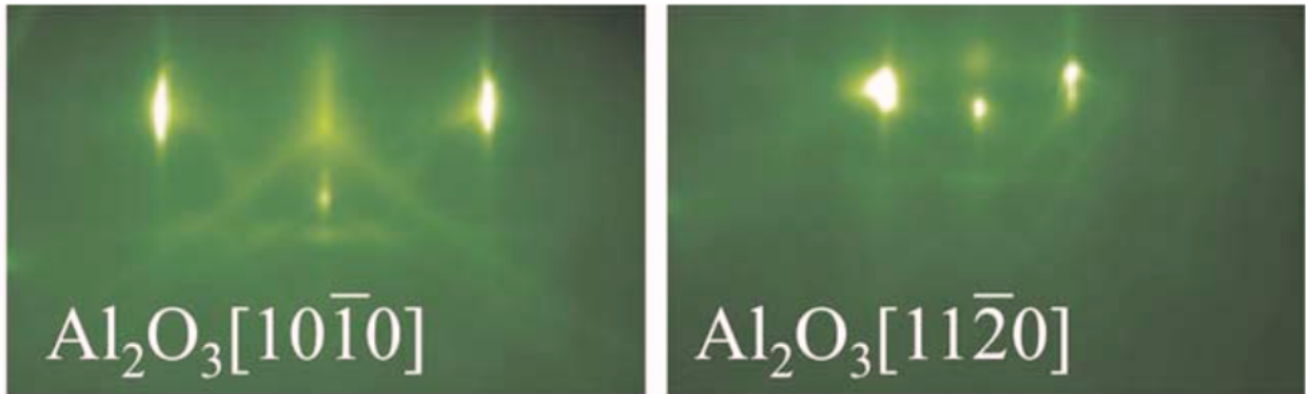


FIGURE 107 – Spectres RHEED selon les directions  $[10\bar{1}0]$  en (a) et  $[11\bar{2}0]$  en (b) de substrat  $Al_2O_3$  [133].

On peut voir Figure 108 les spectres RHEED obtenus pour nos substrats epi-ready après dégazage. On observe en (a) l'orientation correspondant à la direction  $[10\bar{1}0]$  et en (b) selon  $[11\bar{2}0]$ . Les spectres obtenus correspondent à ce qu'on retrouve dans la bibliographie pour des surface de saphir monocristallin [133].

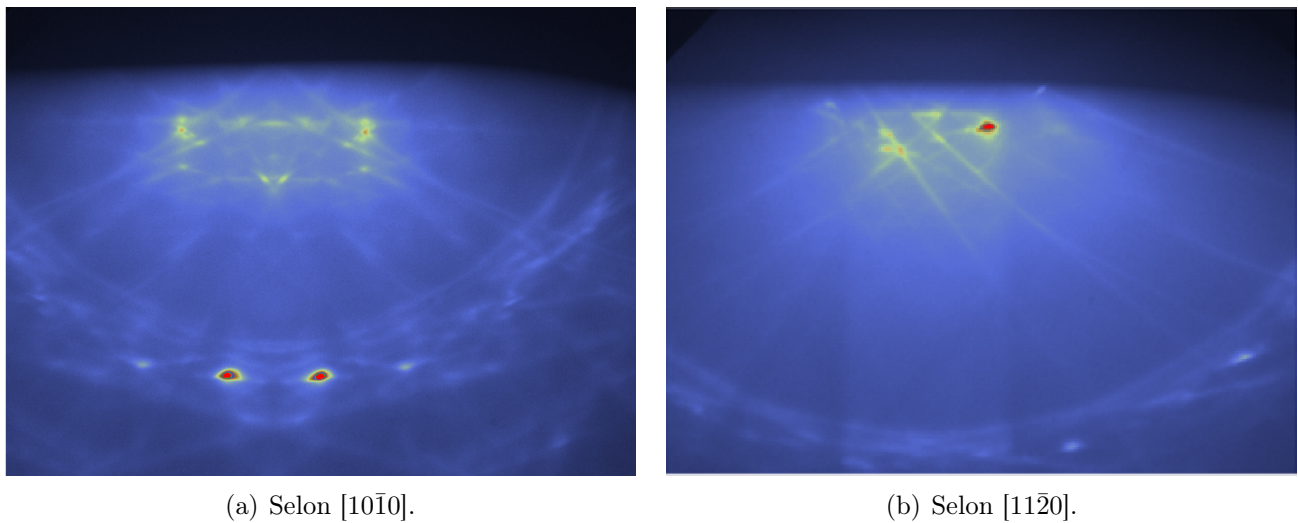


FIGURE 108 – Spectres RHEED de substrats de saphir après dégazage.

### 6.3.2 Optimisation de la recette

Dans cette section nous nous concentrons sur le socle de cette étude, à savoir la création et l'optimisation de la recette de croissance de  $PtSe_2$  en MBE.



**Substrat** Ce travail est effectué sur des substrats de saphir (0001) plan C epi-ready sans autre préparation de substrat spécifique, dont les caractéristiques sont présentées en 5.2.3. "Faciles" à préparer *in-situ*, ils nous permettent de réaliser de nombreux tests de recettes. Les paramètres obtenus seront à adapter si l'on souhaite utiliser d'autres substrats.

Le saphir est transparent sur la gamme entre  $0.5 \mu\text{m}$  et  $4 \mu\text{m}$  d'après [134] (voir Figure 109), ce matériau est difficile à chauffer par transfert radiatif entre  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ainsi une couche de  $100 \text{ nm}$  de molybdène est déposée en face arrière par pulvérisation cathodique avant la croissance. La stratégie adoptée est alors de chauffer par transfert radiatif (nécessaire sous ultra-vide) la couche de molybdène face arrière, qui va ensuite chauffer le saphir par conduction thermique.

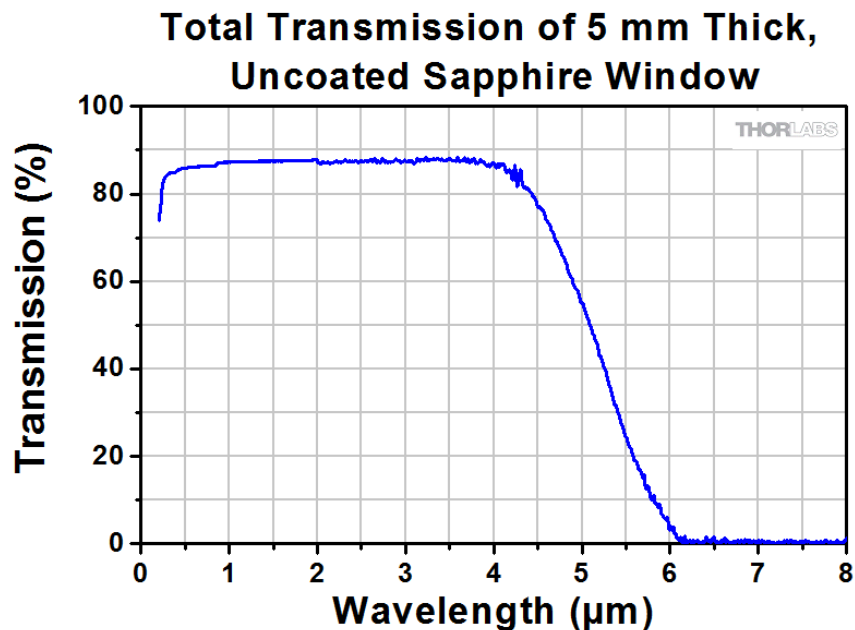


FIGURE 109 – Spectre de transmission optique en fonction de la longueur d'onde d'une fenêtre de saphir de  $5 \text{ mm}$  d'épaisseur [134].

**Croissance** La croissance en elle-même suit un processus schématisé Figure 110. On monte tout d'abord la température du substrat à la température  $T_c$  de croissance désirée. On ouvre ensuite la vanne de la source de sélénium pour obtenir le flux de sélénium voulu. Simultanément, on ouvre alors le cache ( $S_{Sb}$ ) disposé devant le substrat et le cache ( $S_{Pt}$ ) disposé devant la source de Pt, pour procéder au début de la croissance des couches. Après un temps  $\tau_c$  correspondant à l'épaisseur totale de métal évaporée, on ferme le cache Pt ( $S_{Pt}$ ). On augmente ensuite la température du substrat à la température  $T_r$  pour un recuit de durée  $\tau_r$ . La séquence s'arrête alors et on refroidit la source de métal. Certaines étapes sont facultatives, notamment le recuit.

Le flux de platine  $\Phi_{Pt}$  est réglé autour de  $0,003 \text{ \AA}/\text{s}$ . Il est mesuré avant croissance par la balance à quartz (QCM pour Quartz Crystal Microbalance), avec une précision estimée à  $0,0005 \text{ \AA}/\text{s}$ . Cette valeur est choisie afin d'obtenir une vitesse de dépôt lente pour contrôler la synthèse d'une monocouche. Les épaisseurs déposées étant classiquement de l'ordre de  $3 \text{ nm}$ , l'étape de croissance dure typiquement 3 heures. Le flux de platine varie peu à l'échelle de quelques heures, des mesures au QCM sur plusieurs heures ont révélé des variations maximales de l'ordre de 10%.

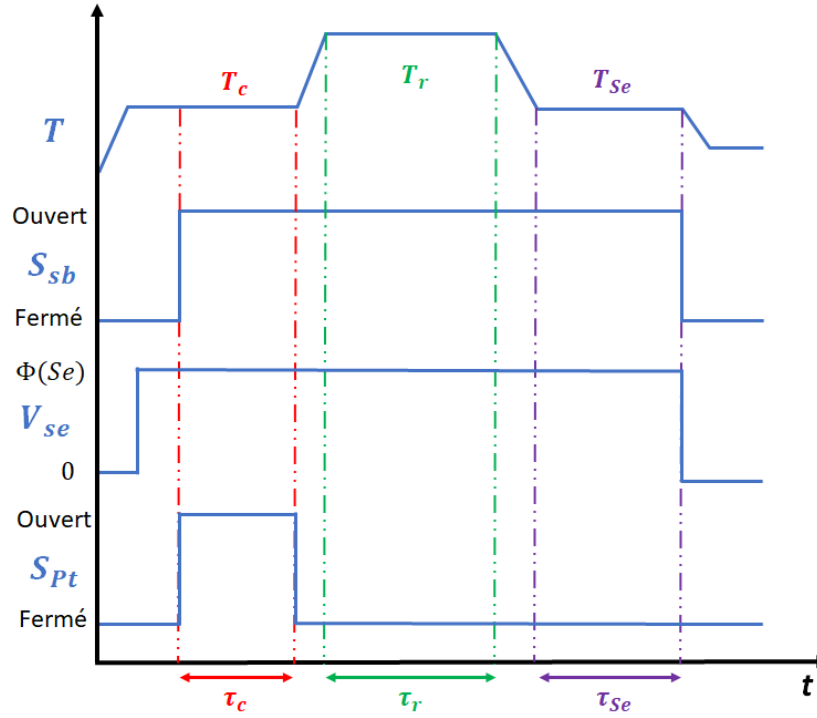


FIGURE 110 – Chronologie du processus de croissance, avec  $T_c$  la température de croissance du substrat,  $S_{sb}$  le cache recouvrant le substrat pouvant être tourné,  $V_{se}$  la vanne d’ouverture de la source de sélénium et  $S_{Pt}$  le cache de la source de platine.

Le choix de cette structure de croissance découle de l’analyse de croissances par MBE de la bibliographie et de discussions avec le Dr. Costel-Sorin Cojocaru du LPICM.

Les paramètres que nous avons fait varier sont les températures de croissance et de recuit et le flux de sélénium.  $T_c$  et  $T_r$  se réfèrent aux températures lues par des thermocouples situés au centre du heater, en face arrière du substrat. Nous savons que la température du substrat est inférieure à celle du thermocouple, mais nous n’avons pas mesuré l’écart de température. Le flux de sélénium est déterminé via le QCM avec une précision estimée à  $0,0005 \text{ \AA}/s$ .

**Résultats** La qualité de la couche cristalline déposée est tout d’abord déterminée par spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman permet de déterminer la formation de  $PtSe_2$  et la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  la qualité cristalline (moyenne sur neuf points répartis régulièrement sur l’échantillon). La Figure 111 présente à titre d’exemple la comparaison des spectres Raman de trois échantillons, respectivement crus à  $406 \text{ }^\circ C$  (gris),  $520 \text{ }^\circ C$  et recuit à  $690 \text{ }^\circ C$  (bleu) et  $634 \text{ }^\circ C$  et recuit à  $634 \text{ }^\circ C$  (rouge). On observe que les trois échantillons présentent les pics Raman caractéristiques du  $PtSe_2$  dont l’intensité dépend des conditions de croissance. L’échantillon en rouge présente des pics peu intenses, les échantillons en bleu et gris des pics plus intenses.

En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur des pics Raman, considérée comme un critère de qualité cristalline [36], les pics de l’échantillon en rouge sont larges confirmant que la qualité cristalline de la couche crue est mauvaise. Les échantillons en bleu et gris présentent des pics fins, le pic  $E_g$  étant plus fin pour l’échantillon en bleu, il est celui présentant la meilleure qualité cristalline.

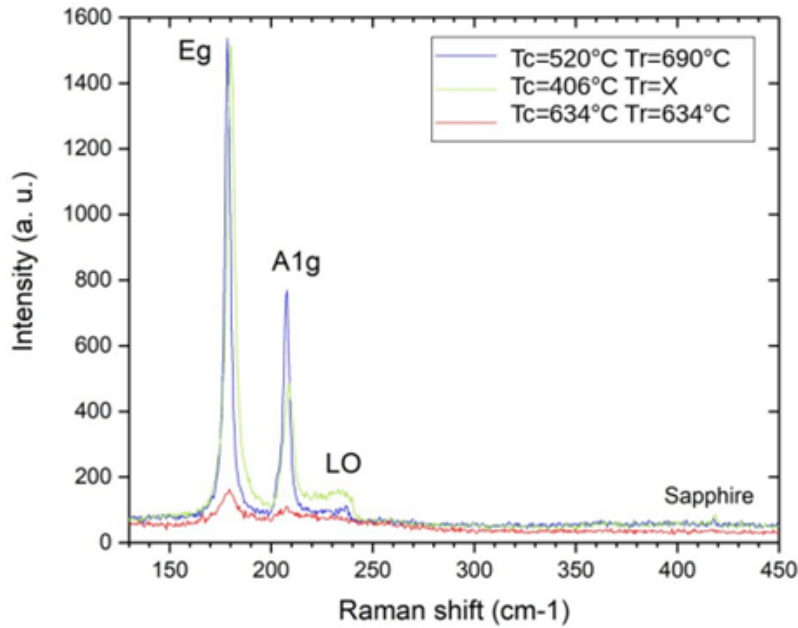


FIGURE 111 – Comparaison des spectres Raman obtenus pour trois conditions de croissance différentes.

- Synthèse  $PtSe_2$  avec  $\Phi_{Se} = 0,2 \text{ \AA/s}$ .

Nous faisons varier la température de croissance entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température de recuit entre  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats de l'étude des températures de croissance sont présentés Figure 112. On observe que la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  est minimale entre  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $575 \text{ }^\circ\text{C}$ . En dehors de cette gamme elle augmente, indiquant que la qualité cristalline diminue. Au-delà de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  la couche est de très mauvaise qualité.

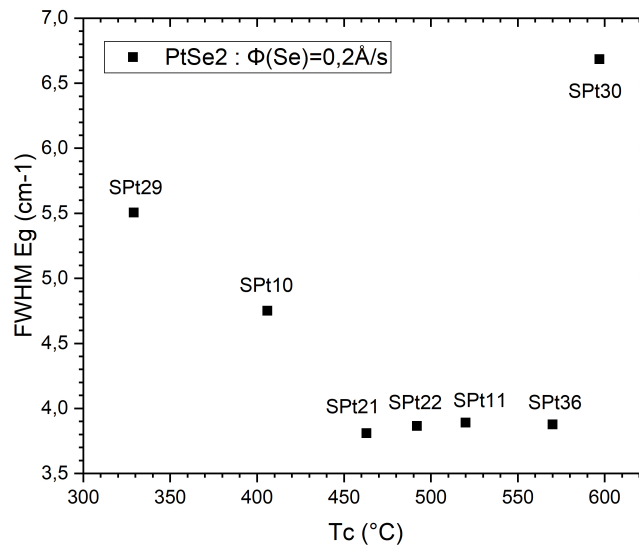


FIGURE 112 – Comparaison des échantillons de  $PtSe_2$  synthétisés à différentes températures de croissance avec  $\Phi_{Se} = 0,2 \text{ \AA/s}$ .

L'hypothèse que nous faisons est qu'en dessous de 450 °C, la diffusion des atomes de platine et de sélénium en surface n'est pas suffisante pour assurer le bon positionnement des atomes sur les sites préférentiels. Au contraire, au-delà de 575 °C nous observerions les effets de la baisse du coefficient de collage du sélénium, non compensé par le flux de 0.2 Å/s. Le coefficient de collage du Se a été étudié sur substrat de GaN [135]. Il en résulte que ce coefficient décroît de façon exponentielle avec la température. Il est probable que le même type de mécanisme explique la dégradation des couches pour une température de croissance supérieure à 550 °C.

La Figure 113 présente les résultats des analyses EDS pour des échantillons crus entre 400 °C et 750 °C. On observe que le ratio de sélénium sur platine est proche de 2 pour les échantillons crus à basse température (en dessous de 575 °C). En revanche au-delà, ce ratio chute à environ 0,5. Ces résultats confirment les observations faites par spectroscopie Raman et confirment notre hypothèse : au-delà de 575 °C la couche est lacunaire en sélénium, ce qui explique la mauvaise qualité cristalline obtenue.

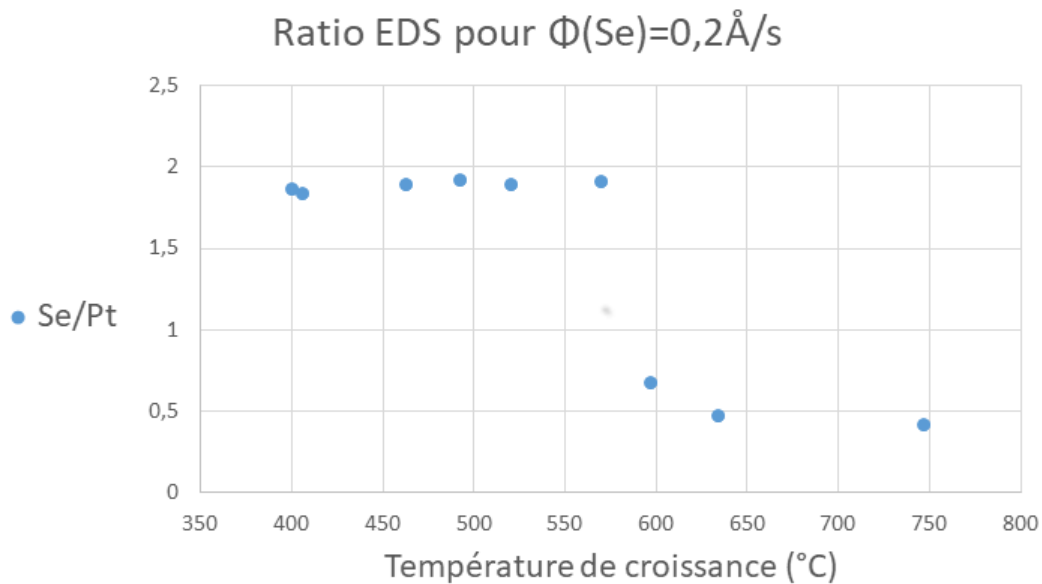


FIGURE 113 – Ratio EDS Se/Pt pour différentes températures de croissance.

La Figure 114 présente une comparaison des échantillons de  $\text{PtSe}_2$  synthétisés sous différents flux de sélénium.

**- Synthèse avec  $T_c = 544\text{ °C}$  en fonction du flux de Se :**

Nous avons fixé la température de croissance à 544 °C et étudié l'impact du flux de sélénium sur la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$ . Les points "rouges" de la figure 114 montrent les résultats pour un flux de sélénium variant entre 0.1 Å/s et 0,5 Å/s, soit un ratio Se/Pt entre 30 et 170. Le flux optimal de Se pour une croissance à 544 °C apparaît être dans la gamme 0,2 – 0,3 Å/s. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact d'un recuit post-croissance.

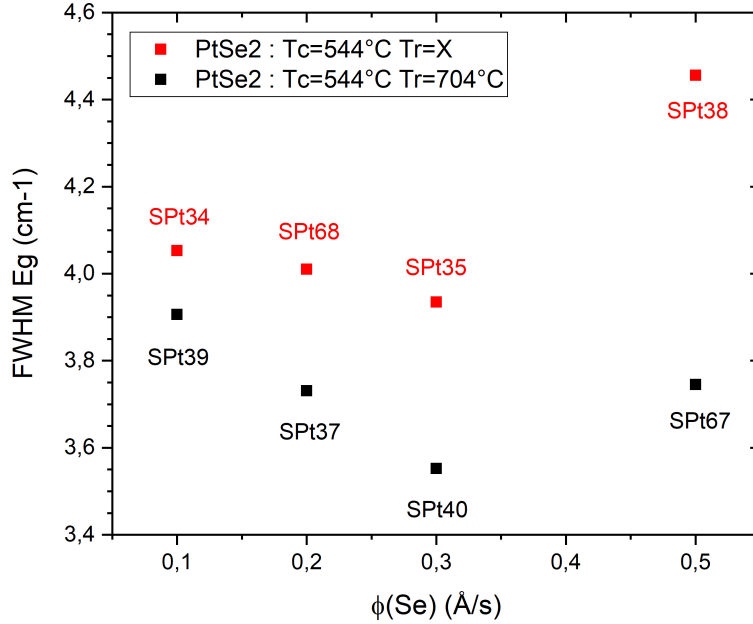


FIGURE 114 – Comparaison de la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  des échantillons de  $PtSe_2$  synthétisés à  $T_c = 544^\circ\text{C}$  (carrés rouges) et recuits à  $T_r = 704^\circ\text{C}$  (carrés noirs) et différents flux de sélénium.

#### - Synthèse $PtSe_2$ avec $T_c = 544^\circ\text{C}$ et $T_r = 704^\circ\text{C}$ en fonction du flux de Se :

Une pré-étude a permis de déterminer qu'une température de recuit de  $704^\circ\text{C}$  améliorerait significativement la qualité cristalline des couches. Nous avons fixé les températures de croissance à  $544^\circ\text{C}$  et de recuit à  $704^\circ\text{C}$  et étudié l'impact du flux de sélénium sur la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$ . Les points "noirs" de la figure 114 montrent les résultats pour un flux de sélénium variant entre  $0.1 \text{ \AA}/s$  et  $0.5 \text{ \AA}/s$ , soit un ratio Se/Pt entre 30 et 170.

On peut voir Figure 114 que la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  décroît avec l'augmentation du flux de sélénium, d'environ  $3.9 \text{ cm}^{-1}$  à  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  entre  $0.1 \text{ \AA}/s$  et  $0.5 \text{ \AA}/s$ . La meilleure qualité cristalline semble obtenue pour un flux de  $0.3 \text{ \AA}/s$ , indiquant qu'un flux important de sélénium permet une meilleure croissance et surtout un recuit post-croissance optimal en prévenant la désorption du sélénium. En revanche un flux plus important semble dégrader la couche. Ceci peut s'expliquer par le fait que tous les sites d'adsorption sont saturés, ce qui peut bloquer la mobilité de surface.

Notons que les échantillons synthétisés et recuits sous un flux de sélénium de  $0.3 \text{ \AA}/s$  donnent les valeurs de largeur à mi-hauteur les plus faibles parmi tous nos échantillons, à savoir  $3.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi le recuit post-croissance à  $690^\circ\text{C}$  sous un haut flux de sélénium améliore bien la qualité cristalline du  $PtSe_2$ . Notons que ces valeurs sont inférieures à celles obtenues dans la littérature, plus proches de  $6$  à  $10 \text{ cm}^{-1}$  [26] [33] [28] [32] [34] [37] [59] [46] [60] [35] [36].

#### Croissance et recuit avec des flux différents

Nous avons vu précédemment que l'impact du flux de sélénium diffère pour des échantillons avec ou sans recuit. Nous avons jusqu'ici étudié des croissances et recuits à des flux identiques, et l'échantillon avec recuit sous un flux de  $0.5 \text{ \AA}/s$  présente une bien meilleure qualité cristalline que celui sans recuit.

Il est donc pertinent d'explorer la possibilité de modifier le flux de Se entre les deux étapes de la croissance. Nous réalisons donc une synthèse avec une croissance à  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous flux de sélénium de  $0,25\text{ }\text{\AA}/\text{s}$  et un recuit à  $681\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous flux de sélénium de  $0,5\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ . Les résultats d'analyse RHEED de cet échantillon sont présentés Figure 115 et de spectroscopie Raman Figure 116. L'image RHEED obtenue Figure 115 est très similaire aux résultats obtenus pour les conditions optimales de croissance avec et sans recuit, nous n'observons pas de différence pour cette analyse.

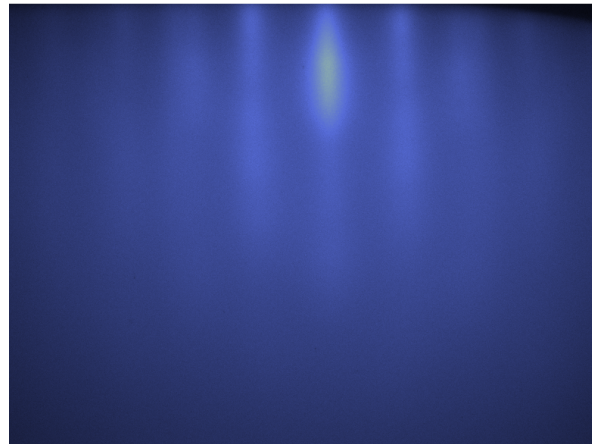


FIGURE 115 – Spectre RHEED d'un échantillon synthétisé sous un flux de Se de  $0,25\text{ }\text{\AA}/\text{s}$  pendant la croissance et de  $0,5\text{ }\text{\AA}/\text{s}$  pendant le recuit.

Les spectres Raman pour différentes positions sur l'échantillon sont présentés Figure 116. Le pic  $E_g$  obtenu présente une largeur à mi-hauteur moyenne de  $3,7\text{ }cm^{-1}$  et le pic  $A_{1g}$  de  $3,6\text{ }cm^{-1}$ . Ces résultats confirment la croissance de  $PtSe_2$  d'excellente qualité cristalline. Ils ne diffèrent en revanche pas de façon significative des résultats obtenus précédemment, sans varier le flux de sélénium.

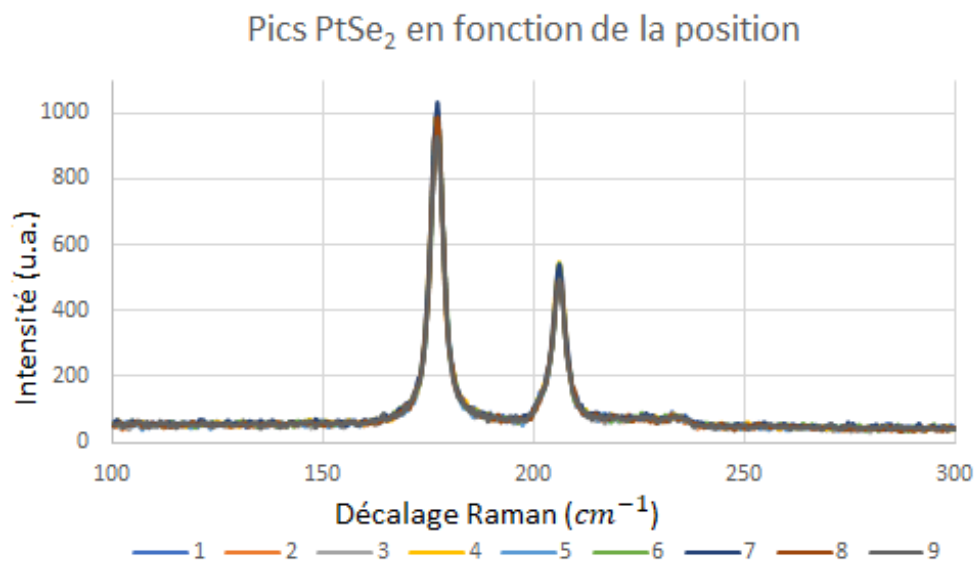


FIGURE 116 – Spectre Raman d'un échantillon synthétisé sous un flux de Se de  $0,25\text{ }\text{\AA}/\text{s}$  pendant la croissance et de  $0,5\text{ }\text{\AA}/\text{s}$  pendant le recuit pour 9 positions différentes sur l'échantillon  $20 \times 20\text{ }mm$ .

Nous pouvons donc conclure que l'impact du flux de sélénium est notable pendant la croissance et le recuit. Nous n'observons en revanche pas d'amélioration significative en adaptant le flux de sélénium aux conditions obtenues en travaillant à croissance et recuit séparés.

**Impact du recuit** Afin de quantifier l'impact du recuit sur la qualité cristalline nous avons réalisé une analyse TEM sur une lame découpée à la FIB sur un échantillon synthétisé à  $492\text{ }^{\circ}\text{C}$  sans recuit et un échantillon synthétisé à  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  et recuit à  $634\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus sont présentés Figures 117 et 118.

On observe des structures similaires pour les deux échantillons, à savoir un empilement du substrat de saphir, de la couche de  $\text{PtSe}_2$  puis de la couche de carbone utilisée pour la coupe FIB. La couche de diséléniure est continue et épaisse d'environ 15 couches pour l'échantillon sans recuit et 14 couches pour l'échantillon recuit. Plusieurs orientations cristallines coexistent.

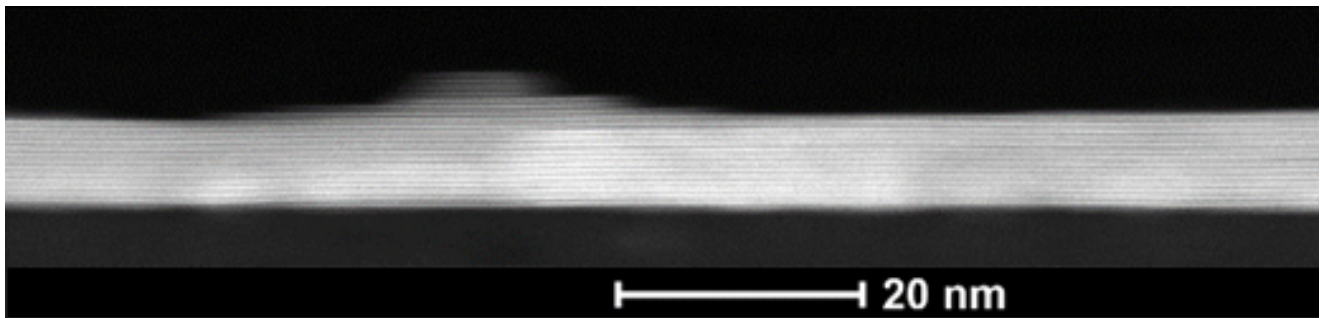


FIGURE 117 – Image TEM d'un échantillon de  $\text{PtSe}_2$  synthétisé sans recuit (SPt22).

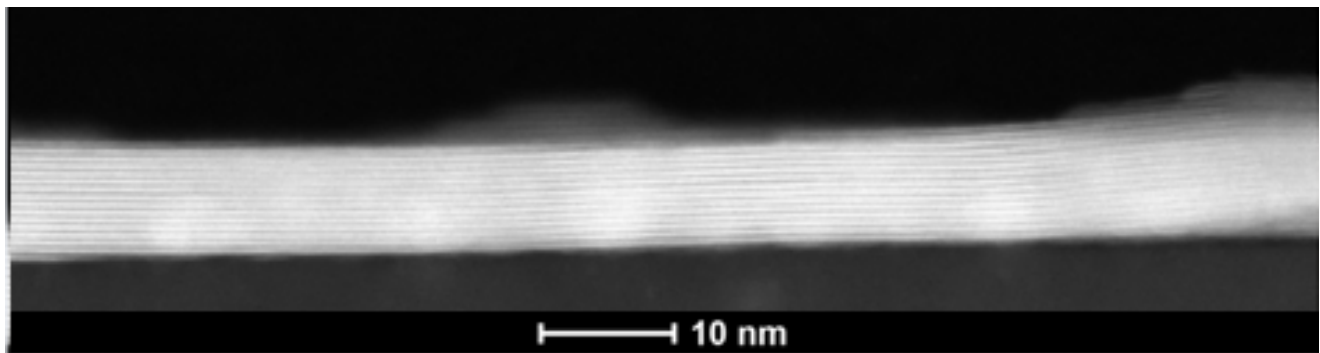


FIGURE 118 – Image TEM d'un échantillon de  $\text{PtSe}_2$  synthétisé après recuit (SPt15).

Les images obtenues sont très similaires, nous n'observons pas d'impact significatif du recuit au TEM.

**Résultats optimaux** Dans ce paragraphe nous étudions un échantillon (SPt17) synthétisé avec  $T_c = 406\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $T_r = 690\text{ }^{\circ}\text{C}$  qui nous servira de témoin. Les spectres Raman en neuf points de cet échantillon sont présentés Figure 119. Ceux-ci démontrent la croissance homogène de  $\text{PtSe}_2$  de très bonne qualité cristalline (la largeur à mi-hauteur moyenne du pic  $E_g$  est de  $3,6\text{ } \text{cm}^{-1}$ ).



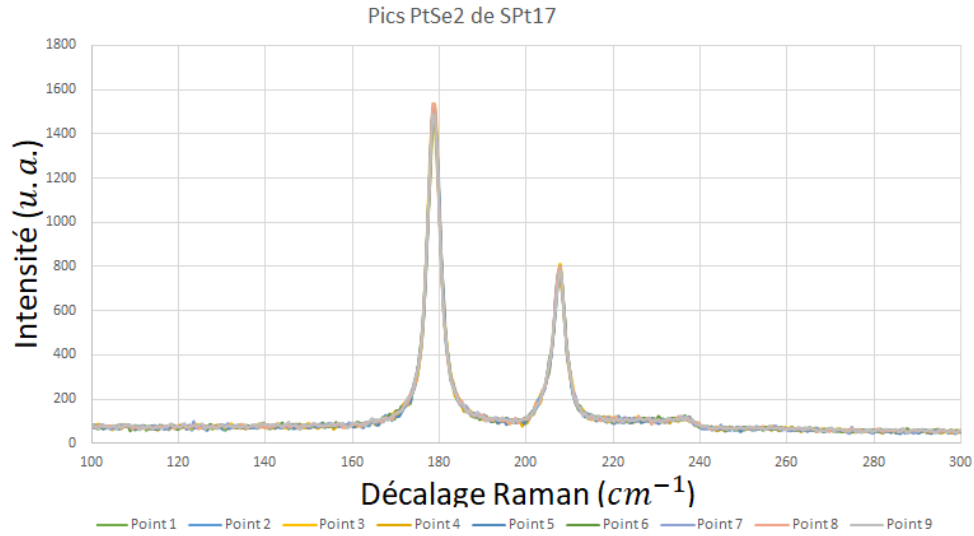
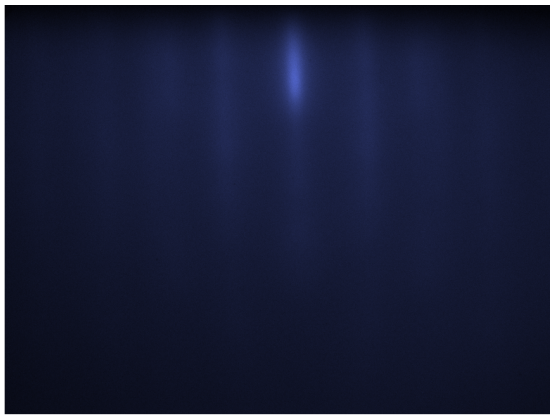
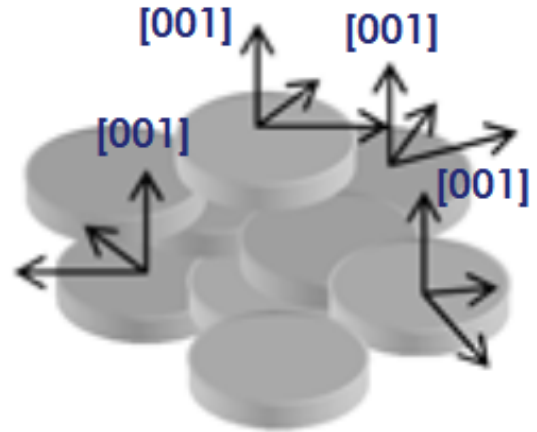


FIGURE 119 – Spectre Raman d'un échantillon sans préparation de substrat.

Le spectre RHEED de cet échantillon est présenté Figure 120(a). Il s'agit d'un spectre caractéristique de  $PtSe_2$ , démontrant la présence de deux types d'orientations différentes. L'absence de variation du spectre avec la rotation azimutale de l'échantillon démontre une texture de fibre, dont une représentation schématique est donnée Figure 120(b).



(a) Spectre RHEED d'un échantillon sans préparation de substrat.



(b) Représentation schématique d'une texture de fibre [87].

FIGURE 120 – Texture de fibre de l'échantillon SPT17.

Une image MEB de cet échantillon est présentée Figure 121. On peut voir la surface du  $PtSe_2$ , qui s'organise en cristallites de taille d'environ 30 nm de côté.

Afin d'avoir une meilleure idée des orientations cristallines de la texture de fibre, nous analysons l'échantillon par DRX. La Figure 122 présente les 2 diffractogrammes  $2\theta_\chi/\phi$  selon  $Al_2O_3$   $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ <sup>7</sup>. On observe alors tous les plans  $PtSe_2$  (hk0), c'est à dire les plans perpendiculaires à  $PtSe_2$  (001). Ces résultats supportent la conclusion de l'obtention d'une structure de fibre.

7. Le troisième indice  $i = -(h + k)$  n'est pas indiqué par le logiciel.

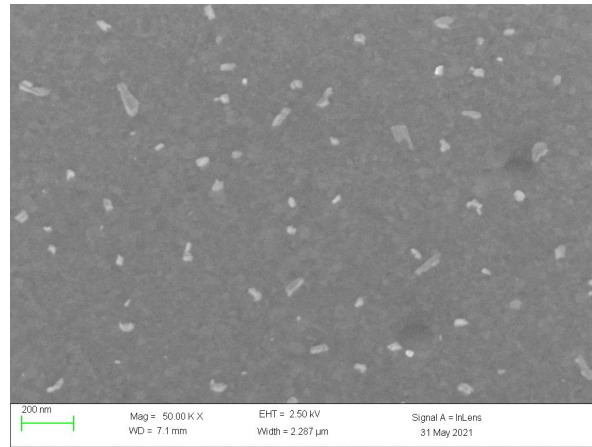


FIGURE 121 – Image MEB d’un échantillon sans préparation de substrat. On peut voir des cristallites de taille de l’ordre de 30 nm.

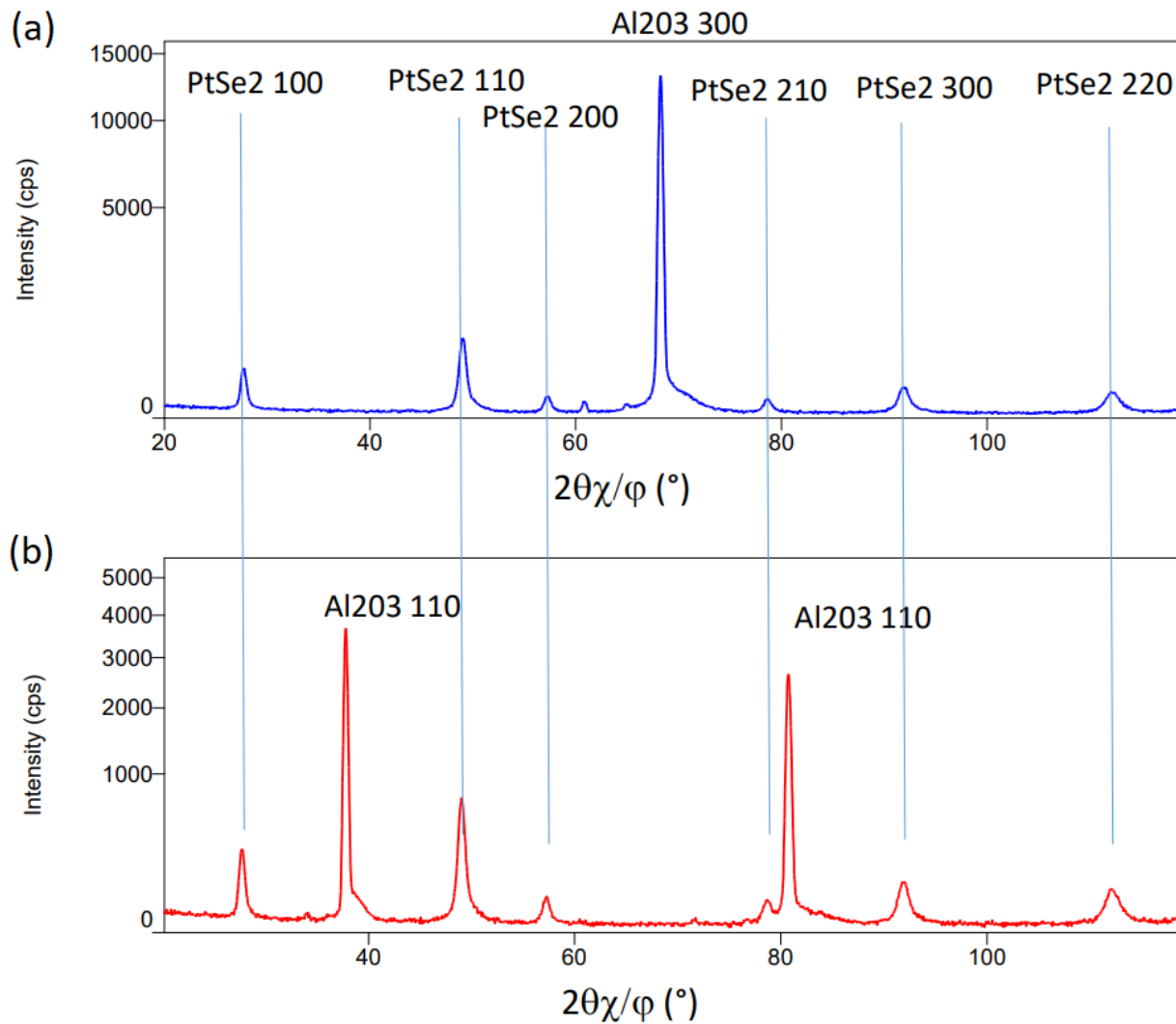


FIGURE 122 – Diffractogrammes  $2\theta_{\chi}/\phi$  selon  $Al_2O_3$   $\langle 100 \rangle$  (a) et  $\langle 110 \rangle$  (b).

Pour mettre en évidence la structure de fibre, on règle le détecteur RX sur l’angle  $2\theta_{\chi}$  du  $PtSe_2$

(110) et on fait tourner l'angle azimutal du substrat. On obtient la Figure 123 en échelle linéaire. On observe qu'aucune orientation particulière dans le plan ne se démarque par rapport aux autres, l'intensité est quasi constante. La structure obtenue est donc bien une structure de fibre aléatoire.

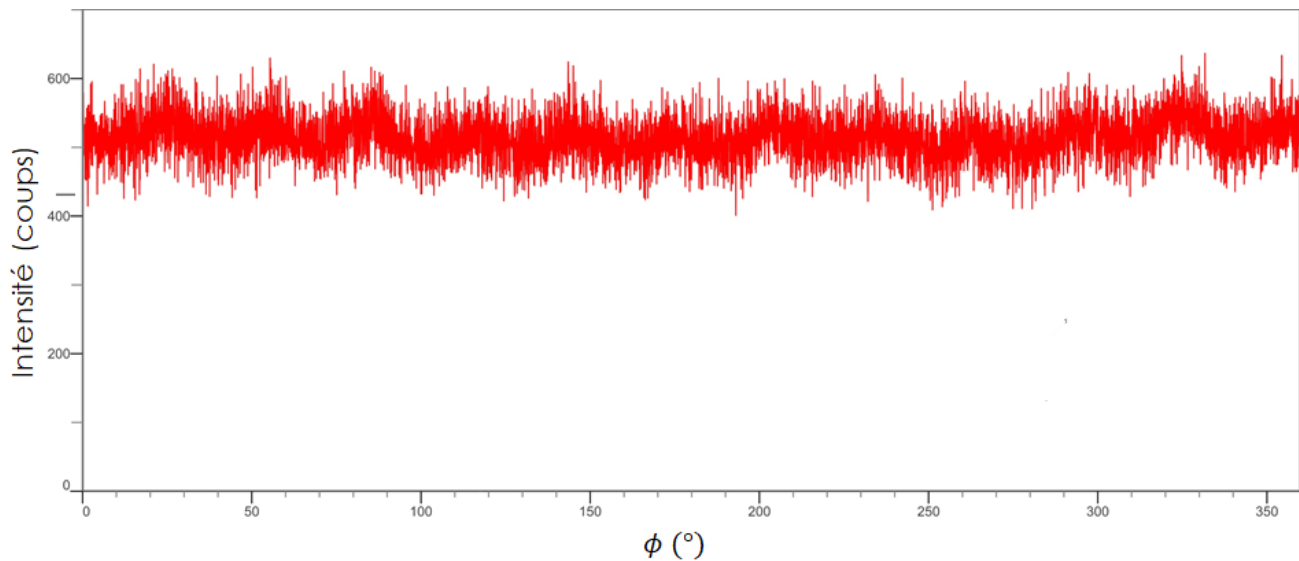


FIGURE 123 – Diffractogramme GIXRD de type phiscan. Le détecteur est fixé sur l'angle  $2\theta_x$  du pic  $PtSe_2$  (110) et on effectue une rotation de l'angle  $\phi$  azimutal du substrat.

Ces résultats sur substrat plan nous poussent à penser qu'il faut mieux caractériser voire transformer la surface du saphir avant croissance.

## 6.4 Etudes sur substrats saphir avec marches

Utiliser un substrat de saphir présentant une surface vicinale est une piste intéressante à étudier si on souhaite obtenir des couches de  $PtSe_2$  de meilleure qualité cristalline. C'est sur cet aspect que nous nous concentrons dans cette partie.

### 6.4.1 Motivation

Nos échantillons de saphir (0001) présentent une désorientation de 0,25 degrés, c'est-à-dire que le cristal est découpé selon une direction légèrement inclinée par rapport au plan C autour de l'axe A  $[1\bar{2}10]$ . Il est donc théoriquement possible d'organiser la surface selon une succession de terrasses séparées par des marches d'une certaine épaisseur. On parle alors de surfaces vicinales ou de surfaces à marches, et une telle configuration est présentée Figure 124 [136].

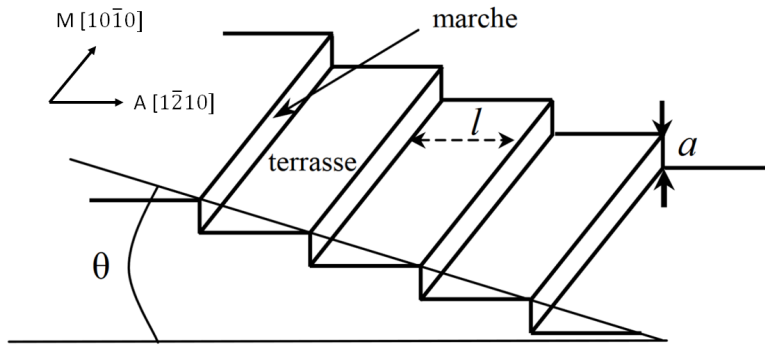


FIGURE 124 – Schéma d'une surface vicinale [136].

Une telle structuration impacte la croissance dans le cas de certains DCMT. En effet Dumcenco *et al.* [137] démontrent dans le cas du  $MoS_2$  par CVD que l'utilisation de terrasses vicinales permet d'obtenir une croissance épitaxiale contrôlée par l'orientation du substrat. La Figure 125 présente l'impact de la préparation du saphir sur la topographie, suite à un recuit à l'air pendant 1 h à 1000 °C. Avant recuit (en (a)) la surface n'est pas structurée et on obtient un histogramme de hauteur proche d'une gaussienne de déviation standard  $\sigma = 154 \text{ pm}$ . Après la préparation (en (b)) on obtient une surface structurée montrant des marches monoatomiques, l'ajustement de l'histogramme donne pour chaque hauteur (plateau) une gaussienne avec une déviation standard de 33 pm. La distance moyenne entre chaque gaussienne correspond à des marches d'épaisseur d'environ 2,1 Å.

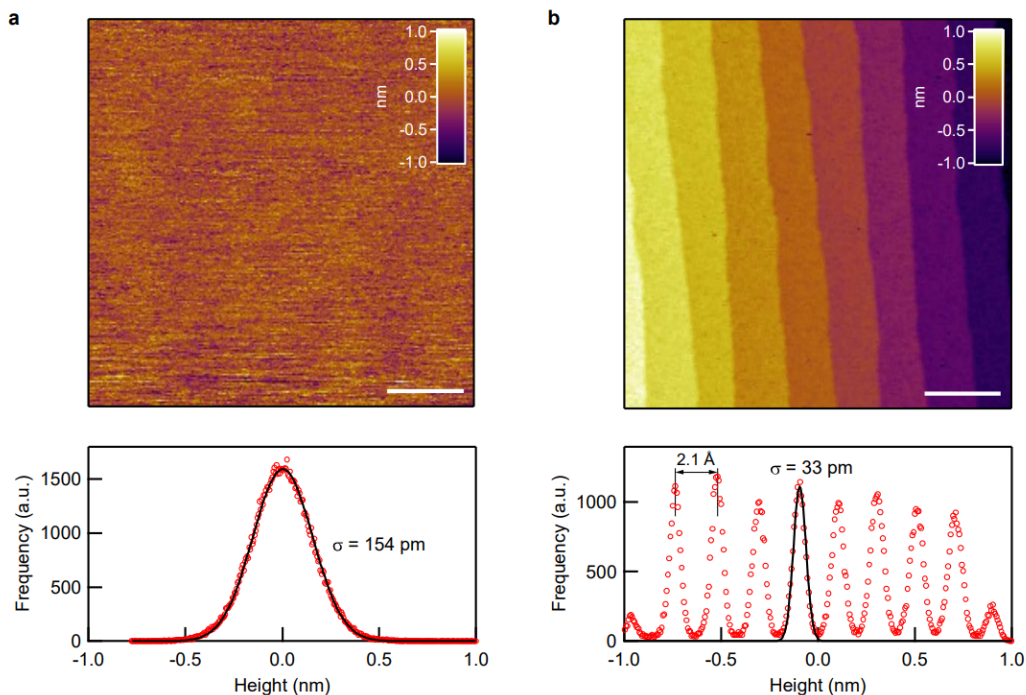
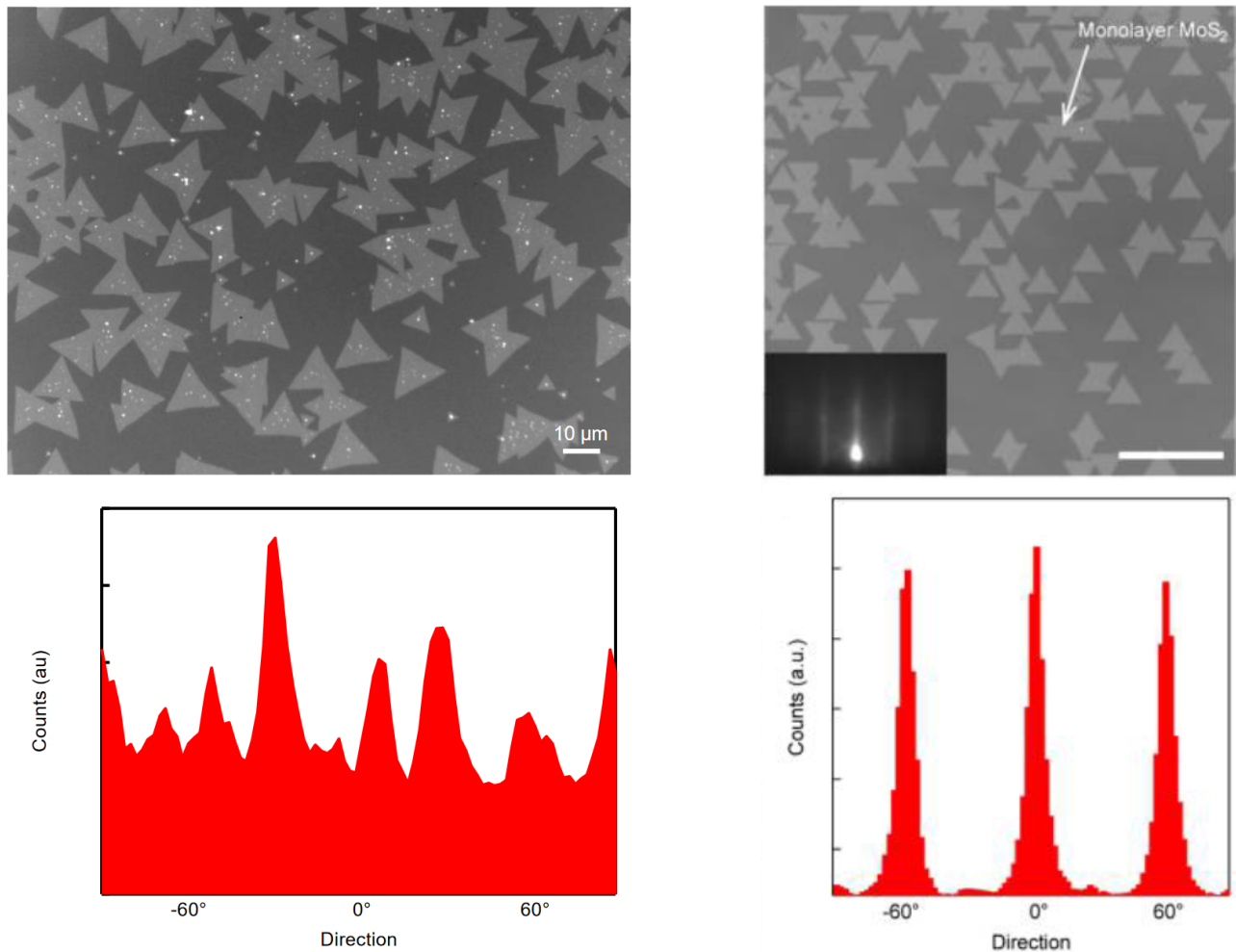


FIGURE 125 – Impact du recuit à l'air sur la morphologie du saphir plan C. (a) Image AFM (en haut) du substrat reçu, histogramme de la hauteur correspondant (en bas); (b) Image AFM (en haut) après recuit à l'air, histogramme de la hauteur correspondant (en bas) [137].

L'impact de cette préparation sur la qualité cristalline des couches obtenues est notable. On peut voir Figure 126(a) les résultats de croissance obtenus sur du  $MoS_2$  cru par CVD sans recuit de surface (d'après [137]). On voit sur l'image optique en haut que les cristaux ont une orientation azimutale aléatoire. Un histogramme de ces orientations est présenté en bas, confirmant qu'aucune orientation nette ne se dégage. On peut voir Figure 126(b) les résultats pour des croissances similaires avec un recuit préalable de surface. On voit alors sur l'image optique en haut que les cristaux sont orientés selon certaines directions privilégiées. Un histogramme de ces orientations présenté en bas confirme que deux orientations de cristaux sont privilégiées (les cristaux sont triangulaires, la présence des trois directions sur l'histogramme indique deux orientations de triangles possibles).



(a) Image optique de monocristaux triangulaires de  $MoS_2$  synthétisés sur saphir sans recuit. En bas : Histogramme des orientations des bords des cristallites triangulaires de l'image optique.

(b) Image optique de monocristaux de  $MoS_2$  sur substrat de saphir après recuit pour obtenir une surface vicinale. En bas : histogramme des orientations confirmant que la majorité des bords des cristallites de  $MoS_2$  sont orientés selon les directions  $0^\circ$  et  $60^\circ$ .

FIGURE 126 – Effet du recuit de préparation de surface sur l'orientation cristalline de  $MoS_2$  cru par CVD [137].

La structuration du substrat de saphir en terrasses semble donc permettre l'obtention de couches de TDMC présentant une orientation préférentielle. Ces résultats sont encourageants et nous avons donc étudié l'impact d'un tel recuit sur la qualité cristalline de nos couches de  $PtSe_2$ .

#### 6.4.2 Surfaces vicinales adaptées à $PtSe_2$

Au vu des caractéristiques de  $PtSe_2$ , il est intéressant d'étudier la structure de ces marches de façon plus précise. La hauteur des marches peut en effet jouer un rôle important. Le pas entre 2 monocouches successives de  $PtSe_2$  étant proche de  $0,5\text{ nm}$  (il a été par exemple estimé à  $0,50\text{ nm}$  selon [129] par DFT,  $0,55\text{ nm}$  selon [138] sur  $SiO_2/Si$ ,  $0,59\text{ nm}$  selon [28] sur graphène/SiC,  $0,63\text{ nm}$  selon [55] par exfoliation), il est possible de générer des parois d'antiphase lors de la croissance sur une surface vicinale. Cette situation est schématisée Figure 127 pour le cas de marches monoatomiques de saphir, c'est-à-dire de hauteur  $\sim 0,21\text{ nm}$ .

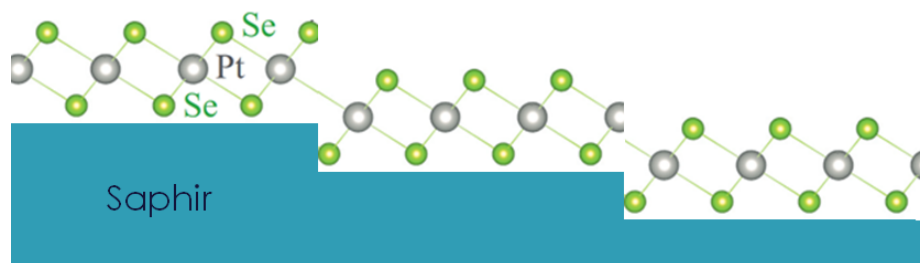


FIGURE 127 – Schéma de parois d'antiphase de  $PtSe_2$  sur une surface vicinale de saphir présentant des marches monoatomiques. Adapté de [25].

Dans ce cas, les atomes de sélénium de la couche de  $PtSe_2$  d'une terrasse se retrouvent à peu près alignés avec les atomes de platine des marches voisines. De telles parois d'antiphases représentent des défauts cristallins et donc électriques.

Faire varier les hauteurs de marches pourrait permettre d'éviter une telle situation, et notamment s'il est possible d'obtenir des marches bi-atomiques (soit d'environ  $0,5\text{ nm}$  de hauteur). La croissance obtenue s'approcherait de la configuration schématisée Figure 128, garantissant une meilleure qualité cristalline de la couche (pas de paroi d'antiphase), et donc de meilleures propriétés électriques.

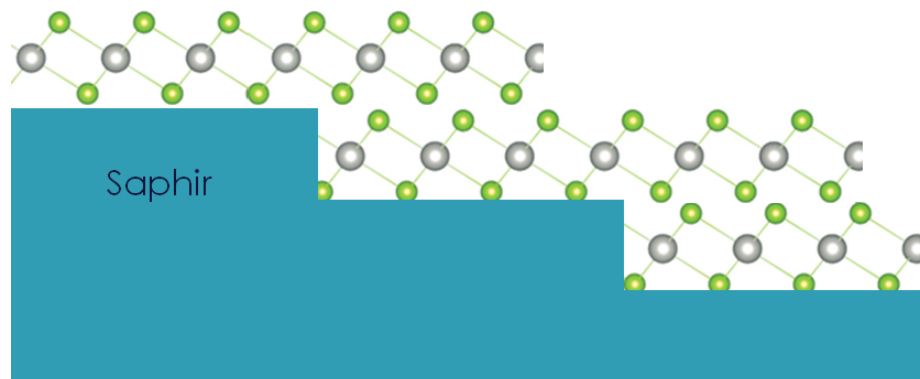


FIGURE 128 – Alignement des plans atomiques de Pt et Se sur une surface vicinale de saphir avec des terrasses de  $0,5\text{ nm}$  d'épaisseur. Adapté de [25].



### 6.4.3 Epitaxie latérale

La structure des matériaux 2D et plus particulièrement l'importante différence entre les liaisons intracouches et intercouches rendent leur croissance épitaxiale très différente de celle des matériaux classiques. Pour la croissance de graphène ou h-BN sur catalyseur métallique, il existe deux types d'interactions entre un matériau 2D et le substrat [139] :

- Le bord du 2D est auto-passivant ou passivé par des atomes de l'environnement de croissance (H par exemple), et les interactions faibles entre la surface du 2D et le substrat imposent l'alignement du 2D ;
- Le bord du 2D est terminé par le substrat (présence de marches atomiques sur le substrat), et la forte interaction entre le bord du 2D et le substrat détermine l'alignement du 2D et la relation épitaxiale 2D/substrat.

Le  $PtSe_2$  n'est pas un matériau auto-passivant et l'atmosphère sous ultravide limite la présence d'atomes (autres que Pt et Se) dans l'environnement de croissance. Cependant la terminaison par des atomes de sélénium peut rendre l'interaction entre le bord du 2D et le substrat faible [140]. Nous souhaitons dès lors explorer le second cas, à savoir la possibilité d'aligner le matériau 2D au substrat en favorisant l'interaction entre un réseau de marches atomiques sur le substrat et le bord des cristallites 2D. La configuration souhaitée pour tester ce mécanisme est d'utiliser une structure en terrasses sur un substrat dont le groupe de symétrie est un sous-groupe de celui du matériau à synthétiser. On va alors favoriser la nucléation via le flanc des marches, c'est-à-dire à partir des liaisons pendantes le long de ces marches. La croissance se propage par le côté, on parle d'épitaxie latérale [139]. Dès lors il convient de s'intéresser plus particulièrement à la structuration de nos substrats de saphir.

### 6.4.4 Obtention de marches sur substrat saphir

Hayashi *et al.* [141] étudient la structure des terrasses de saphir (0001) pour des marches de 1 et 2 monocouches. Si on regarde plus en détails la structure du saphir, deux empilements différents coexistent, schématisés Figure 129.

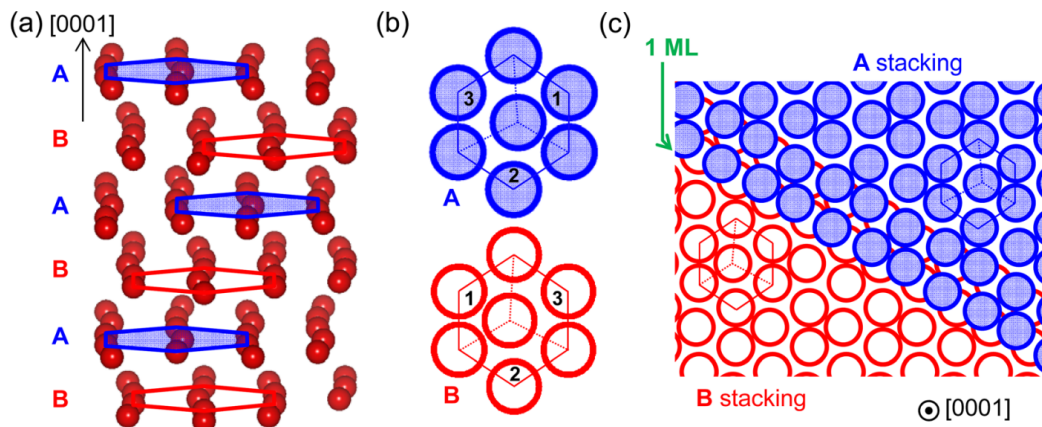


FIGURE 129 – Schéma de la structure du saphir. (a) Position des atomes d'oxygène, (b) Vue du dessus des atomes d'oxygène des empilements A et B et (c) Structure de terrasse de saphir par rapport aux atomes d'oxygène [141].



Ces deux configurations possibles émergent du fait que dans la structure du saphir, les atomes d'oxygène sont déplacés de  $0,02 \text{ nm}$  par rapport au plan (0001) à cause de sites cationiques vides. Ceci crée un hexagone distordu, et deux configurations sont possibles en fonction de la position d'atome d'aluminium vide. Les deux types de terrasses présentent alors un arrangement atomique différent.

Ces deux structures alternent avec une période d'une monocouche. Ainsi la surface en marches monoatomiques va s'organiser en terrasses alternant des structures différentes, alors que la surface en terrasses bi-atomiques va présenter un seul type de structure. On en déduit que l'orientation cristallographique des marches obtenues est ainsi plus favorable pour des marches bi-atomiques que pour des marches monoatomiques. Ces deux cas sont schématisés Figure 130.

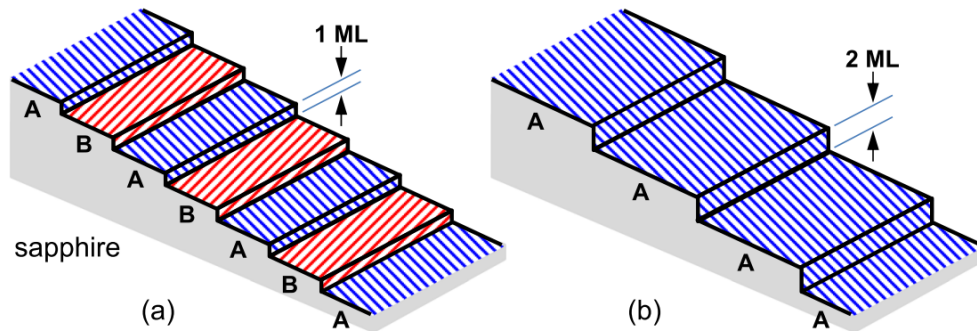


FIGURE 130 – Schéma de la structure de terrasses de saphir pour des terrasses de (a) 1 monocouche (d'épaisseur  $0,21 \text{ nm}$ ) et (b) 2 monocouches (d'épaisseur  $0,42 \text{ nm}$ ) [141].

Dans le cas d'une croissance de GaN ou AlN sur saphir plan C, la présence de marches monoatomiques génère la croissance de grains avec différentes orientations azimutales et donc des joints de grains [141]. Pour éliminer ces joints, il est préférable que l'interface présente toujours le même type de conformation. La configuration en marches bi-atomiques semble ainsi préférable en vue d'obtenir une couche monocristalline (Figure 130(b)).

La configuration en marches d'épaisseur bi-atomiques est donc optimale à la fois en terme de coïncidence d'épaisseur avec la couche de  $PtSe_2$  (afin d'éviter des parois d'antiphase) qu'en terme de structure de surface (afin d'éviter la présence de deux types de structures de terrasses différentes). Il semble donc très intéressant d'étudier l'impact de la préparation de la surface du saphir sur les matériaux obtenus.

La configuration de surface obtenue (longueur des marches par exemple) dépend des paramètres du substrat. La Figure 131 présente la dépendance de la surface en fonction de la désorientation du saphir et de la largeur des terrasses pour des recuits à l'air selon [141]. Dans notre cas nous devrions obtenir des terrasses d'environ  $100 \text{ nm}$  de long.

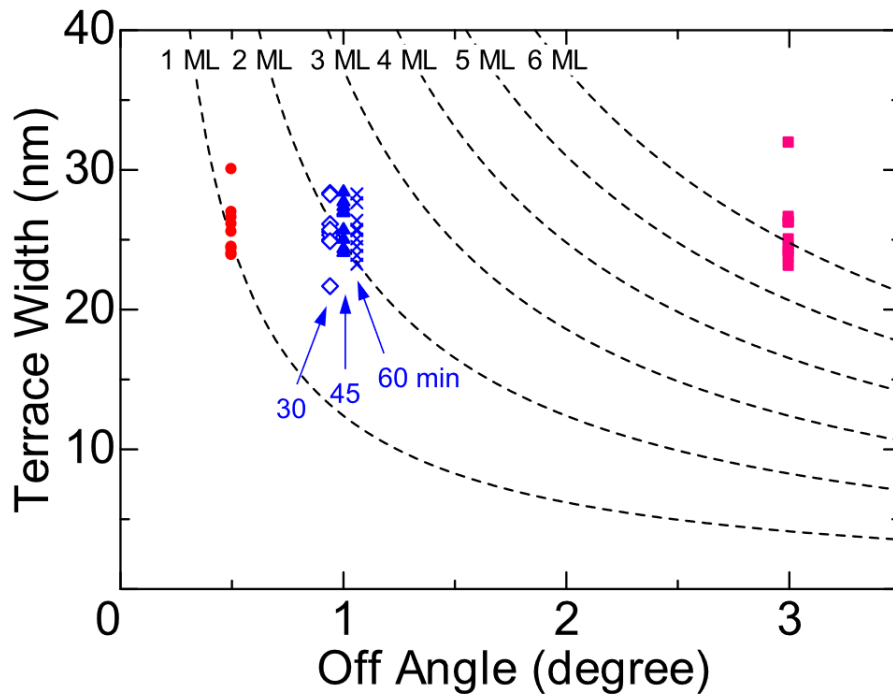


FIGURE 131 – Dépendance en fonction de la désorientation du saphir et de la largeur de terrasse  $L$  sur la surface de saphir recuite à  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  à l'air. Les courbes sont calculées via  $L = M/\tan(\theta)$ , utilisant la hauteur de marche  $M$  comme paramètre [141].

#### 6.4.5 Préparation des substrats de saphir

L'obtention de marches sur des substrats de saphir a été étudiée plus en détail dans [142]. Il est possible de réaliser une préparation de substrat du saphir afin d'obtenir une surface vicinale de saphir (0001). La Figure 132 présente des images AFM d'un substrat de saphir tel que reçu en (a) et après un recuit à  $1533\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $200\text{ s}$  sous  $7.5 * 10^{-2}\text{ mbar } O_2$  (profil de température en (h)) en (b), (c) et (f) (à différentes magnifications). On observe une structuration claire de la surface, et le profil de hauteur en (e) montre l'obtention de marches vicinales d'environ  $0.25\text{ nm}$  de hauteur.

L'étude réalisée dans [142] démontre aussi qu'il est possible de faire varier la hauteur des marches obtenues en modifiant les conditions de recuit.

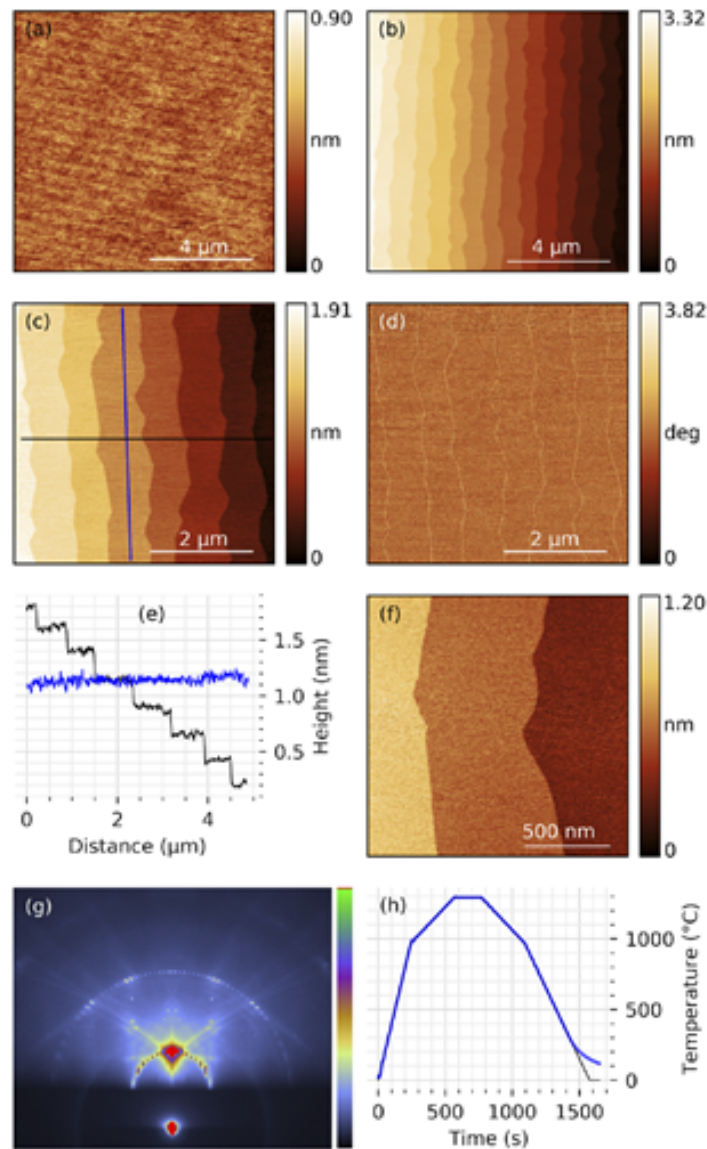


FIGURE 132 – Préparation thermique d’une surface (0001) de saphir à  $1533\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $200\text{ s}$  sous  $7.5 \times 10^{-2}\text{ mbar O}_2$ . (a) Image AFM du substrat reçu, (b), (c) et (f) images AFM du substrat après recuit à plusieurs grossissements, (d) image de phase correspondant à (c), (e) profils de hauteur selon les lignes marquées sur (c), (g) spectre RHEED de la surface suite au plateau à  $1533\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (h) profil de température pendant le recuit [142].

Une telle étude a également été réalisée dans [143], avec des recuits à l’air. Les résultats de traitement thermique des substrats de saphir sont présentés Figure 133. On peut voir les images AFM des substrats pour différents traitements thermiques, selon la durée et la température des recuits. Les surfaces optimales (bords de terrasses rectilignes) sont obtenues dans les conditions suivant la flèche noire. Les conditions les plus adaptées à notre situation sont représentées en (h), c’est-à-dire  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $8\text{ h}$ .

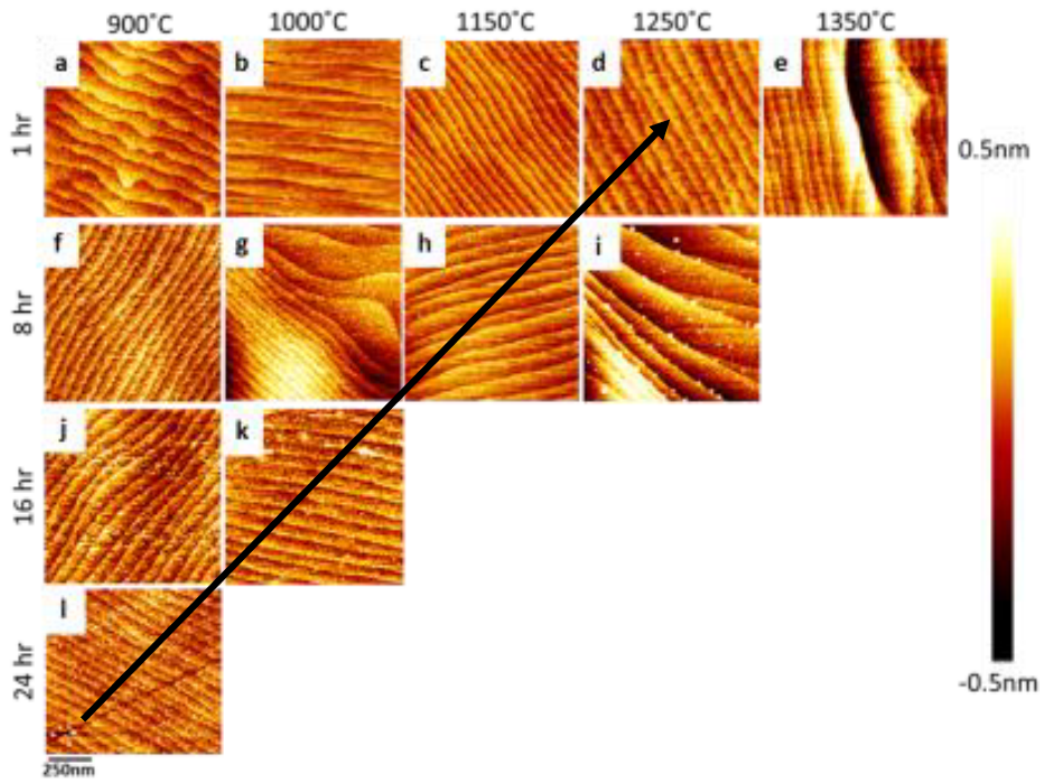


FIGURE 133 – Images AFM des substrats de saphir traités thermiquement. La reconstruction de surface est clairement observée lorsque la température de recuit est supérieure à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La surface optimale (bords de terrasses lisses) peut être obtenue dans la zone indiquée par la flèche en noir. Un recuit à plus haute température résulte en l'apparition de particules et en un regroupement des marches (step bunching) [143].

Les résultats obtenus par [142] et [143] sont très encourageants et nous poussent à réaliser une étude de recuit pour modifier la surface de nos substrats avant croissance. Notons que les conditions obtenues diffèrent dans ces deux études, ce qui peut être attribué au fait que [142] réalise des recuits sous  $7,5 \times 10^{-2}\text{ mbar}$  d' $\text{O}_2$  alors que [143] les réalise à l'air et à pression atmosphérique.

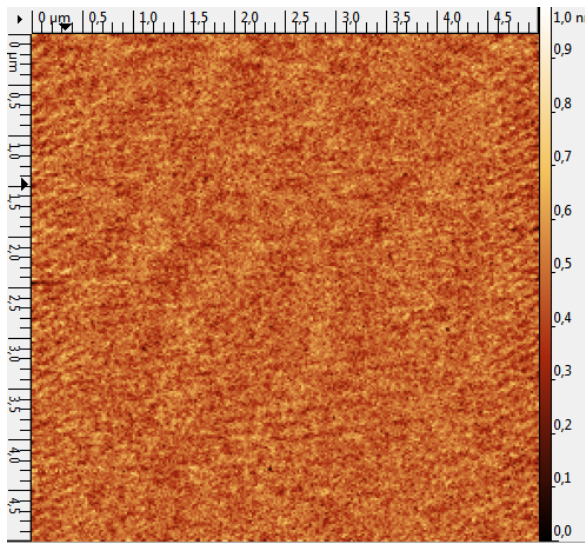
#### 6.4.6 Résultats obtenus

**Recuits haute température** Cette section présente les résultats de recuit des substrats de saphir que nous avons obtenus pour des échantillons recuits à haute température dans un four à parois chaudes. Nous avons dans un premier temps réalisé une étude de recuits à l'air entre  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. Ces résultats sont présentés Figures 134(b), 135(a) et 135(b). On peut y voir les profils AFM des surfaces.

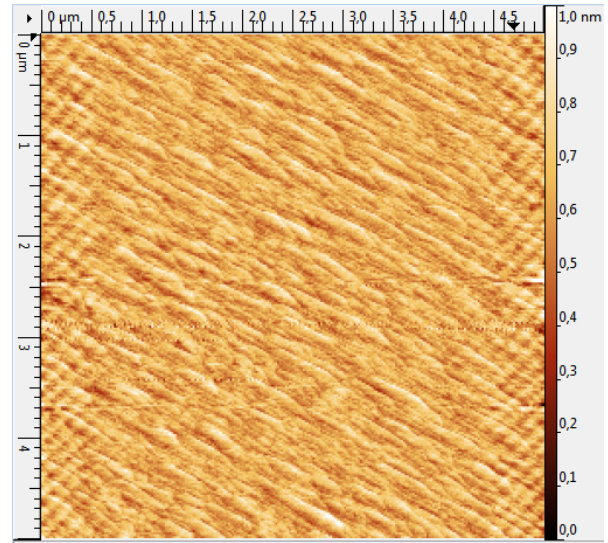
La surface obtenue après un recuit à  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes Figure 134(b) est comparable à la surface d'un échantillon sans recuit Figure 134(a). On peut voir que le recuit structure partiellement le saphir, mais que ces conditions ne sont pas suffisantes pour obtenir les terrasses voulues.



Notons que les stries observées en bord de zone analysée sont des artefacts de mesure et non des structures réellement présentes à la surface de l'échantillon.



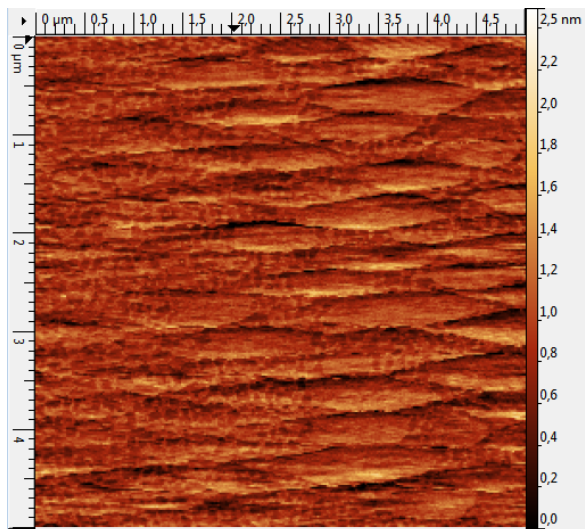
(a) Profil AFM d'un échantillon sans recuit.



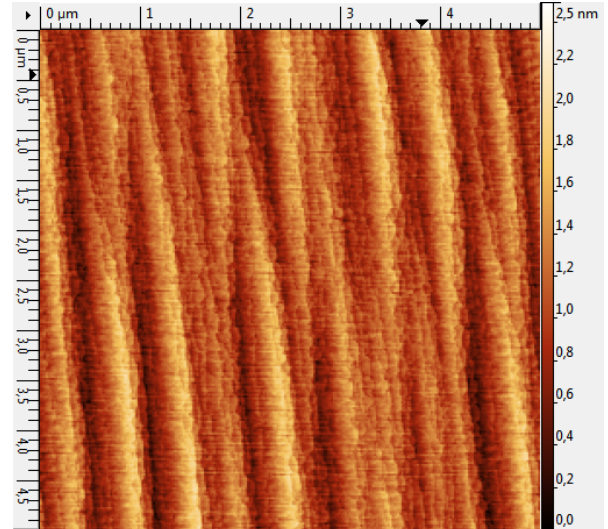
(b) Profil AFM d'un échantillon recuit à 1400 °C pendant 30 minutes.

FIGURE 134 – Profils AFM présentant pas ou peu de structuration.

On étudie alors des recuits à plus hautes températures, 1500 °C pour la Figure 135(a) et 1600 °C pour la Figure 135(b). La structuration est alors bien plus nette, et on observe des marches en formation à 1500 °C. A 1600 °C les marches semblent s'être dégradées, il n'est pas nécessaire d'étudier des températures supérieures. Nous nous concentrerons alors sur la gamme de température entre 1500 °C et 1600 °C.



(a) Profil AFM d'un échantillon recuit à 1500 °C pendant 30 minutes.



(b) Profil AFM d'un échantillon recuit à 1600 °C pendant 30 minutes.

FIGURE 135 – Profils AFM présentant une structuration importante.

Nous avons alors réalisé des tests de recuit tous les 15 °C entre 1500 °C et 1600 °C. L'optimum que nous avons obtenu est présenté Figures 136 et 138 pour un recuit à 1545 °C à l'air pendant 30 minutes. Les marches obtenues sont claires et bien définies, mais plus épaisses que les 0,5 nm que nous souhaitions.

On peut voir Figure 136 le profil AFM au centre du substrat et Figure 137 un profil linéaire dans cette zone. On observe des marches de hauteur assez inégales, entre 1 nm et 2,5 nm.

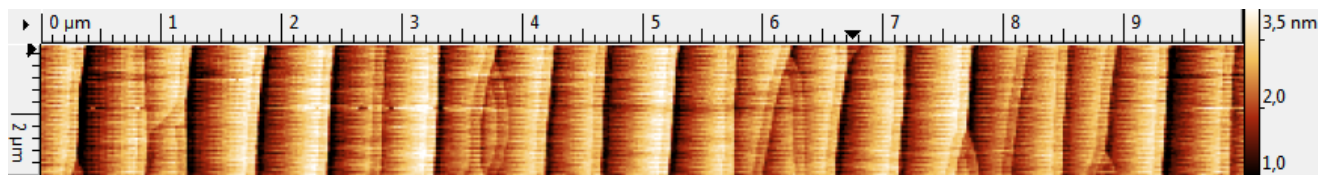


FIGURE 136 – Profil AFM au centre du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes.

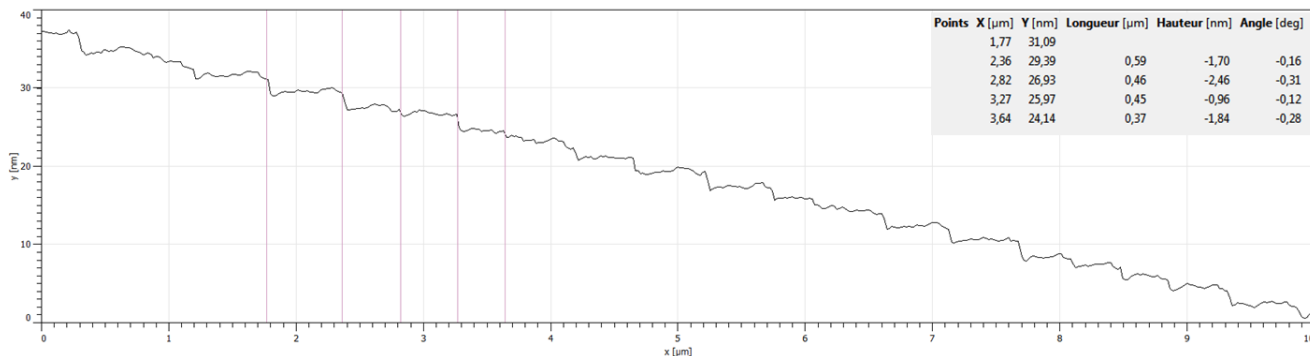


FIGURE 137 – Profil linéaire le long d'une ligne au centre du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes.

On peut voir Figure 138 le profil AFM au bord du substrat et Figure 139 un profil linéaire dans cette zone. On y observe des marches de hauteur plus régulières, entre 1 nm et 1,6 nm.

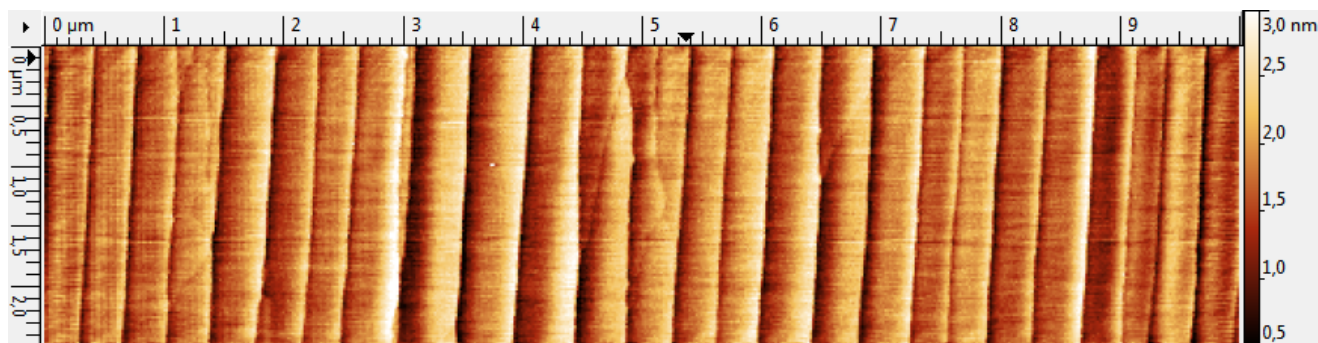


FIGURE 138 – Profil AFM au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes.

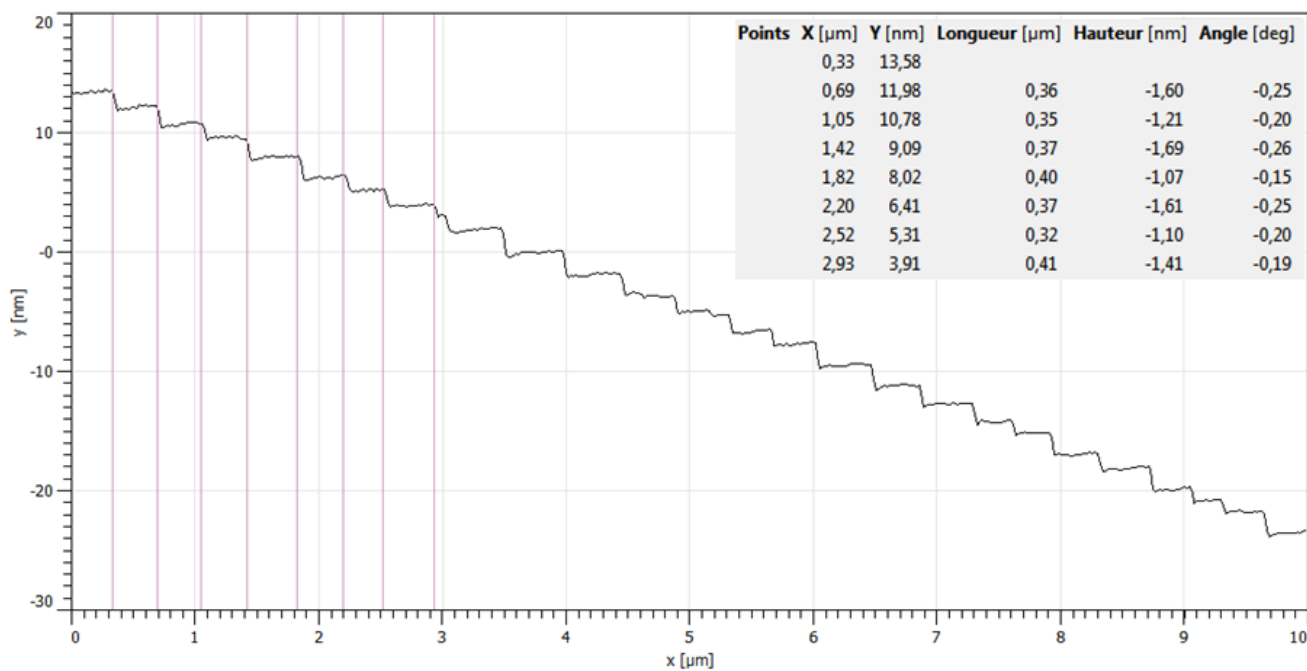


FIGURE 139 – Profil linéaire le long d’une ligne au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes.

La Figure 140 représente le profil au bord, vu en perspective. On peut voir la structure en terrasses du substrat et on calcule une valeur de 0,23 ° très proche de la désorientation de 0,25 ° spécifiée au fabricant.

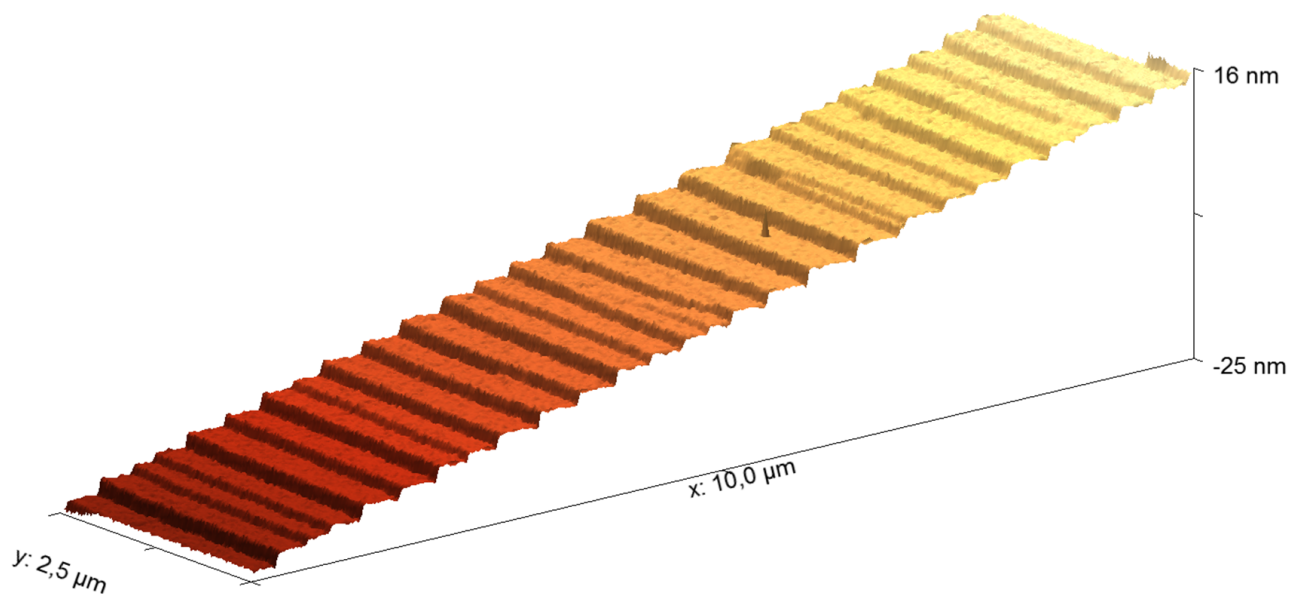


FIGURE 140 – Profil AFM au bord du substrat recuit à 1545 °C pendant 30 minutes, représenté en perspective.



**Recuits à plus basse température** Cette section présente les résultats de recuit des substrat de saphir que nous avons obtenus pour des échantillons recuits à moyenne température dans un four à lampes à parois froides, sous un flux d'oxygène. Une étude similaire à ce que nous avons présenté précédemment a été réalisée, et nous ne présentons ici que les résultats optimaux obtenus. On peut voir Figure 141 un profil AFM et Figure 142 un profil linéaire de la même zone pour un substrat de saphir recuit à 1150 °C pendant 10 minutes.

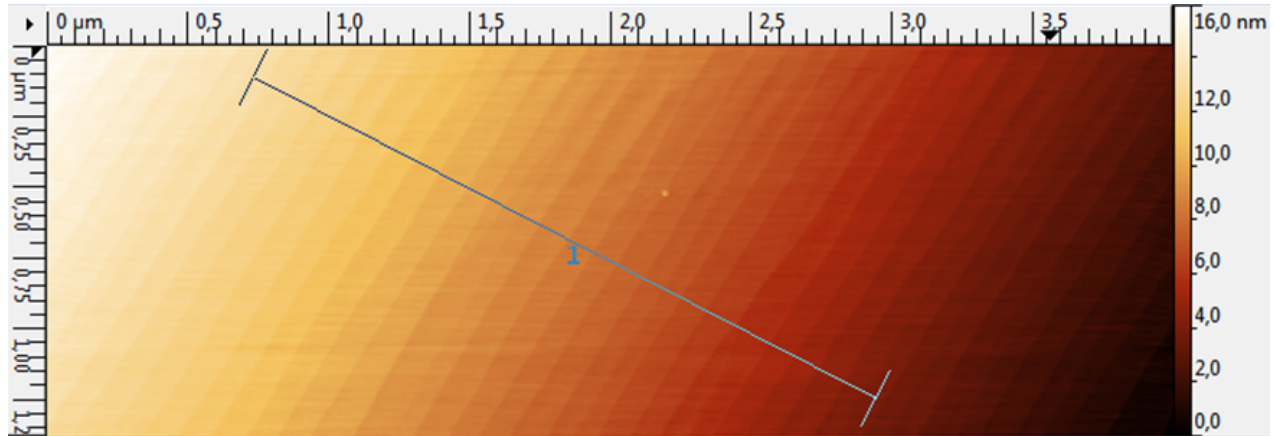


FIGURE 141 – Profil AFM au centre du substrat recuit à 1150 °C pendant 10 minutes.

On obtient des marches de hauteur assez homogènes, en moyenne hautes de 0,41 nm et larges de 100 nm (on retrouve également la désorientation de 0,25 °).

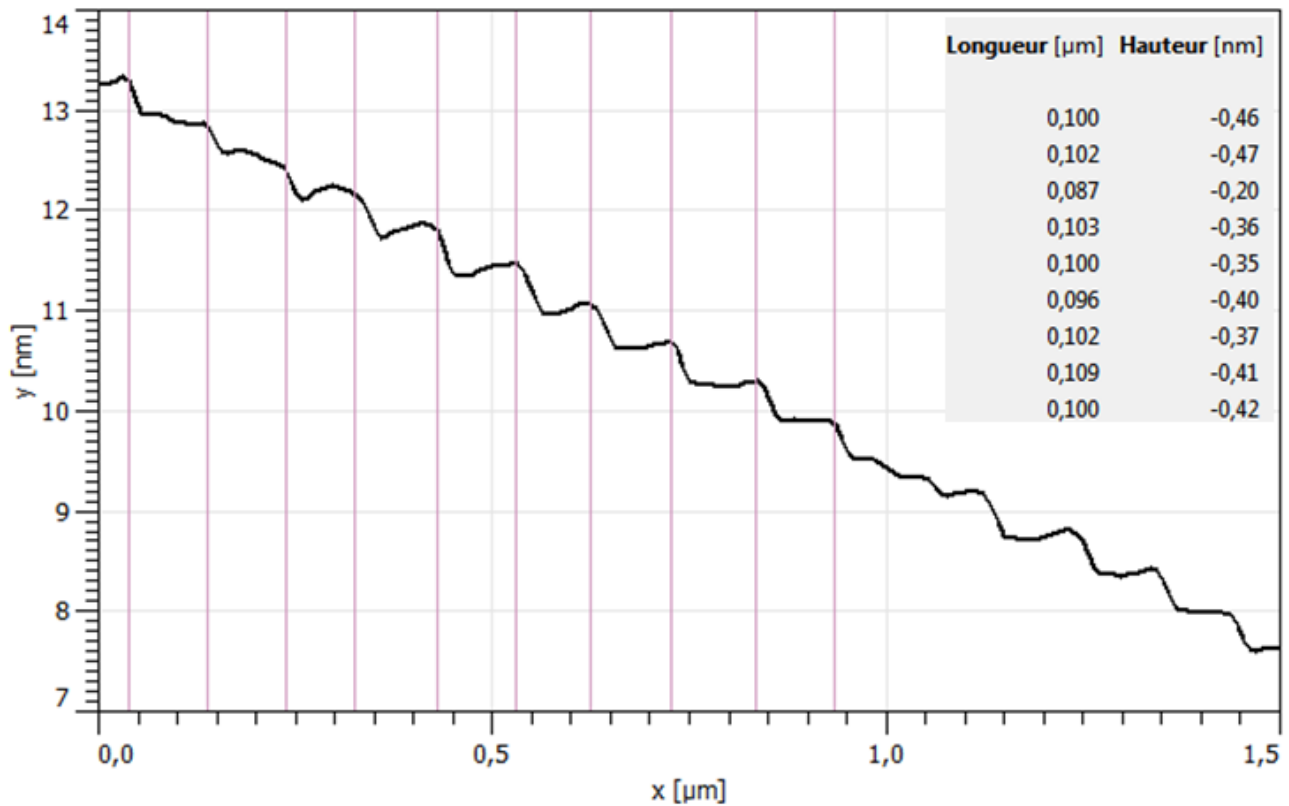


FIGURE 142 – Profil AFM au centre du substrat recuit à 1150 °C pendant 10 minutes.

Nous avons ainsi réussi à obtenir des substrats de saphir présentant une structure en terrasses à leur surface, ce qui va nous permettre de tester notre hypothèse de croissance épitaxiale latérale.

#### 6.4.7 Impact de la présence de surfaces vicinales sur la qualité cristalline de $PtSe_2$

**Substrat recuit à l'air à 1545 °C pendant 30 minutes** Dans ce paragraphe nous étudions un échantillon (SPt49) ayant subi une préparation de substrat et cru dans des conditions similaires à SPt17 (croissance à 520 °C et recuit à 681 °C). Le substrat utilisé pour SPt49 est recuit à l'air à 1545 °C pendant 30 minutes. Il s'agit de l'échantillon étudié dans la section précédente, dont la surface est caractérisée Figures 136 et 138. La topographie obtenue présente des terrasses inégales et inhomogènes.

Les spectres Raman en neuf points de cet échantillon sont présentés Figure 143. Ceux-ci démontrent la croissance homogène de  $PtSe_2$  de très bonne qualité cristalline (la largeur à mi-hauteur moyenne du pic  $E_g$  est de  $3,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce dernier paramètre est meilleur que celui obtenu sans préparation de substrat, mais la différence n'est pas significative.

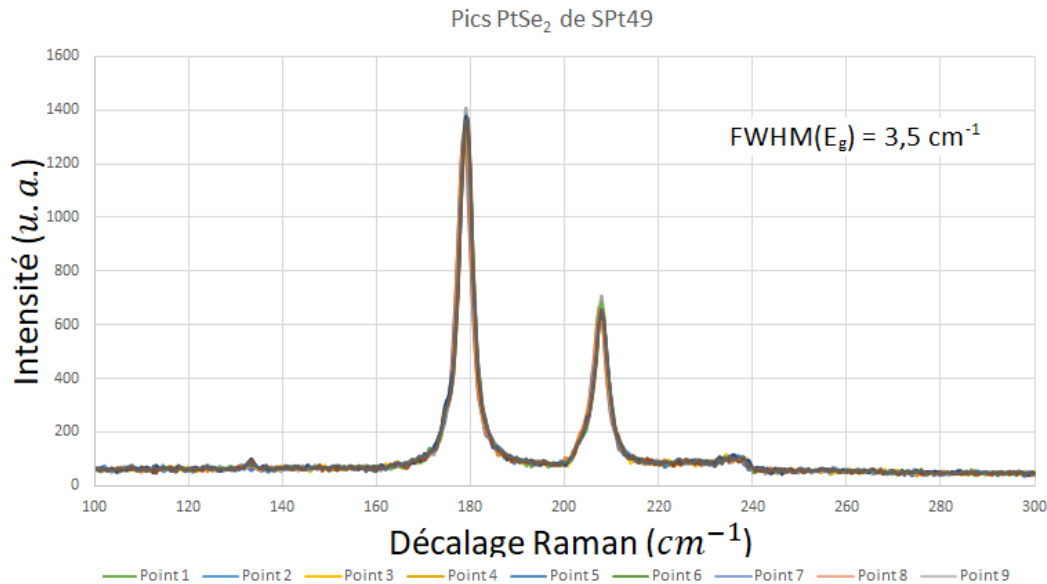


FIGURE 143 – Spectre Raman d'un échantillon ayant subi un recuit.

Le spectre RHEED de cet échantillon est présenté Figure 144. On observe les stries caractéristiques du  $PtSe_2$  et des intensités différentes selon l'azimut de l'échantillon. Ce spectre présente une structure similaire à ce que nous obtenons pour l'échantillon synthétisé sans le recuit à 1545 °C pendant 30 min, les raies sont cependant bien plus intenses à un courant de faisceau comparable.

Afin d'avoir une meilleure idée des orientations cristallines de la texture de fibre, nous analysons l'échantillon par DRX. La Figure 145 présente les 2 diffractogrammes  $2\theta_\chi/\phi$   $Al_2O_3$  dénotées  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . On observe alors tous les plans  $PtSe_2$  ( $hk0$ ), c'est à dire les plans perpendiculaires à  $PtSe_2$  (001). On en déduit que l'on a une structure de fibre.

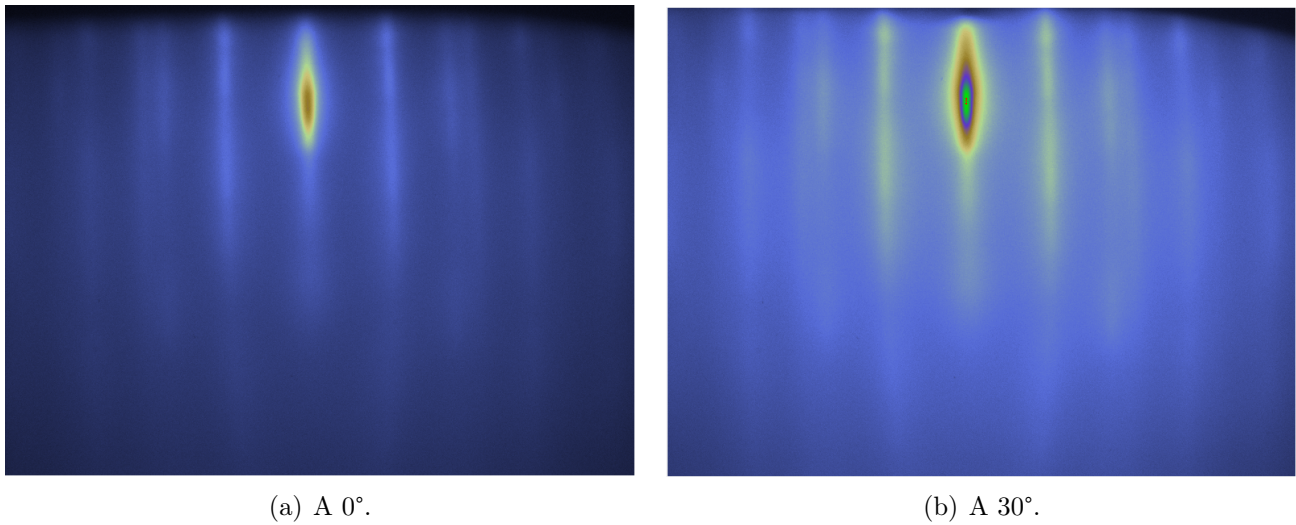


FIGURE 144 – Spectre RHEED après croissance de  $PtSe_2$  sur substrat de saphir recuit à  $1545\text{ }^\circ\text{C}$  durant  $30\text{ min}$ .

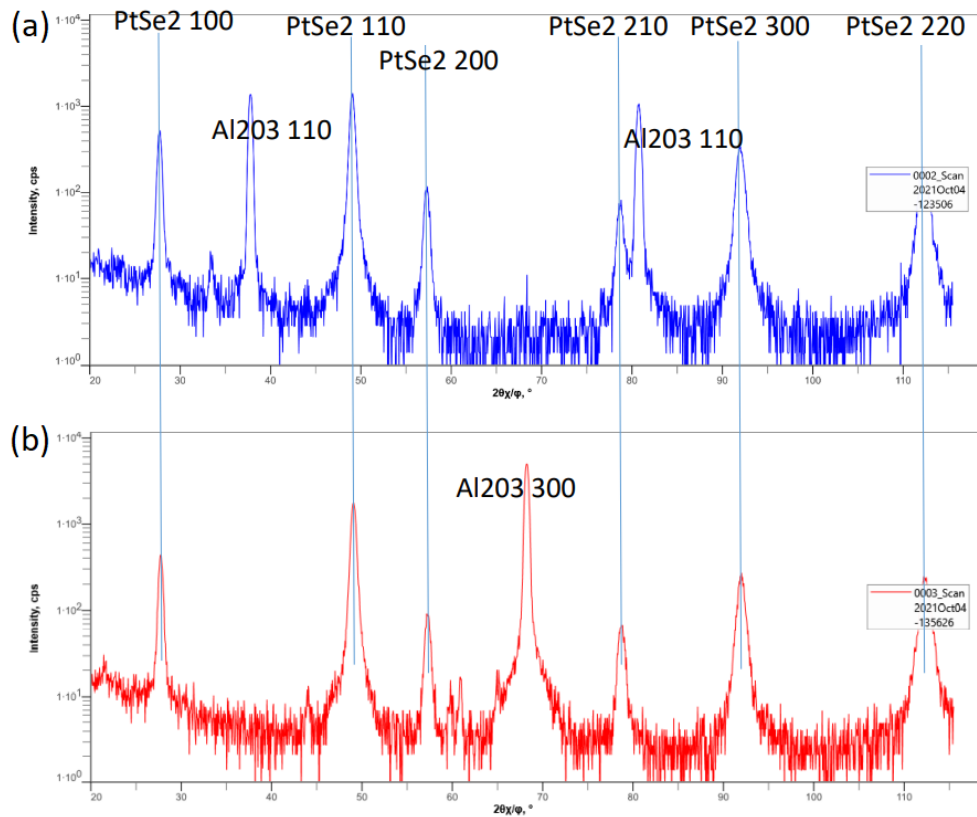


FIGURE 145 – Diffractogrammes  $2\theta_\chi/\phi$  selon  $Al_2O_3$  dénotées  $\langle 100 \rangle$  (a) et  $\langle 110 \rangle$  (b).

De la même façon que pour SPT17, nous avons effectué un phi scan, l'angle  $2\theta_\chi$  du détecteur étant positionné sur le pic  $PtSe_2$  (110). Le spectre en échelle linéaire résultant est présenté Figure 146. On observe cette fois-ci que deux catégories de pics (séparées de  $30^\circ$ ) émergent du fond. Au sein de chaque catégorie les pics sont séparés de  $60^\circ$ , reflétant la symétrie d'ordre 6 apparente

attendue pour le  $PtSe_2$ <sup>8</sup> La première catégorie donne des pics larges et peu intenses, indiquant un faible nombre de cristallites suivant un type d'orientation. La seconde donne des pics plus étroits et intenses, indiquant un plus grand nombre de cristallites suivant cette orientation, avec une différence d'azimut de  $30^\circ$  par rapport à la première. Enfin le fond non nul indique la présence d'une texture de fibre avec un grand nombre de cristallites présentant un angle azimutal aléatoire.

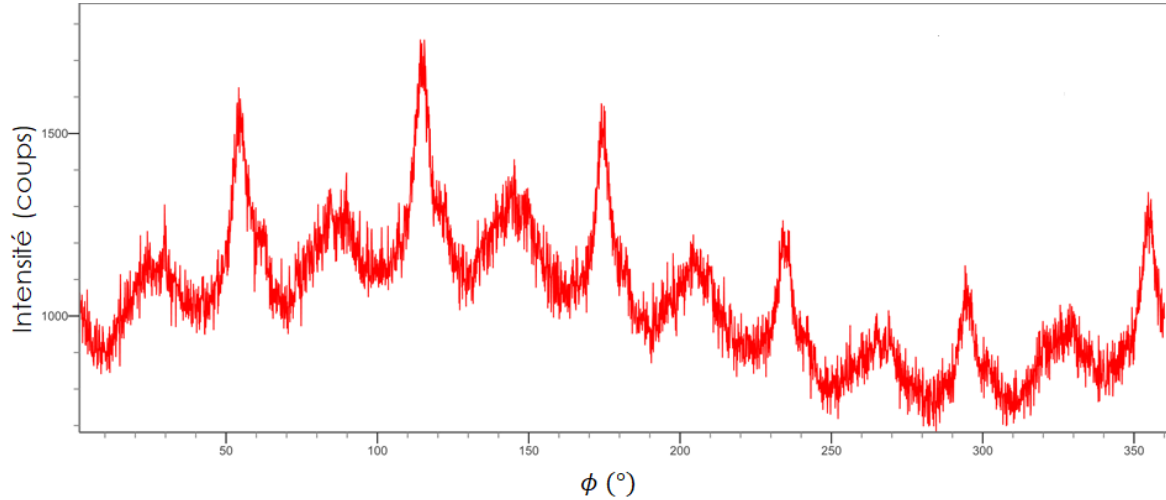


FIGURE 146 – Diffractogramme des rayons X en incidence rasante de type phi scan, l'angle  $2\theta_x$  du détecteur étant fixé selon le pic (110) du  $PtSe_2$  pour un échantillon ayant subi un recuit à  $1545^\circ C$  pendant  $30\text{ min}$ .

Notons que le réglage de l'angle d'incidence du faisceau X ( $0,4^\circ$ ) se fait par rapport à la surface de l'échantillon. Au vu de la désorientation du substrat, les plans cristallins sont analysés selon un angle d'incidence qui varie (de  $\pm 0,25^\circ$ ) lors de la rotation de l'échantillon. Cette variation va moduler l'intensité observée sur le capteur et explique la variation en fonction de  $\phi$  que l'on observe sur le fond continu. Cette modulation est également présente sur les pics tous les  $30^\circ$ .

**Substrat recuit à  $1150^\circ C$  pendant 10 minutes** Dans ce paragraphe nous étudions un échantillon (SPt69) ayant subi une préparation de substrat et cru dans des conditions similaires à SPt17 (croissance à  $520^\circ C$  et recuit à  $681^\circ C$ ). Le substrat utilisé pour SPt69 est recuit sous flux d'oxygène à  $1150^\circ C$  pendant 10 minutes. Il s'agit de l'échantillon étudié dans la section précédente, dont la surface est caractérisée Figures 141 et 142. La topographie obtenue présente des terrasses plus égales et homogènes que SPt49.

Les spectres Raman en neuf points de cet échantillon sont présentés Figure 147. Ceux-ci démontrent la croissance homogène de  $PtSe_2$  de très bonne qualité cristalline (la largeur à mi-hauteur moyenne du pic  $E_g$  est de  $3,5\text{ cm}^{-1}$  et celle du pic  $A_{1g}$  de  $3,3\text{ cm}^{-1}$ ). Ce dernier paramètre est meilleur que celui obtenu sans préparation de substrat, mais la différence n'est pas significative.

8. En fait, le matériau a une symétrie d'ordre 3, mais les plans  $PtSe_2$  (110) étant verticaux on obtient un pic de diffraction pour  $\phi$  (110) et  $\phi$  (110) +  $180^\circ$ . Cette mesure présente donc une symétrie d'ordre 6.

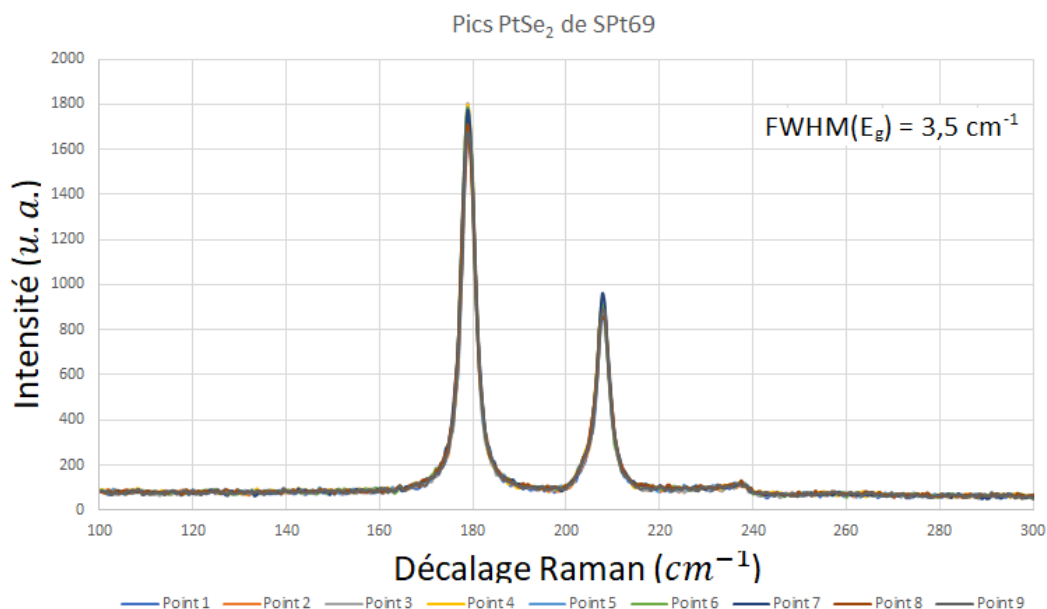
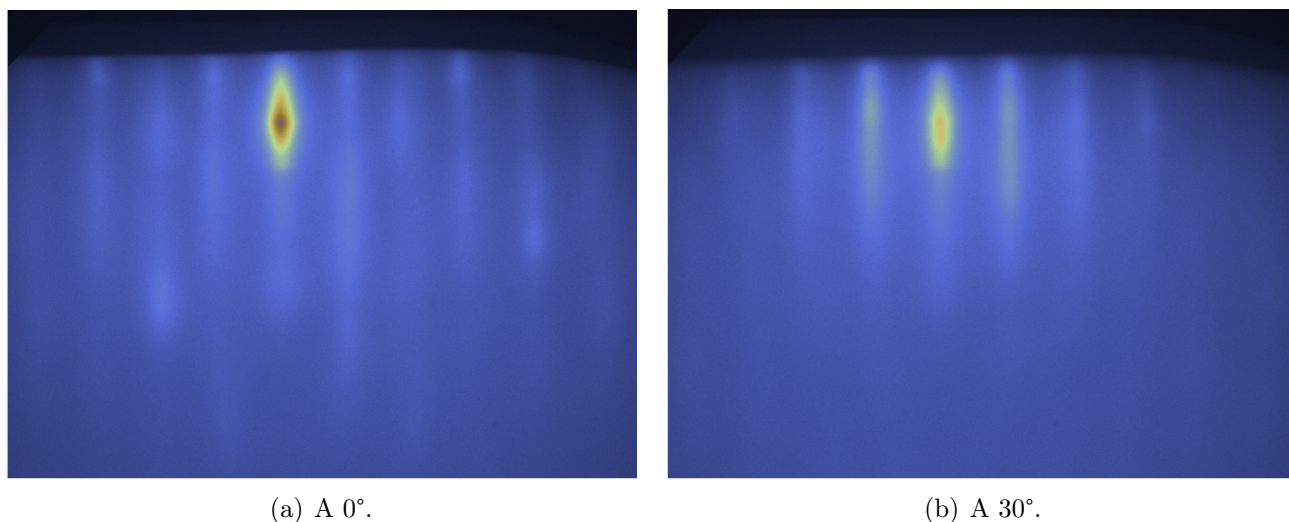


FIGURE 147 – Spectre Raman d'un échantillon ayant subi un recuit.

Le spectre RHEED de cet échantillon est présenté Figure 148. On observe les stries caractéristiques du  $PtSe_2$  et des intensités différentes selon l'azimut de l'échantillon. Ce spectre présente une structure similaire à ce que nous obtenons pour l'échantillon synthétisé sans le recuit à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 min, les raies sont cependant bien plus intenses à un courant de faisceau comparable et les deux orientations présentent des différences notables, laissant présager une configuration différente.



(a) A  $0^\circ$ .

(b) A  $30^\circ$ .

FIGURE 148 – Spectre RHEED après croissance de  $PtSe_2$  sur substrat de saphir recuit à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durant 10 min.

Une image MEB de cet échantillon est présentée Figure 149. On peut voir la surface du  $PtSe_2$ , qui s'organise en cristallites de taille d'environ  $30\text{ nm}$  de côté.



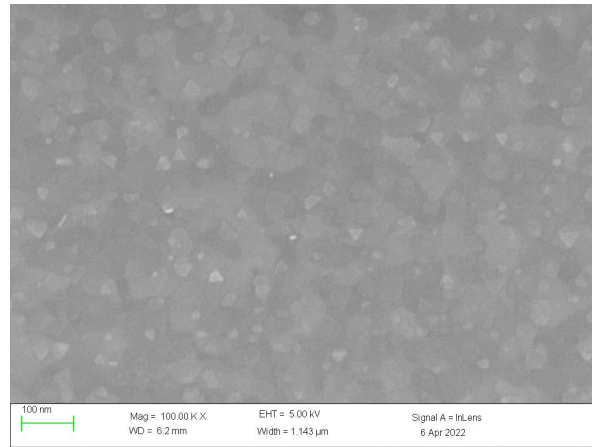


FIGURE 149 – Image MEB d’un échantillon après croissance de  $PtSe_2$  sur substrat de saphir recuit à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durant  $10\text{ min}$ . On peut voir des cristallites de taille de l’ordre de  $30\text{ nm}$ .

Afin d’avoir une meilleure idée des orientations cristallines de la texture de fibre, nous analysons l’échantillon par DRX. La Figure 150 présente les 2 diffractogrammes  $2\theta_x/\phi$   $Al_2O_3$   $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . On observe alors tous les plans  $PtSe_2$  (hk0), c’est à dire les plans perpendiculaires à  $PtSe_2$  (001). On en déduit que l’on a une structure de fibre.

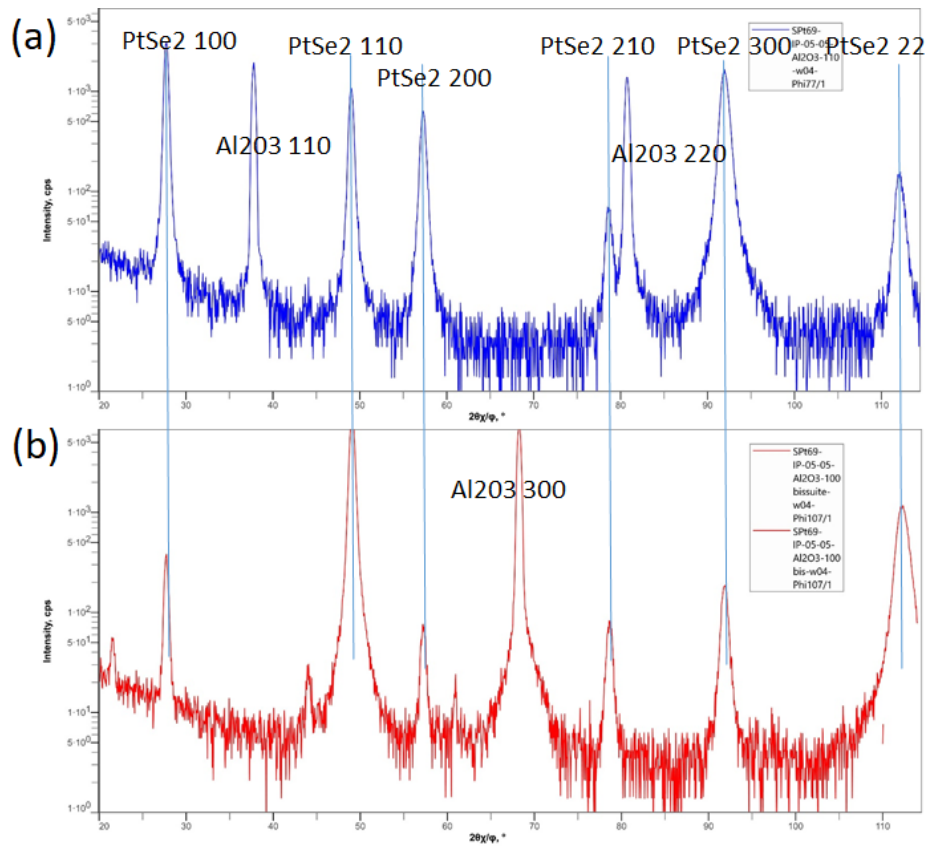


FIGURE 150 – Diffractogrammes  $2\theta_x/\phi$  selon  $Al_2O_3$   $\langle 100 \rangle$  (a) et  $\langle 110 \rangle$  (b).

De la même façon que pour SPT17, nous avons effectué un phi scan, l’angle  $2\theta_x$  du détecteur étant positionné sur le pic  $PtSe_2$  (110). Le spectre en échelle linéaire résultant est présenté Figure 151.



On observe cette fois-ci qu'une orientation est nettement privilégiée. Les diffractogrammes  $2\theta_x/\phi$  indiquent qu'il s'agit d'une épitaxie  $PtSe_2 <100>$  parallèle à  $Al_2O_3 <110>$ <sup>9</sup>. On observe toutefois un fond continu intense entre les pics, démontrant la présence d'un nombre important de grains sans orientation privilégiée dans le plan.

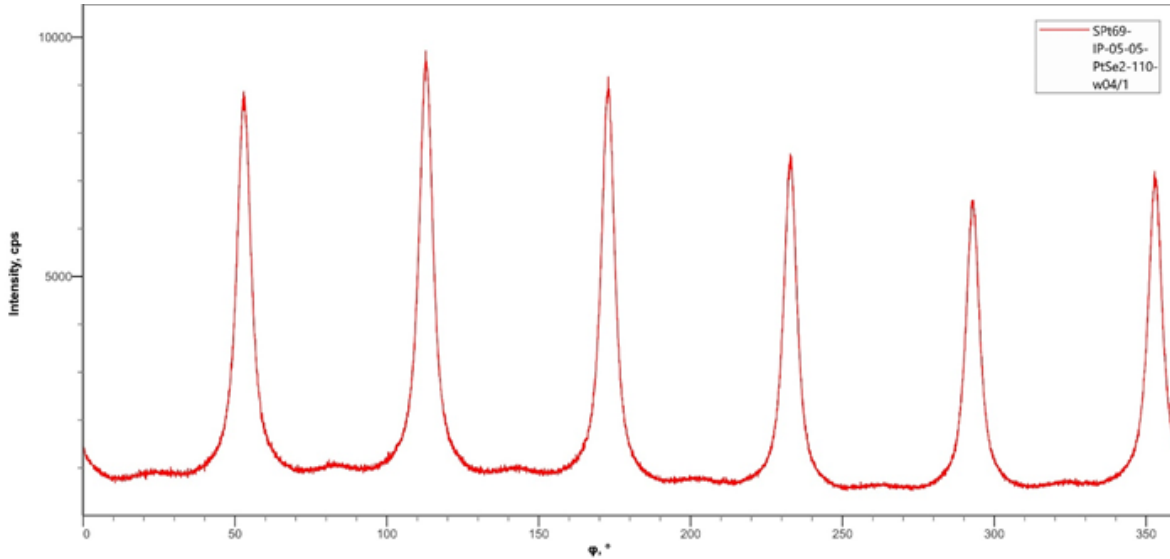


FIGURE 151 – Diffractogramme des rayons X en incidence rasante de type phi scan, l'angle  $2\theta_x$  du détecteur étant fixé selon le pic (110) du  $PtSe_2$  pour un échantillon ayant subi un recuit à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $10\text{ min}$ .

Ces résultats nous permettent d'avancer l'hypothèse d'une épitaxie latérale, mais avec des marches plus grandes que la taille des domaines. Les cristallites ont une taille moyenne de  $30\text{ nm}$  indiquant que les nucléis à l'origine des cristallites sont distants de  $30\text{ nm}$ . Les marches étant de longueur  $100\text{ nm}$ , on comprend que des cristallites nucléent sans interaction avec le bord des marches. Elles ont alors une orientation azimutale aléatoire et participent au fond continu observé Figure 151.

#### 6.4.8 Impact de l'épaisseur déposée sur substrat de saphir non recuit

**Etude spécifique** Dans cette section nous étudions l'impact de l'épaisseur de métal déposée sur substrat de saphir sans recuit. Les conditions de croissance sont identiques pour tous les échantillons, à savoir une croissance à  $597\text{ }^\circ\text{C}$  sans recuit, pour un flux de sélénium de  $0.5\text{ }\dot{\text{A}}/\text{s}$ . Nous varions alors la durée de la croissance en conservant le flux de platine constant à  $0.003\text{ }\dot{\text{A}}/\text{s}$ . Cette mesure "au quartz" nous donne un équivalent en épaisseur platine, correspondant à l'épaisseur de platine déposée sur la balance à quartz pendant une croissance de même durée, sans flux de sélénium. Cette valeur ne correspond pas à l'épaisseur effective de  $PtSe_2$  déposée.

Les échantillons obtenus pour une épaisseur équivalente de platine de  $3\text{ nm}$ ,  $1\text{ nm}$ ,  $0,5\text{ nm}$  et  $0,2\text{ nm}$  sont analysés par RHEED et spectroscopie Raman. Les spectres Raman obtenus sont présentés Figure 152. Le pic en bleu " $3\text{ nm}$  de platine" correspond aux conditions étudiées précédemment, il s'agit donc de notre échantillon témoin.

- Nous comparons dans un premier temps les largeurs à mi-hauteur du pic  $E_g$ , caractéristiques de la qualité cristalline :

9. Donc  $PtSe_2 <10\bar{1}0>$  parallèle à  $Al_2O_3 <11\bar{2}0>$ , ce qui veut dire que les plans m du matériau 2D sont parallèles aux plans a du saphir (perpendiculaires aux bords de marches).

L'échantillon témoin présente une largeur à mi-hauteur de  $4,0 \text{ cm}^{-1}$ ; l'échantillon "1 nm de platine" présente un pic  $E_g$  plus intense et plus large ( $4,3 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que "0,5 nm de platine" présente un pic  $E_g$  plus large ( $4,7 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette légère différence de largeur de pic tend à indiquer que la qualité cristalline des échantillons s'améliore lorsque l'épaisseur augmente.

- Nous comparons dans un deuxième temps les largeurs à mi-hauteur du pic  $A_{1g}$ , provenant de modes hors plan :

L'échantillon témoin présente une largeur à mi-hauteur de  $4,6 \text{ cm}^{-1}$ ; l'échantillon "1 nm de platine" présente un pic  $A_{1g}$  bien plus large ( $7,1 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que "0,5 nm de platine" présente un pic moins intense mais aussi large ( $7,1 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi la largeur à mi-hauteur de ce pic augmente fortement avec la diminution du nombre de couches, ce qui est cohérent avec son origine physique.

Nos résultats semblent démontrer que la qualité cristalline des échantillons évolue peu avec l'épaisseur, mais que la largeur à mi-hauteur du pic  $A_{1g}$  évolue fortement. Ceci donne une variation du ratio d'intensité entre les pics  $E_g$  et  $A_{1g}$ , de 2,7 pour 3 nm à 3,6 pour 1 nm et 0,5 nm. Cette donnée pourrait dès lors s'avérer être un critère pertinent de mesure de l'épaisseur de l'échantillon avec les données Raman. Etant lié également à la qualité cristalline de la couche, il serait intéressant de réaliser des tests de croissance supplémentaires afin de valider ou non la pertinence d'une mesure  $FWHM(A_{1g})/FWHM(E_g)$  pour avoir une donnée quantitative sur l'épaisseur des échantillons.

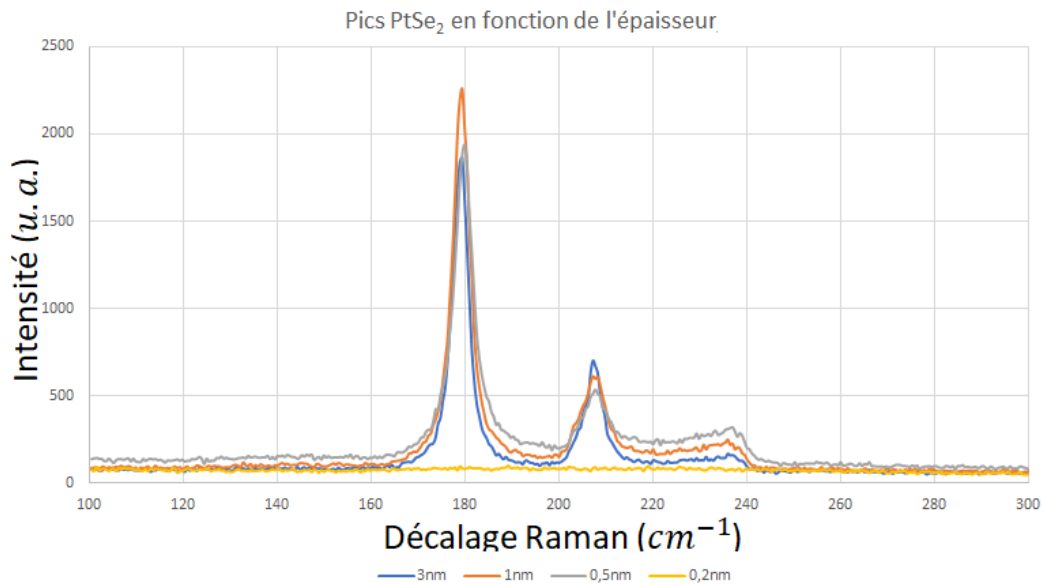


FIGURE 152 – Spectres Raman d'échantillons de  $PtSe_2$  en fonction de l'épaisseur de Pt déposée. On observe une augmentation faible de la largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  lorsque l'épaisseur diminue et une augmentation importante pour le pic  $A_{1g}$ . Le dépôt équivalent à 0,2 nm de platine ne donne pas de pics Raman.

L'homogénéité observée au Raman se détériore à mesure que l'épaisseur diminue, le temps de croissance plus court ne permet pas l'obtention d'une couche homogène pour le moment.

Enfin l'échantillon résultant d'un dépôt de 0,2 nm de platine ne présente pas de pic Raman détectable. Nous observons une épaisseur effective de 15 couches pour 3 nm de platine, ce qui correspondrait à une monocouche pour 0,2 nm (si on considère le processus linéaire). Une étude

approfondie permettrait de déterminer si l'absence de signal est due à une très forte inhomogénéité locale.

Les spectres RHEED obtenus sont présentés Figures 153 et 154 pour les échantillons les plus épais et pour les échantillons les plus fins. On observe pour 3 nm, 1 nm et 0,5 nm un spectre caractéristique du  $PtSe_2$  de moins en moins intense avec la diminution de l'épaisseur. La réduction de l'intensité rend l'analyse plus difficile, mais on observe un léger élargissement des raies RHEED ce qui semble indiquer une réduction de la taille des domaines.

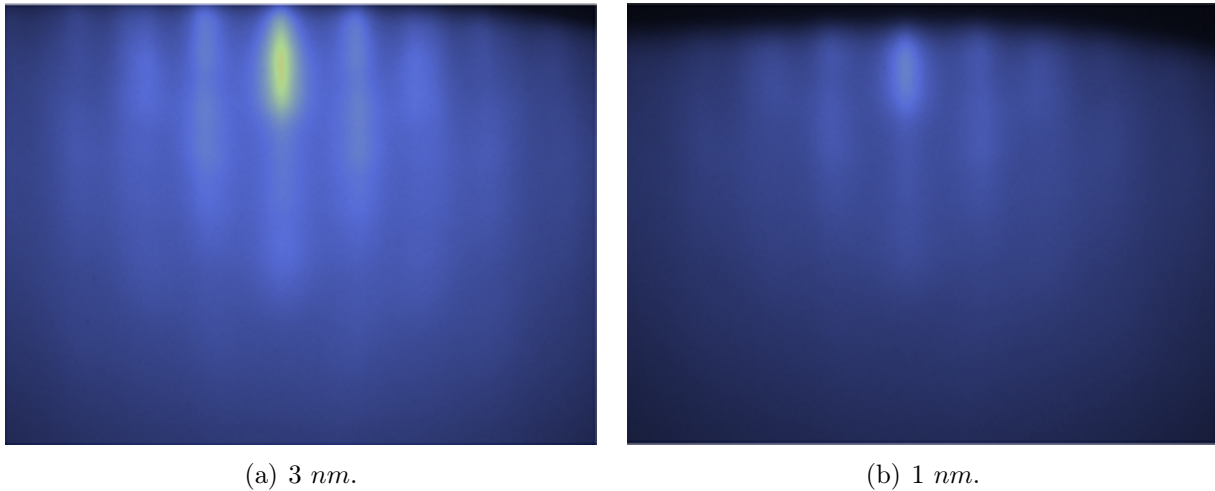


FIGURE 153 – Spectres RHEED d'échantillons d'épaisseurs différentes.

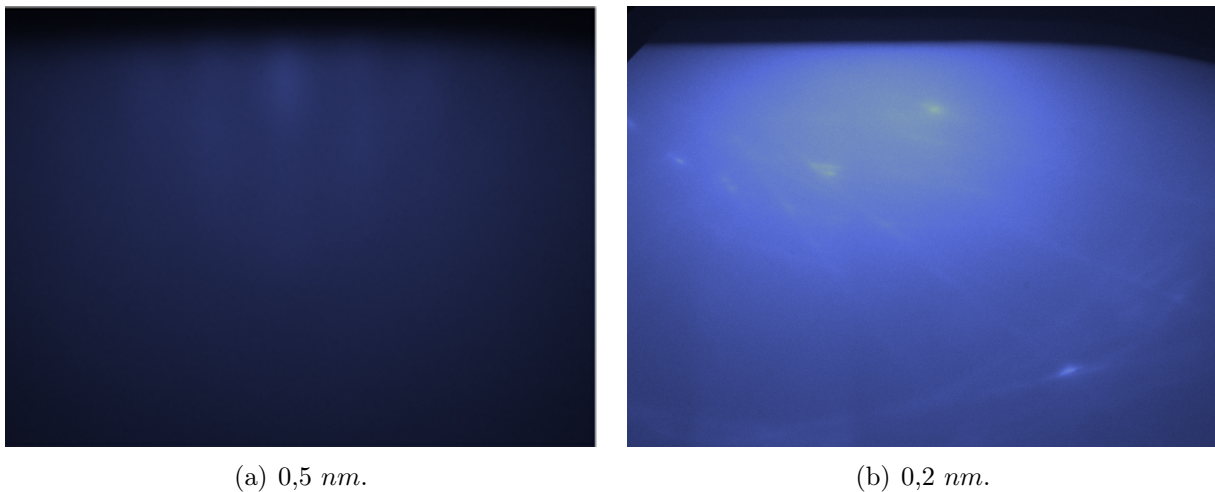


FIGURE 154 – Spectres RHEED d'échantillons d'épaisseurs différentes.

Enfin pour l'échantillon avec 0,2 nm de platine déposé (Figure 154(b)) la figure RHEED obtenue correspond à celle du saphir en moins marqué, indiquant qu'une couche fine de matériau est déposée sur le substrat. Cette couche ne semble pas assez épaisse pour que l'on obtienne le signal RHEED du  $PtSe_2$ , confirmant les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

Ainsi nous pouvons varier l'épaisseur de la couche de diséléniure de platine déposée en jouant sur la durée de la croissance. On observe une légère diminution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman  $E_g$  indiquant une légère amélioration de la qualité cristalline des couches au cours de la

croissance. Pour un dépôt équivalent à  $0,2 \text{ nm}$  de Pt nous n'observons pas de signal Raman ou RHEED, pouvant indiquer que la couche déposée est trop inhomogène. Une étude des premières étapes de la croissance, en particulier de la nucléation, semble nécessaire.

#### 6.4.9 Analyse chimique de la couche

Dans cette section nous nous intéressons à l'étude chimique des couches crues.

**EDS** Dans un premier temps nous analysons les couches obtenues à l'EDS, afin d'obtenir de ratio des pics EDS Pt/Al. Cette information permet d'avoir une idée de la quantité de platine dans une zone analysée constante (les paramètres d'acquisition utilisés sont identiques pour tous les échantillons) et donc une information qualitative sur l'épaisseur de la couche de  $PtSe_2$ .

Les résultats obtenus pour tous les échantillons synthétisés avec  $3 \text{ nm}$  d'équivalent platine sont présentés Figure 155, en fonction du numéro de la croissance. Notons que les conditions de croissance varient selon les échantillons, ce qui peut être source de variations dans l'épaisseur déposée.

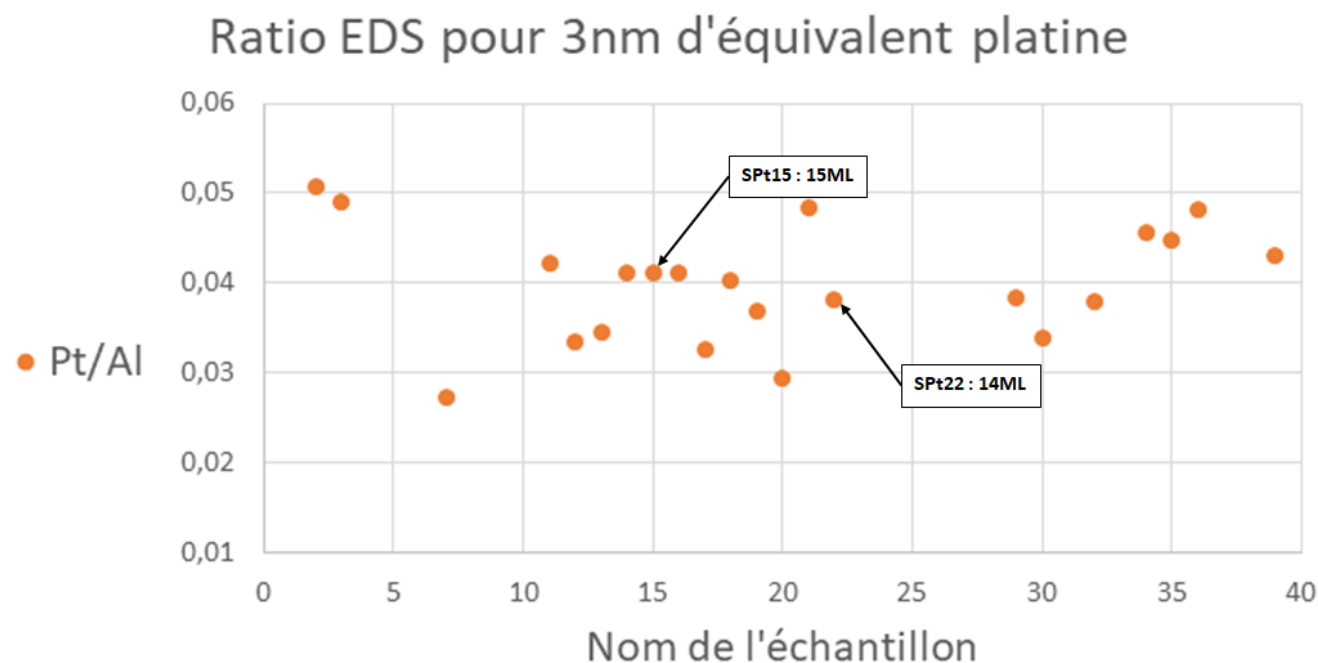


FIGURE 155 – Ratio EDS Pt/Al pour les échantillons synthétisés avec  $3 \text{ nm}$  d'équivalent platine.

Nous avons présenté au paragraphe 6.3.2 les images TEM en coupe de deux échantillons (SPt15 et SPt22). Ces données nous permettent d'avoir une information quantitative sur l'épaisseur du  $PtSe_2$ , données que nous avons intégrées Figure 155.

Les ratios obtenus forment une gaussienne (de moyenne  $0,04$  et d'écart-type  $0,005$ ). Les résultats obtenus indiquent une bonne reproductibilité en terme d'épaisseur et confirment la pertinence d'utiliser l'épaisseur équivalent de platine comme paramètre de contrôle.

**XPS** Dans un deuxième temps nous analysons les couches obtenues à l’XPS (raie  $k_\alpha$  du magnésium). L’identification des raies est faite à l’aide de différents articles et de la table en annexe. Le principal objectif de ces mesures est de déterminer si on observe la présence de platine et de sélénium n’ayant pas réagi ou de  $Pt_xSe_{2-y}$  non stoechiométrique.

Sur la Figure 156 on peut voir que les deux échantillons SPt3 et SPt17 (conditions de croissance sur le graphique) présentent tous deux le pic Pt 4f à l’XPS : Pt  $4f_{7/2}$  localisé à 72,8 eV et 72,99 eV respectivement, et Pt  $4f_{5/2}$  localisé à 76,18 eV et 76,25 eV respectivement. Ces valeurs sont attribuées sans ambiguïté au platine dans  $PtSe_2$  [44] [48] [59].

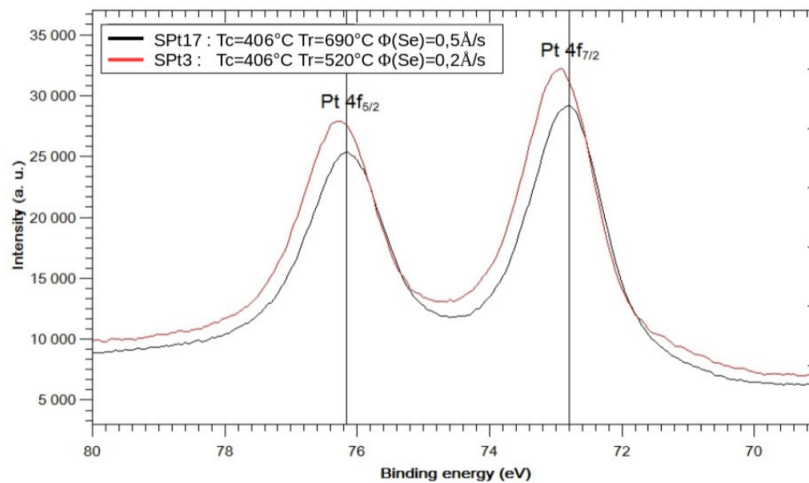


FIGURE 156 – Spectres XPS de Pt4f pour deux échantillons recuits à des températures différentes et sous différents flux de sélénium.

Nous confirmons ainsi les résultats Raman et EDS quant à la croissance de diséléniure de platine. De plus nous n’observons pas d’autres contributions sur ce spectre, ce qui indique au premier abord l’absence de  $PtSe_2$  non stoechiométrique et d’oxyde de platine. L’absence des pics caractéristique de  $Pt^0$  (71,2 eV et 74,5 eV pour Pt  $4f_{7/2}$  et Pt  $4f_{5/2}$  respectivement) ou d’épaule caractéristique d’un oxyde en faible quantité ( $PtO$  à 72,4 eV et  $PtO_2$  à 74,9 eV) confirment que l’entièreté du platine est sélénisé.

Sur la Figure 157 on peut voir que l’échantillon SPt17 présente le pic Se 3d à 54,45 eV<sup>10</sup> pouvant être attribué au sélénium de  $PtSe_2$  [44] [48] [58] [59]. L’identification exacte des contributions au pic Se 3d observée est complexe car les pics caractéristique de  $Se^0$  (54,6 eV et 55,5 eV pour Se  $3d_{5/2}$  et Se  $3d_{3/2}$  respectivement) et ceux de Se dans  $PtSe_2$  sont proches. Ce résultat est à confirmer par des mesures à plus haute résolution.

10. Ce pic est en réalité un doublet mais la résolution de l’appareil utilisé le fait apparaître en singulet.

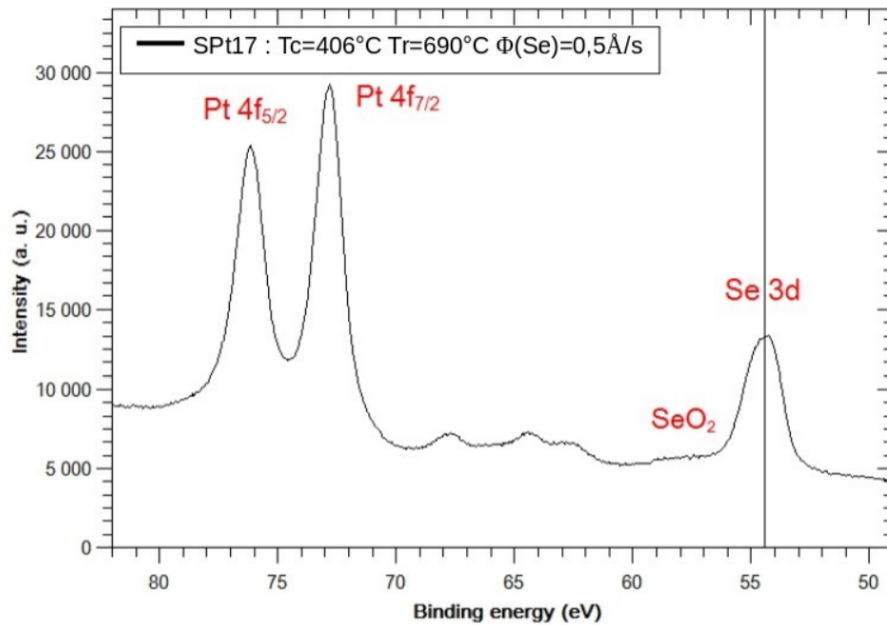


FIGURE 157 – Spectres XPS de Pt4f et Se3d pour l'échantillon SPt17.

Un second pic localisé à 57,5 eV est de plus visible Figure 157. Il peut être attribué au sélénium dans  $SeO_2$  selon [144] [145]. L'échantillon SPt17 ayant été exposé à l'air pendant plusieurs semaines avant la mesure, une contamination est probable.

Les analyses des spectres XPS obtenus confirment bien la formation de  $PtSe_2$  stœchiométrique et l'absence de platine ou de sélénium non réagit en surface.

## 6.5 Sur $SiO_2/Si$

Les substrats de silicium sont les plus utilisés en microélectronique. Les substrats monocristallins de haute pureté sont recouverts d'une couche de silice thermique d'épaisseur contrôlée. Le substrat peut alors jouer le rôle de grille en face arrière, ce qui facilite la fabrication de composants de test.

Nous avons réalisé plusieurs tests de croissance afin de caractériser le potentiel des substrats de  $SiO_2/Si$  pour notre étude. Nous avons réalisé des croissances à  $T_c=436^\circ C$  et  $544^\circ C$  avec ou sans recuit à  $704^\circ C$ . Les échantillons obtenus sont analysés par spectroscopie Raman, et les résultats sont présentés Figure 158.



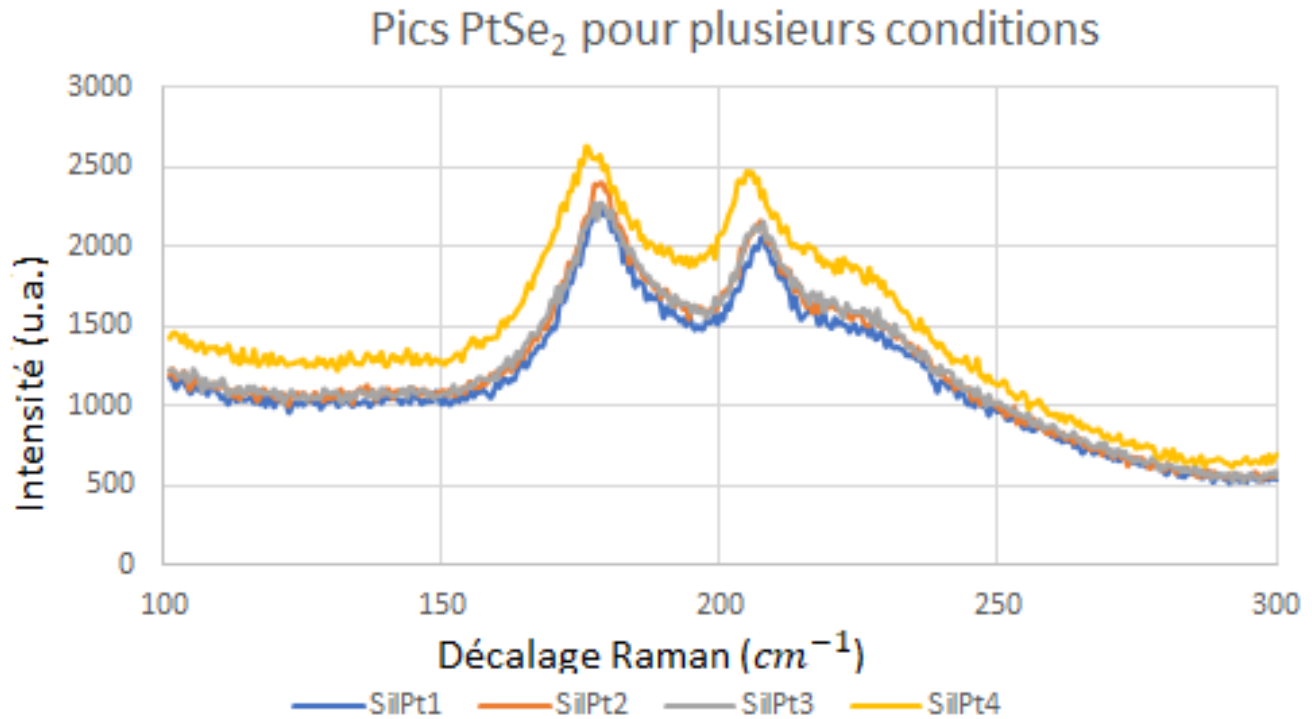


FIGURE 158 – Pics Raman du  $PtSe_2$  sur substrat  $SiO_2$  pour plusieurs conditions de croissance.

Nous observons la croissance de diséléniure de platine, mais le signal Raman est faible et le pic  $E_g$  est large (entre 15 et 20  $cm^{-1}$  selon les conditions). Ces résultats indiquent une qualité cristalline obtenue faible, ce qui est confirmé par les spectres RHEED Figures 159 et 160 .

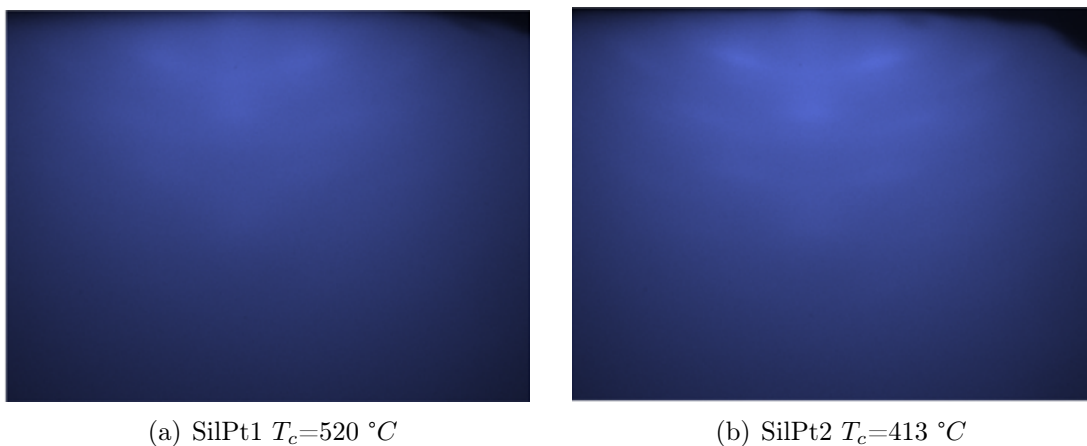


FIGURE 159 – Spectres RHEED obtenus pour les échantillons crus sur  $SiO_2$  sans recuit.

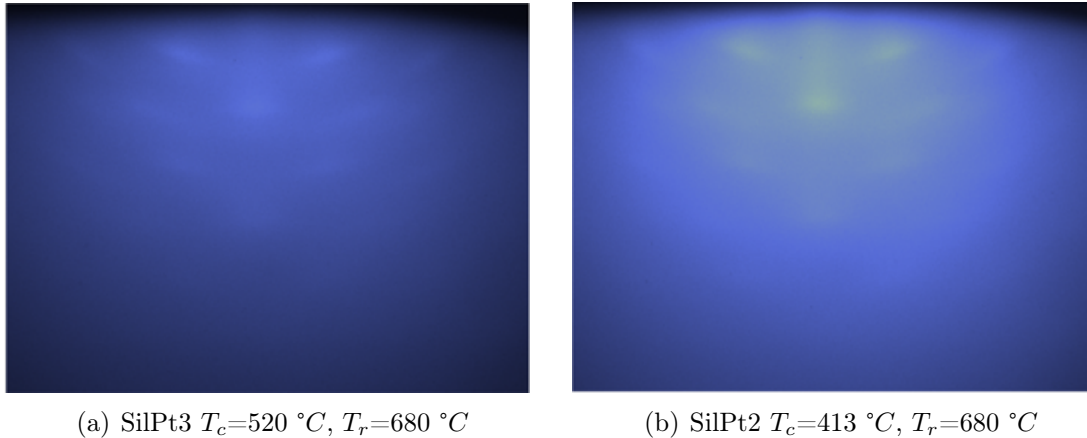


FIGURE 160 – Spectres RHEED obtenus pour les échantillons crus sur  $SiO_2$  après recuit.

Les spectres RHEED obtenus sont caractéristiques de croissances polycristallines sans orientation particulière. Nous n’observons pas de différence significative avec la rotation azimutale de l’échantillon.

Les résultats obtenus nous montrent que la croissance sur une couche amorphe de silice ne permet pas d’obtenir une bonne qualité cristalline. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par [40] par sélénisation d’une couche de platine déposée par pulvérisation cathodique sur  $SiO_2/Si$ , où les grains sont orientés quasi aléatoirement dans le plan. La différence d’orientation planaire est attribuée à la méthode de croissance. Au vu de ces résultats peu prometteurs nous avons fait le choix de ne pas insister sur l’étude de ces substrats.

## 6.6 Sur h-BN sur saphir

Le nitrure de bore BN est un composé isoélectronique et de même structure que le carbone. Dans sa forme cristalline il présente trois allotropes : hexagonal (proche du graphite), cubique (proche du diamant) et wurtzite (proche de la lonsdaléite). Le h-BN est la forme présentant le plus grand intérêt, pour des raisons similaires au graphène. Le composé est structuré en couches au sein desquelles les atomes de bore et d’azote sont liés par de fortes liaisons covalentes. Les couches sont liées par les forces de van der Waals.

C’est un matériau à grand gap ( $5.9\text{ eV}$ ), conducteur thermique et chimiquement inerte [146]. Il est notamment utilisé comme couche de protection, par exemple en encapsulation de graphène il permet une exaltation de la mobilité [147]. Il est possible d’exfolier des cristaux de h-BN très plans, et la structure hexagonale du matériau le rend potentiellement intéressant en tant que substrat pour la croissance de diséléniure de platine.

Notre principal moyen de caractérisation des échantillons crus étant la spectroscopie Raman, nous nous intéressons à l’étude du h-BN par cette technique. La Figure 161 présente le spectre Raman du nitrure de bore en fonction du nombre de couches. On observe à la fois un changement d’intensité et un décalage du pic Raman lorsque l’épaisseur varie.

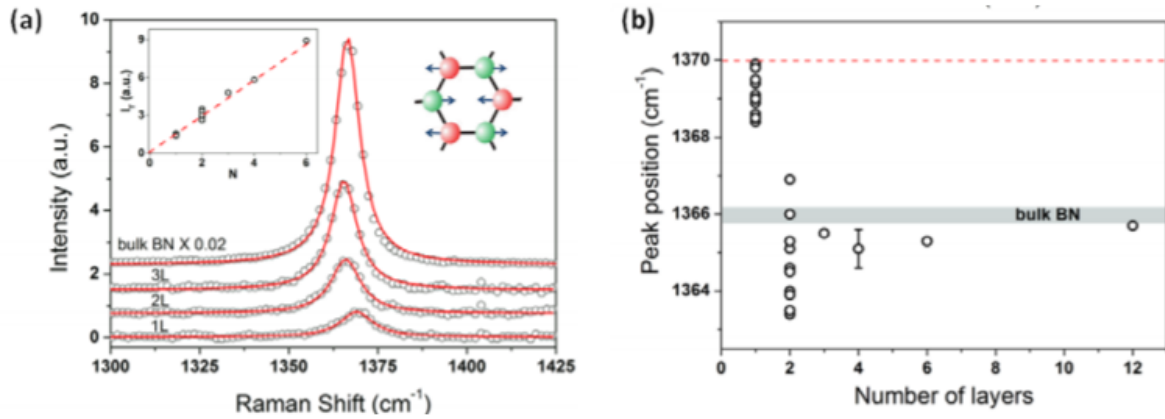


FIGURE 161 – (a) Spectre Raman de BN atomiquement fin avec en insert le mode phonon responsable du pic Raman et (b) Position du pic Raman en fonction du nombre de couches [74].

Afin de tester la croissance de diséléniure de platine sur nitrure de bore hexagonal, nous avons fait transférer par le laboratoire de physique de l'ENS des feuillets de h-BN sur des substrats de saphir. Nous avons caractérisé au Raman le substrat obtenu, puis avons synthétisé du diséléniure de platine par MBE sur cet échantillon.

### 6.6.1 Avant croissance

Les cristaux de h-BN sont prélevés par exfoliation sur un cristal massif, puis déposés sur un substrat de saphir. On peut voir Figure 162 une image magnifiée 100 fois au microscope optique d'un cristal de h-BN sur lequel nous avons fait nos analyses Raman. On peut voir des contrastes de couleurs dans les différentes zones, que nous attribuons à des différences d'épaisseur de nitrure de bore. Les chiffres de 1 à 9 indiquent les différentes positions étudiées.

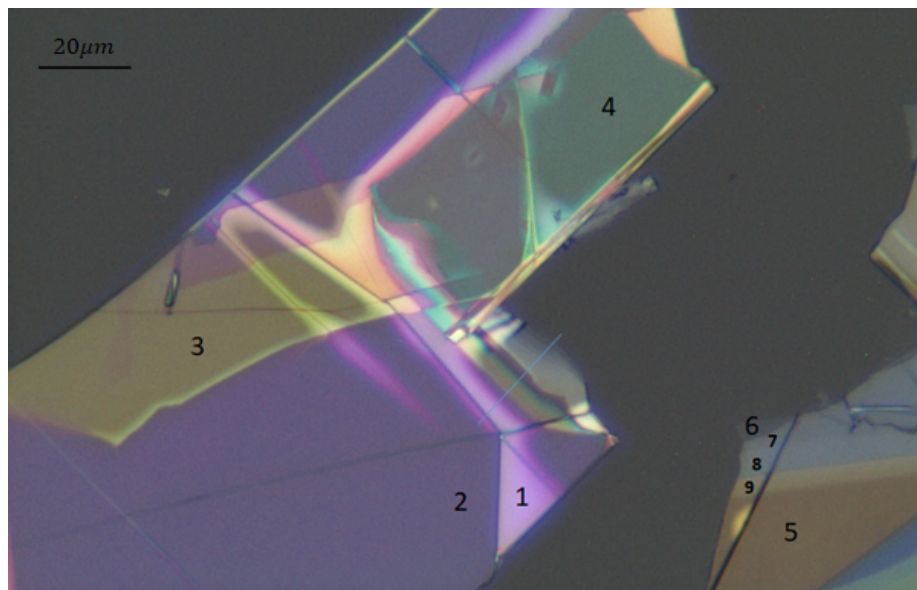


FIGURE 162 – Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir.

Les spectres Raman des zones de 1 à 9 et du saphir nu sont présentés Figures 163 et 164. On peut voir Figure 163 la zone correspondant au pic vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du h-BN. On observe une absence de pic pour le saphir à nu et des changements sur le signal Raman du h-BN en fonction de la zone. L'intensité des pics varie de façon significative, de concert avec un décalage du pic. Lorsque l'intensité augmente, le pic se décale vers les bas nombres d'ondes, ce qui est cohérent avec Figure 163 [74]. On peut ainsi cartographier l'épaisseur du h-BN déposé par spectroscopie Raman.

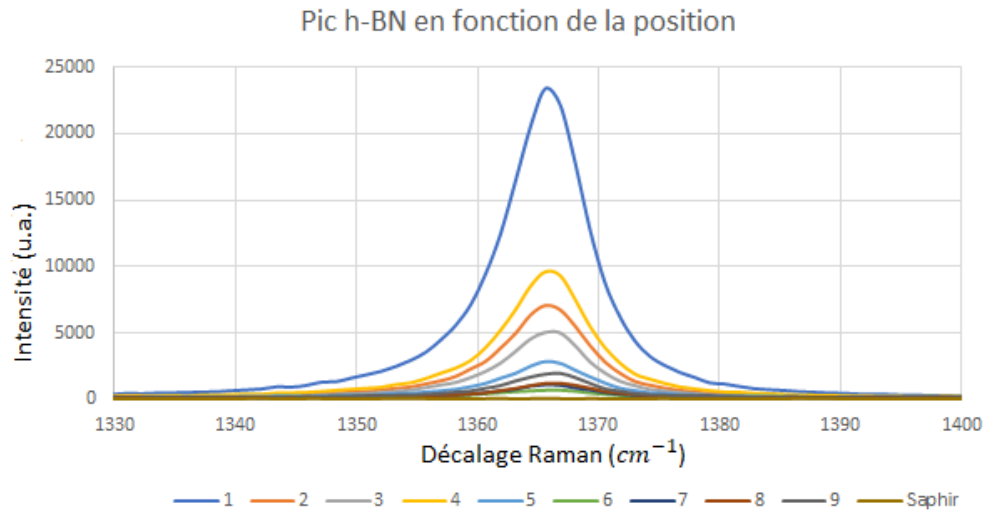


FIGURE 163 – Pic Raman du h-BN avant croissance.

On peut voir Figure 164 la zone entre  $350\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondant au signal du saphir. Le signal correspondant au substrat de saphir est moins intense lorsque l'épaisseur du cristal de h-BN augmente.

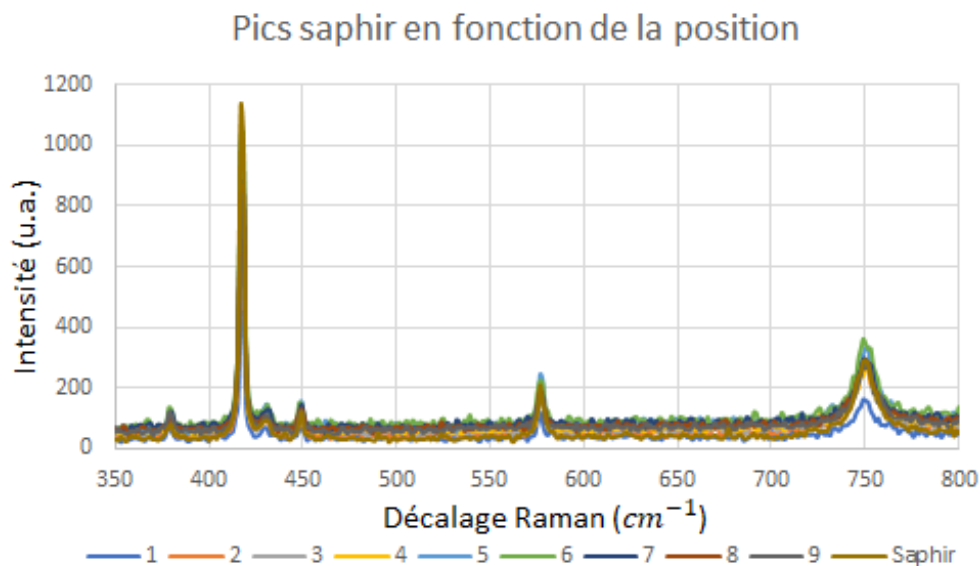


FIGURE 164 – Pic Raman du saphir avant croissance.

Nous avons donc pu déposer puis caractériser des flocons de h-BN sur un substrat de saphir en vue d'une croissance de diséléniure de platine.

### 6.6.2 Croissance à 520 °C

Nous réalisons ensuite une croissance fine (0,5 nm de métal déposé, soit environ 2 à 3 couches) à 520 °C sans recuit, avec une préparation de substrat classique pour les échantillons de saphir. L'épaisseur est choisie afin de pouvoir voir les signaux du substrat au Raman après le dépôt, ce qui permet de retrouver facilement les différentes zones.

#### Spectres Raman

Suite au dépôt nous observons dans un premier temps l'échantillon par microscopie optique. Le même cristal est retrouvé et présenté Figure 165. On peut retrouver la même configuration en terme de nombre de couches, avec un léger changement de couleurs.

Notons que certaines zones, comme la 1, présentent désormais des franges. Cette différence optique provient probablement d'un décollement de la zone supérieure de ce cristal, à partir de la zone où l'on observe ces franges. La cause de cette altération de la couche de h-BN n'est pas certaine, mais peut être liée à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le h-BN et le saphir. Suite au recuit puis refroidissement ayant lieu pendant la préparation de substrat et/ou la croissance des contraintes thermiques entre les deux couches peuvent apparaître, et engendrer un tel décollement.

Les spectres Raman des zones 1 à 9, plus du saphir nu sont présentés Figures 166 et 167. On peut voir Figure 166 la zone correspondant au pic vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du h-BN. Les résultats obtenus sont comparables à ceux que l'on observait avant croissance, à l'exception de la position 4, qui présente une ligne de base bien plus importante que les autres zones. Nous faisons l'hypothèse que cette différence provient du décollement présumé précédemment. Un tel phénomène modifie fortement l'interaction entre le cristal et le substrat, et donc les modes vibratoires analysés en spectroscopie Raman.

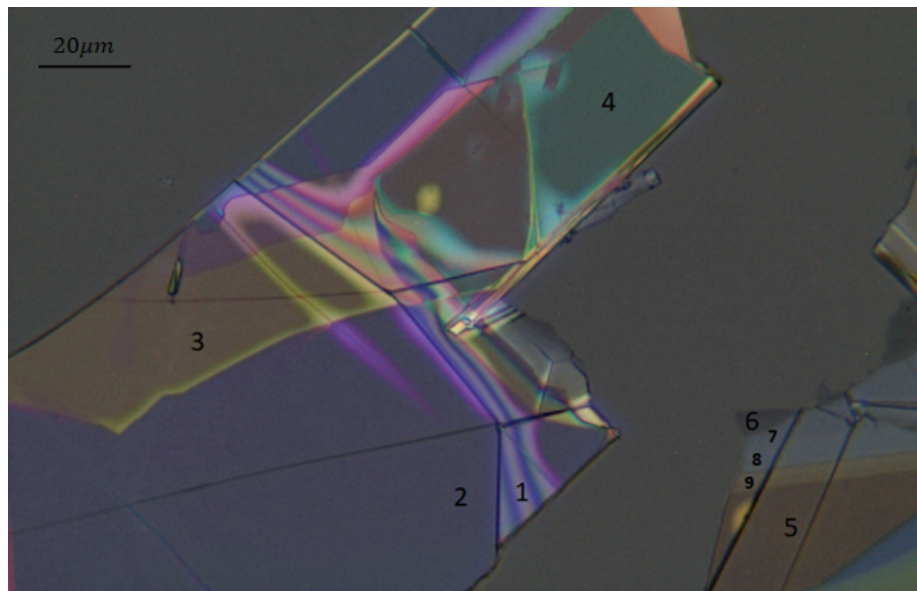


FIGURE 165 – Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir après croissance de diséléniure de platine à 520 °C.

### Pic h-BN en fonction de la position

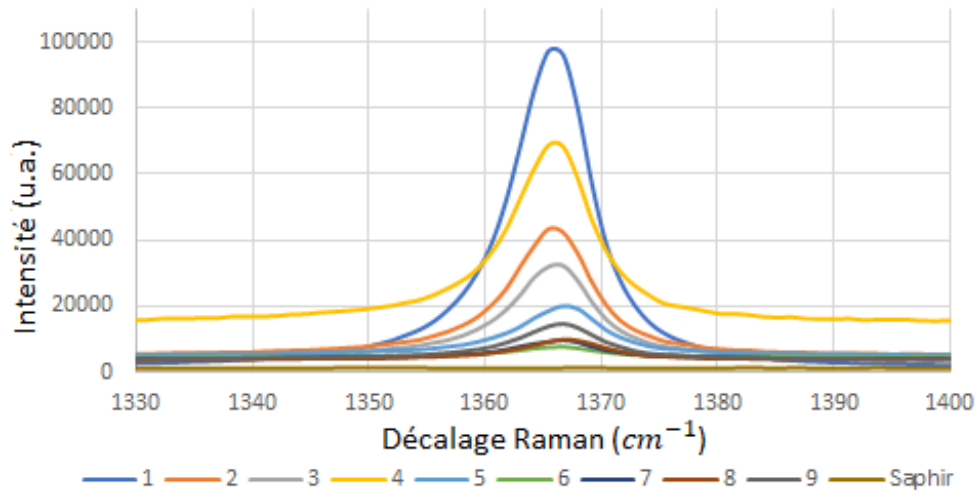


FIGURE 166 – Pic Raman du h-BN après croissance.

On peut voir Figure 167 la zone entre  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux pics caractéristiques du  $PtSe_2$ . Le spectre correspondant à la zone sur saphir ressort clairement en terme d'intensité du signal Raman, environ cinq fois plus importante que sur le h-BN.

### Pics $PtSe_2$ en fonction de la position

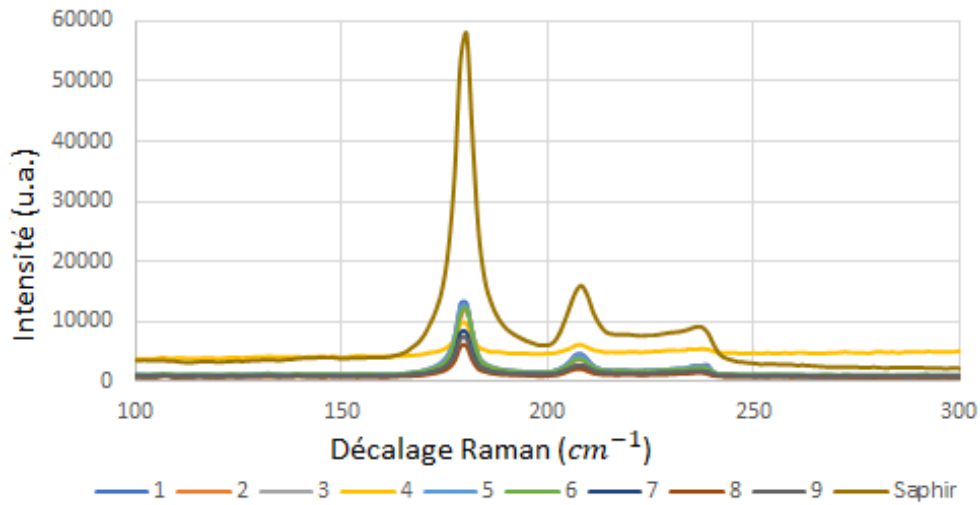


FIGURE 167 – Pics Raman du  $PtSe_2$  après croissance.

On peut voir Figure 168 la même zone que Figure 167, mais en excluant le pic sur saphir afin d'avoir une meilleure visibilité sur les résultats sur h-BN. Les signaux obtenus sont ici encore très caractéristiques du diséléniure de platine, avec une variation dans l'intensité du signal, allant jusqu'à un facteur deux environ. La ligne de base de la zone 4 est ici aussi très différente des autres zones.



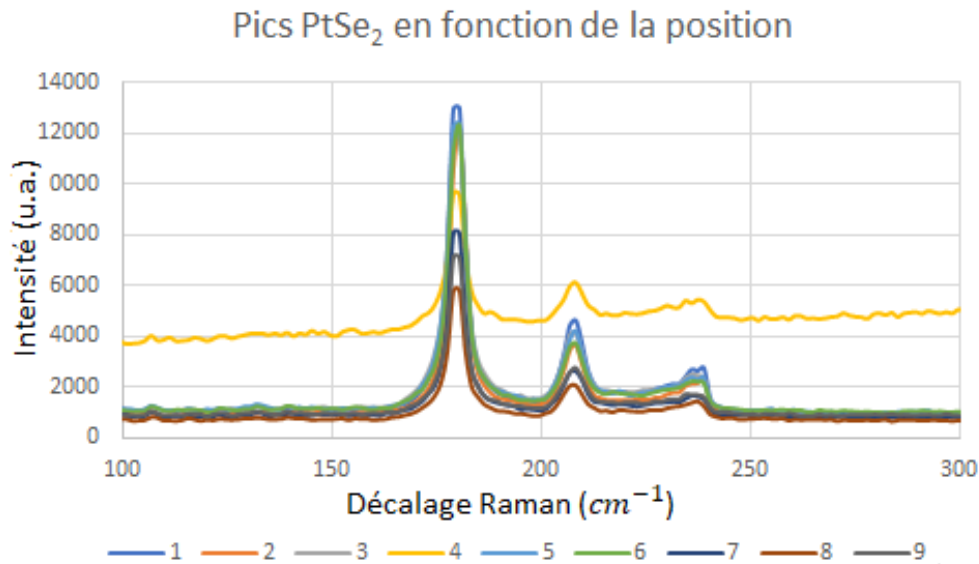


FIGURE 168 – Pics Raman du  $PtSe_2$  après croissance.

Il est intéressant de noter que nous observons Figure 168 le dédoublement du pic LO vers  $250\text{ cm}^{-1}$ , semblant indiquer que l'épaisseur de matériau déposée sur h-BN est plus faible que sur saphir. Ceci pourrait expliquer pourquoi le signal est moins intense sur les zones recouvertes de nitrure de bore. Cette analyse est en revanche à confirmer par des mesures plus poussées, notamment des mesures AFM avant et après croissance.

### 6.6.3 Croissance à $420\text{ }^\circ\text{C}$

Un second test de croissance de même épaisseur de platine équivalent est réalisé, cette fois-ci à  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . Nous obtiendrons alors une qualité cristalline dégradée sur saphir, et pourrons analyser l'impact de ce changement sur les zones synthétisées sur h-BN. La zone du substrat sur laquelle ont été réalisées les mesures de spectroscopie Raman est présentée Figure 169, avec les numéros en rouge correspondant aux zones sur h-BN et en jaune aux zones sur saphir mesurées.

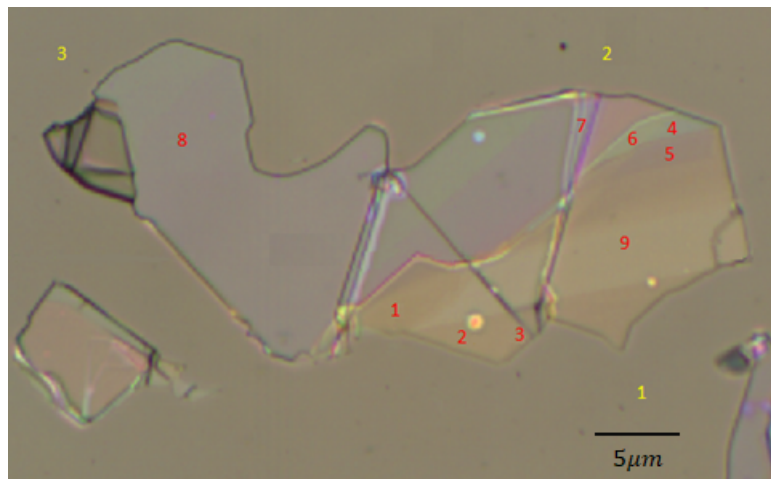


FIGURE 169 – Cristaux de h-BN déposés sur un substrat de saphir après croissance de diséléniure de platine à  $420\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ces points ont été analysés par spectroscopie Raman et les résultats obtenus dans la gamme de décalage spécifique au  $PtSe_2$  sont présentés Figure 170. On observe que les spectres obtenus sont caractéristiques du  $PtSe_2$  et que le point h-BN7 se démarque en terme d'intensité.

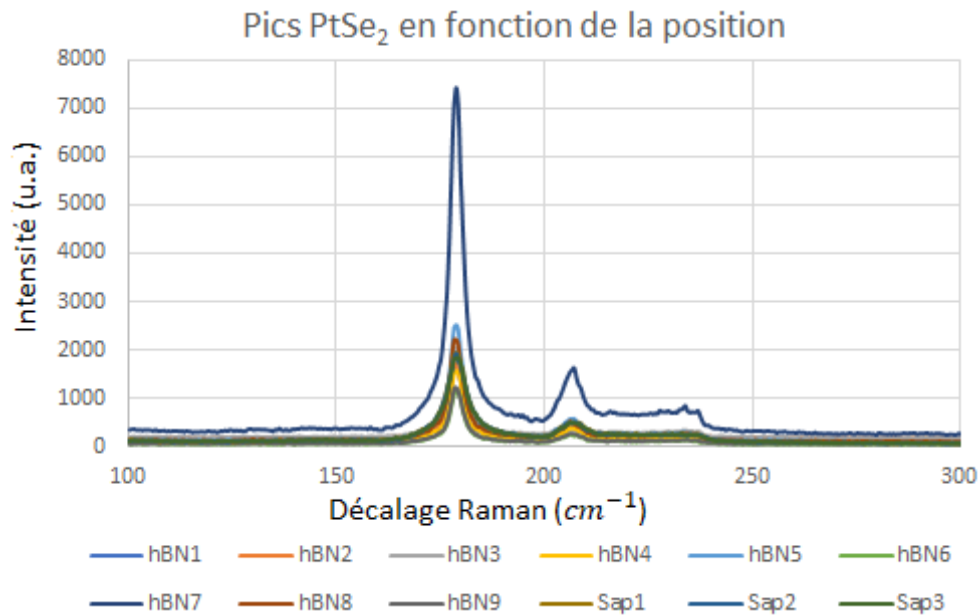


FIGURE 170 – **Pics Raman du  $PtSe_2$  après croissance.**

En terme de caractéristiques du signal Raman, les intensités des signaux sur h-BN et saphir sont comparables (à l'exception du point h-BN7). Les largeurs à mi-hauteur sont en revanche très différentes :

**- Largeur à mi-hauteur du pic  $E_g$  :**

Pour ce pic on obtient une largeur à mi-hauteur moyenne de  $5,5 \text{ cm}^{-1}$  sur saphir, ce qui est cohérent avec les conditions de croissance : on observe une diminution de la qualité cristalline. On observe en revanche une largeur à mi-hauteur moyenne de  $3,7 \text{ cm}^{-1}$  sur h-BN indiquant que la qualité cristalline du  $PtSe_2$  synthétisé sur h-BN est excellente. Ces résultats sont en faveur d'une augmentation notable de cette qualité sur substrat h-BN par rapport à saphir, et ce même dans des conditions de croissance non-optimales. Ils indiquent aussi qu'une étude extensive des températures de croissance est à réaliser sur ce type de substrats.

**- Largeur à mi-hauteur du pic  $A_{1g}$  :**

Pour ce pic on obtient une largeur à mi-hauteur moyenne de  $8,4 \text{ cm}^{-1}$  sur saphir et de  $6,2 \text{ cm}^{-1}$  sur h-BN. Cet élargissement est cohérent avec l'évolution de la qualité cristalline. Le ratio  $FWHM(A_{1g})/FWHM(E_g)$  plus important sur h-BN (1,7) que sur saphir (1,5) pourrait indiquer que la couche est plus fine sur le nitrure de bore. Une différence de taux de collage entre les deux types de substrats pourrait expliquer cette observation, qui est à confirmer par des mesures AFM.

## 6.7 Sur bicouche graphène sur SiC

### 6.7.1 Substrat

Le graphène est un allotrope du carbone de structure hexagonale, formant des feuillets bidimensionnels liés par des forces de van der Waals, les atomes de carbone à l'intérieur des feuillets étant liés par de fortes liaisons covalentes.

Il est possible de faire croître un bicouche de graphène de haute qualité par un recuit d'un substrat de 6H-SiC(0001). Cette préparation est réalisée par l'équipe d'Abdelkarim Ouerghi du C2N et est décrite dans [77].

La croissance par MBE de diséléniure de platine sur un tel substrat a été démontrée dans [49] puis dans [40]. Bonell *et al.* [40] montrent que la croissance sur ce substrat fournit des couches de meilleure qualité que celles sur saphir. Il est important de noter cependant que la croissance sur un substrat conducteur n'est pas favorable à la fabrication de dispositifs électriques, il faut alors envisager des technologies de report.

### 6.7.2 Résultats

Nous développons dans cette section les résultats de croissance préliminaires obtenus sur ce type de substrats.

**Croissance à 520 °C :** Nous avons réalisé des croissances de diséléniure de platine sur graphène/SiC dans un premier temps à 520 °C avec un flux de sélénium de 0,3 Å/s. Nous observons au RHEED, Figure 171, un signal caractéristique du  $PtSe_2$  très peu intense, le spectre du substrat étant toujours visible. En (a) on voit le spectre orienté selon la direction [110], en (b) tourné de 30°. Ceci laisse à penser que la couche déposée est très fine, ce qui est confirmé par le spectre Raman Figure 171. Ce résultat est cohérent avec [40] indiquant que la température de croissance optimale est plus basse que sur saphir.

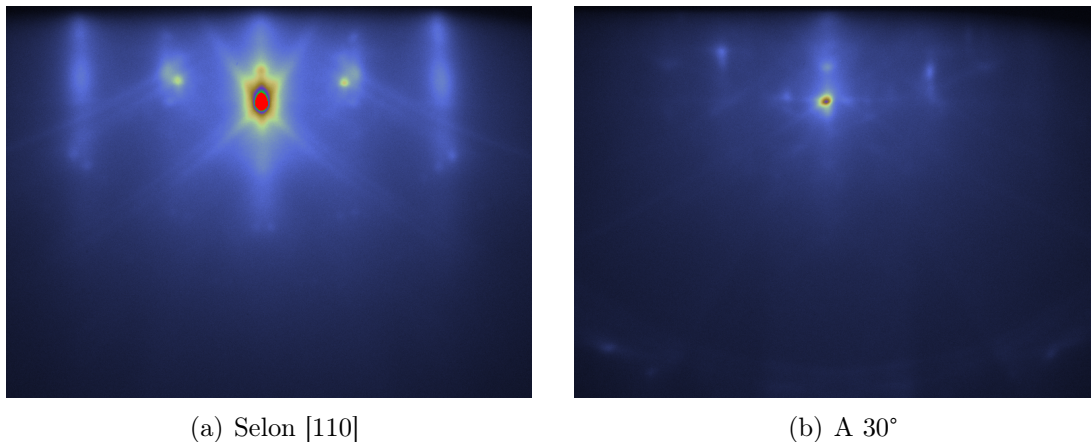


FIGURE 171 – **Figures RHEED d'un échantillon de  $PtSe_2$  cru à 520 °C sur SiC graphité.**

On peut voir Figure 172 une figure LEED obtenue pour un échantillon de  $PtSe_2$  synthétisé à 420 °C sur SiC graphité. On observe les spots caractéristiques de SiC, sans les satellites

caractéristiques du graphène. Ces résultats confirment le fait que la couche déposée est très fine et que l'on voit la Figure RHEED du substrat et non du  $PtSe_2$ .

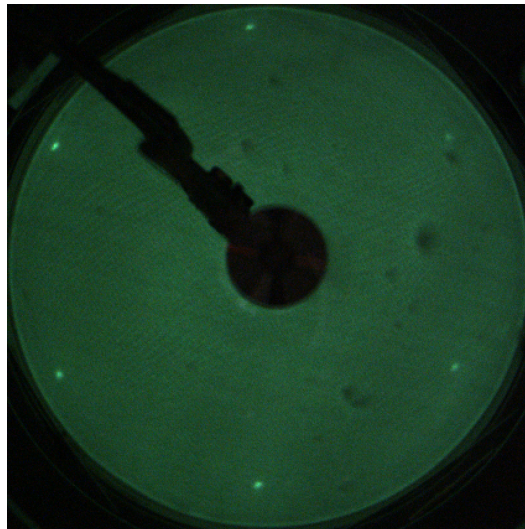


FIGURE 172 – Figure LEED obtenue pour un échantillon de  $PtSe_2$  synthétisé sur SiC graphité à 520 °C.

Les analyses de spectroscopie Raman sont présentés Figure 173. On peut voir que trois pics caractéristiques du SiC graphité sont présents à  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $150\text{ cm}^{-1}$  et  $265\text{ cm}^{-1}$ . On observe également la présence du pic  $E_g$  du  $PtSe_2$  à  $179\text{ cm}^{-1}$  mais pas les pics  $A_{1g}$  et  $LO$  (potentiellement dans le bruit de mesure). Ceci peut indiquer la présence de diséléniure de platine, mais le signal est très faible. Ces résultats semblent confirmer ce que nous observons au RHEED, à savoir que la couche déposée est très fine.

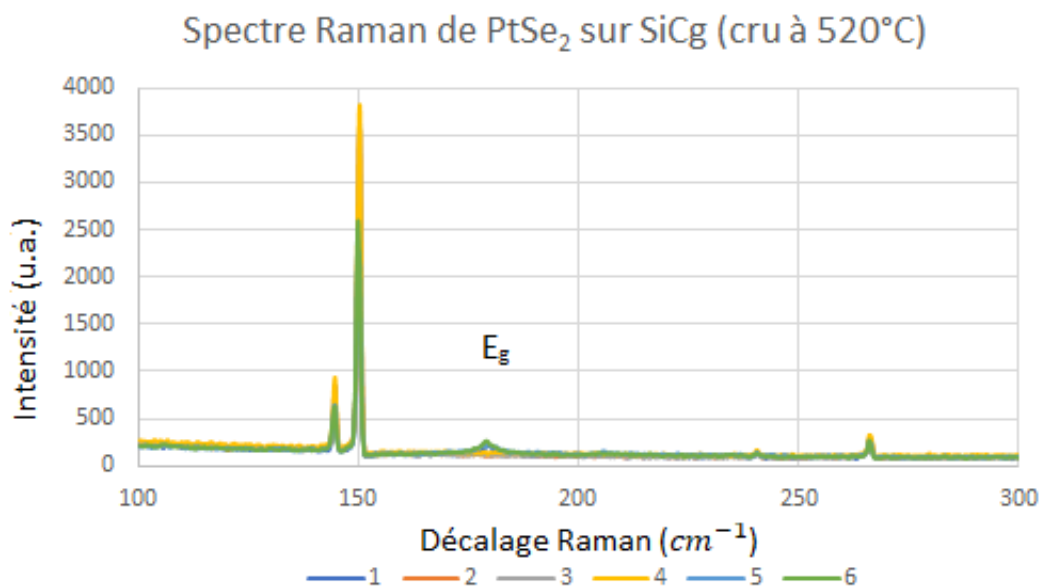


FIGURE 173 – Spectre Raman de  $PtSe_2$  synthétisé à 520 °C sur un substrat de SiC graphité.

Ce résultat est cohérent avec [40] indiquant que la température de croissance optimale est plus basse que sur substrat de saphir.

**Croissance à 320 °C :** Dans un deuxième temps nous avons diminué la température de croissance jusqu'à 320 °C et nous observons alors la figure RHEED Figure 174. On observe alors un spectre caractéristique du  $PtSe_2$ . En (a) on voit le spectre orienté selon la direction (110), en (b) tourné de 30 °. L'intensité du spectre obtenu varie en fonction de l'azimut, mais on observe aussi au niveau des raies 2 et -2 un dédoublement et la raie la plus visible change en fonction de l'angle.

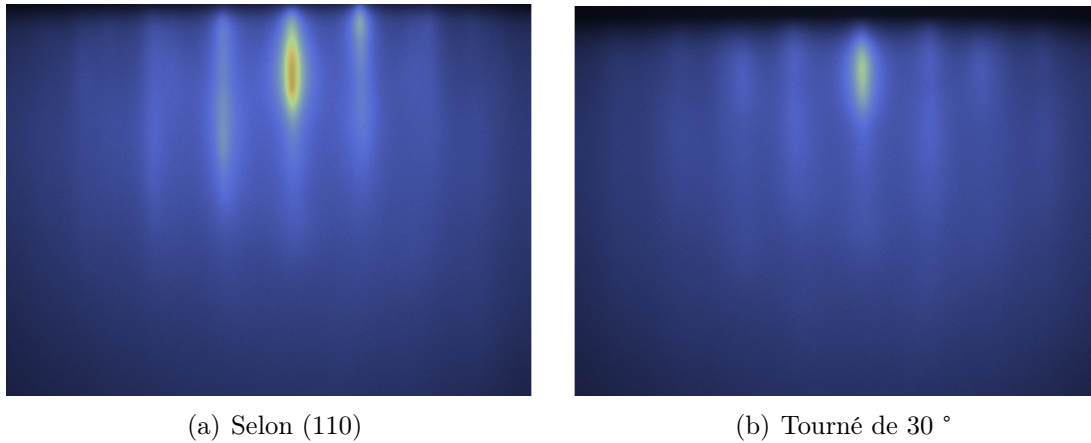


FIGURE 174 – Figures RHEED obtenues pour un échantillon de  $PtSe_2$  synthétisé à 320 °C sur SiC graphité.

On peut voir Figure 175 une figure LEED obtenue pour un échantillon de  $PtSe_2$  synthétisé sur SiC graphité à 320 °C. On n'observe plus les spots caractéristiques du SiC ou du graphène, indiquant que le substrat est bien recouvert par du  $PtSe_2$ . On voit également un anneau composé de 6 spots intenses séparés de 60 °, avec des spots diffus situés à 30 °. Ces points correspondent au  $PtSe_2$  et les deux familles indiquent la croissance de deux types d'orientations différentes, l'une étant nettement minoritaire. Ces résultats sont à confirmer par des analyses de GIXRD.

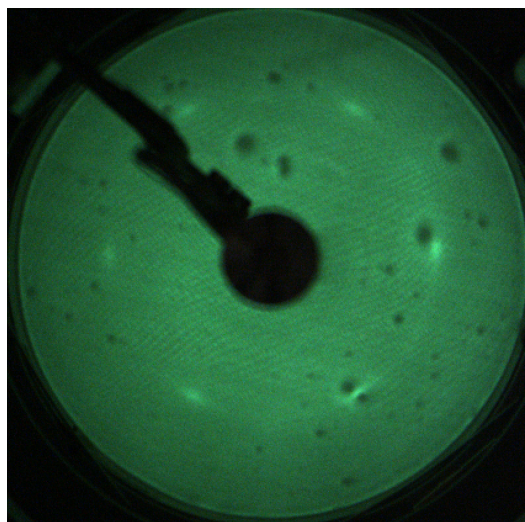


FIGURE 175 – Figure LEED obtenue pour un échantillon de  $PtSe_2$  synthétisé sur SiC graphité à 320 °C.



Les analyses de spectroscopie Raman sont présentées Figure 176. On observe de la même façon que précédemment les pics à  $196\text{ cm}^{-1}$  et  $204\text{ cm}^{-1}$  du SiC graphitisé. On observe ici la présence des pics  $E_g$ ,  $A_{1g}$  et  $LO$  du  $PtSe_2$ . Ces pics caractéristiques sont intenses, indiquant la formation de  $PtSe_2$  de bonne qualité cristalline. Les largeurs à mi-hauteur des pics  $E_g$  et  $A_{1g}$  sont respectivement de  $5,1\text{ cm}^{-1}$  et  $5,4\text{ cm}^{-1}$ , confirmant la qualité cristalline des couches synthétisées.

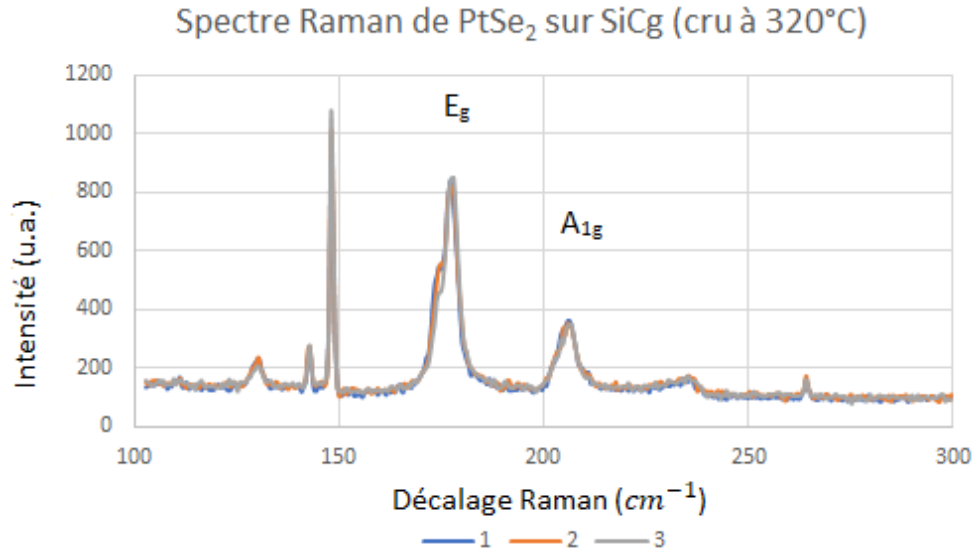


FIGURE 176 – Spectre Raman de  $PtSe_2$  déposé à  $320\text{ }^\circ\text{C}$  sur un substrat de SiC graphitisé.

On observe une modification de la forme du pic  $E_g$  par rapport à ce que l'on retrouve sur les autres substrats. Ce changement s'apparente à un dédoublement du pic qui est proche de ce que Dagdar *et al.* observent sur  $WS_2$  et  $WSe_2$  dans [148]. L'application de contraintes, que ce soit expérimentalement sur des couches crues par CVD et encapsulées dans un polymère ou par DFT entraîne la levée de la dégénérescence du pic  $E'$  (modes intra-plans). Les résultats obtenus pour  $WSe_2$  sont présentés Figure 177.

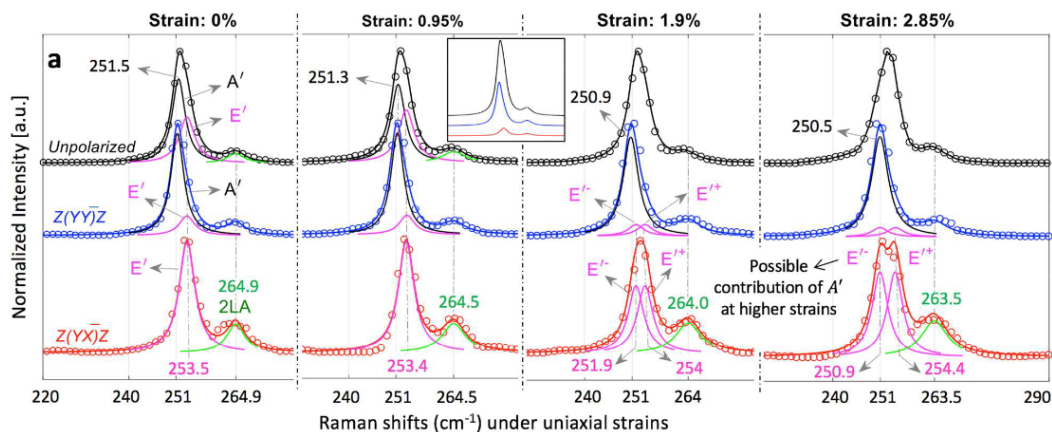


FIGURE 177 – Spectres Raman de  $WSe_2$  monocouche sous différentes contraintes (non-polarisé en noir, polarisé parallèlement en bleu et perpendiculairement en rouge).

Ainsi une interprétation possible du changement que nous observons sur le spectre Figure 176 est que la couche de  $PtSe_2$  synthétisée sur SiC graphitisé est fortement contrainte.



Afin d'avoir une meilleure idée des orientations cristallines de la texture de fibre, nous analysons l'échantillon par DRX. La Figure 178 présente les 2 diffractogrammes  $2\theta_{\chi/\phi}$  selon  $SiC <100>$  et  $<110>$ . On observe alors tous les plans  $PtSe_2$  (hk0), c'est à dire les plans perpendiculaires à  $PtSe_2$  (001). Pour cet échantillon, les plans  $PtSe_2$  (hh0) présentent des pics bien plus intenses que les autres. On en déduit que la structure obtenue présente une orientation que se distingue nettement des autres.

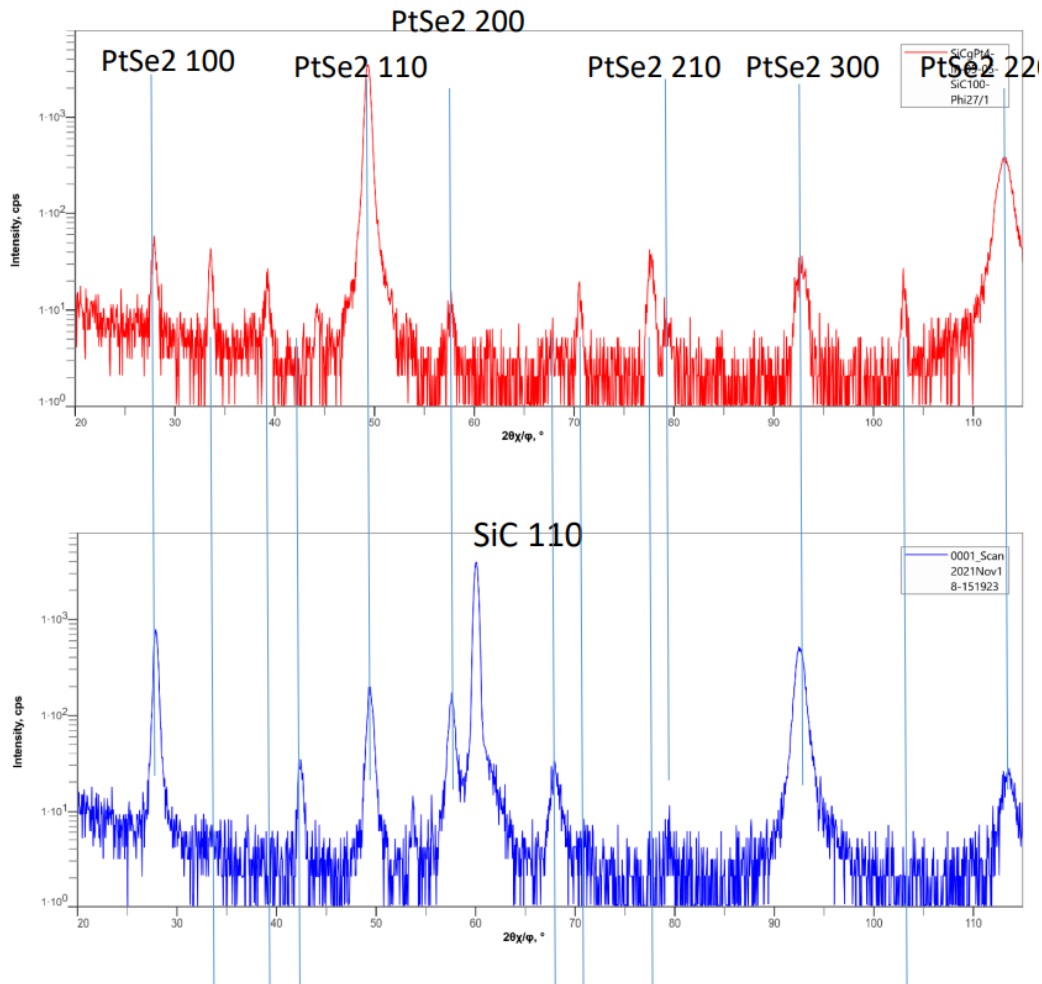


FIGURE 178 – Diffractogrammes  $2\theta_{\chi/\phi}$  selon  $SiC <100>$  (en haut) et  $<110>$  (en bas).

- On observe alors trois types de figures qui se superposent :
- un fond continu correspondant à des domaines polycristallins,
  - une orientation principale épitaxiée,
  - une orientation secondaire épitaxiée tournée de  $30^\circ$ , moins intense.

Cette analyse est cohérente avec les résultats obtenus en LEED.

Afin d'avoir une meilleure quantification de l'orientation azimutale des cristallites de  $PtSe_2$  nous analysons de la même façon que section 5.3.2 l'échantillon en GIXRD en mode  $\phi$  scan l'angle  $2\theta_{\chi}$  du détecteur étant fixé sur le pic  $PtSe_2$  (110). Le spectre en échelle linéaire résultant est présenté Figure 179. On observe alors deux catégories de pics (séparés de  $30^\circ$ ). De la même façon que précédemment, au sein de chaque catégorie les pics sont séparés de  $60^\circ$ , reflétant la symétrie

apparente d'ordre 6 attendue pour le  $PtSe_2$ <sup>11</sup>. La première orientation obtenue donne des pics à la fois intenses et étroits, indiquant des cristallites de grande taille et en nombre important. La seconde donne des pics larges et très peu intenses, indiquant quelques cristallites fines.

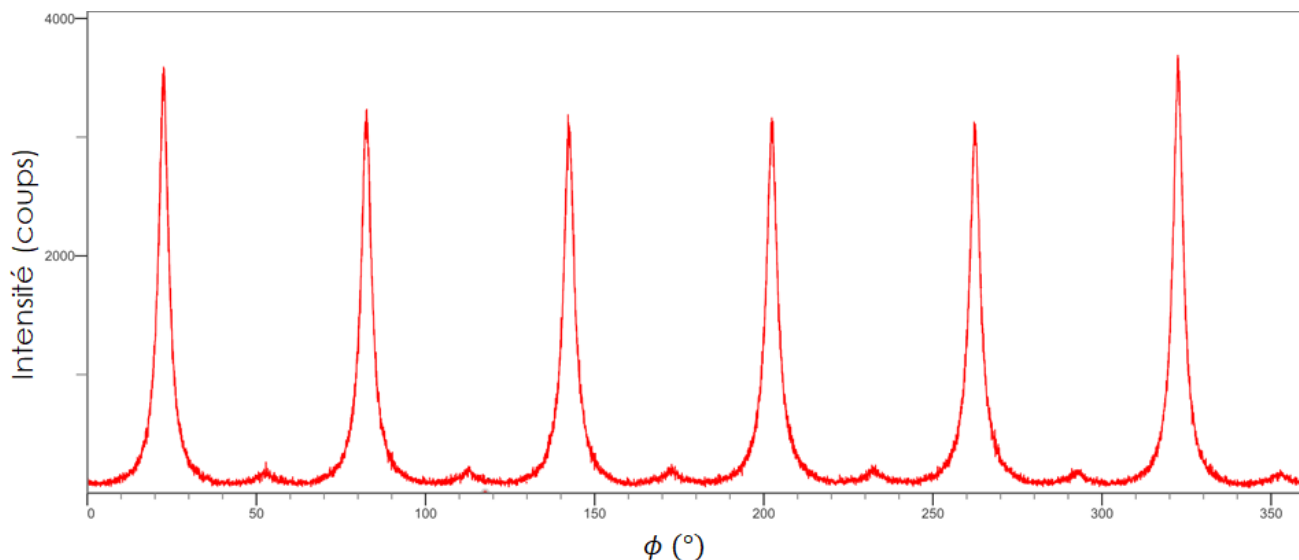


FIGURE 179 – Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante selon les plans (110) du  $PtSe_2$  pour un échantillon cru sur graphène/SiC.

Ces résultats sont très encourageants quant à la structure obtenue sur graphène/SiC. Ils indiquent qu'une croissance quasi-épitaxiale a été démontrée.

---

11. Le raisonnement est le même que pour les couches synthétisées sur substrat de saphir.

## 7 Chapitre 6 : Dispositifs

### 7.1 Méthode de van der Pauw

La première méthode utilisée se base sur la géométrie de van der Pauw, dont le principe est détaillé dans le Chapitre 3. Ces dispositifs ne nécessitent qu'une étape technologique, à savoir la prise de contacts en face avant, directement sur la couche de  $PtSe_2$ . Pour ce faire nous utilisons un pochoir ou "shadow" masque avec des ouvertures au niveau des zones de contact puis déposons Ti/Pt/Au par évaporation. Cette préparation est également abordée plus en détails dans le Chapitre 3.

Nos échantillons sont carrés ; et les contacts sont situés au bord de la couche de  $PtSe_2$ , et de petite taille (1,2 mm) au vu des dimensions latérales de l'échantillon (20 mm de côté). Nous nous plaçons donc dans des conditions réduisant au maximum l'imprécision de la mesure, comme nous l'avons vu au Chapitre 3.

Nous avons ainsi réalisé une mesure de mobilité de Hall et de concentration des porteurs de charges sur un échantillon cru à 544 °C et recuit à 704 °C sous un flux de sélénium de 0,3 Å/s pour une épaisseur équivalente de platine de 3 nm. Les mesures électriques sur les contacts ont révélé qu'ils sont de nature ohmique. Les tests sont réalisés 5 fois afin d'assurer la reproductibilité. L'échantillon est de type n, présente une mobilité de Hall  $\mu_H = 6,5 \text{ cm}^2/V.s$  et une concentration de porteurs de  $1,6.10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante.

### 7.2 Résultats sur dispositifs DC

#### 7.2.1 Résistances de canal et de contacts

Nous avons dans un premier temps mesuré la résistance du canal, ainsi que les résistances des contacts. Pour ceci nous utilisons les dispositifs 4 pointes en suivant la méthode présentée précédemment. Deux plaques ayant suivi le même processus de croissance ( $T_c=520 \text{ °C}$ ,  $T_r=690 \text{ °C}$  et  $\Phi_{Se} = 0.3 \text{ A/s}$ ) ont été analysées. Nous avons déposé 1 nm d'Al s'oxydant à l'air par évaporation sur la première (SPt53) tandis que la deuxième est restée telle quelle (SPt53-2).

#### Etude de la plaque SPt53 - $PtSe_2/AlO_x$

*Dispositifs 4 pointes de type A* : Comme nous l'avons abordé précédemment, nous mesurons la résistance totale ( $R_{ds}$ ) et la résistance interne ( $R_{probe}$ ). Nous utilisons les dispositifs 4 pointes de type A de la plaque SPt53 afin d'illustrer la démarche. Les résultats de ces mesures sont présentés Figure 180, avec en 180(a) les résultats concernant la résistance totale et en 180(b) concernant la résistance non locale. On voit sur ces graphes de haut en bas une courbe des différents résultats par ligne, en fonction de la colonne ; une cartographie des résistances obtenues ; un histogramme donnant la répartition statistique des résultats. Les mesures ont été effectuées pour une faible polarisation ( $V_{ds} = +100 \text{ mV}$ ).

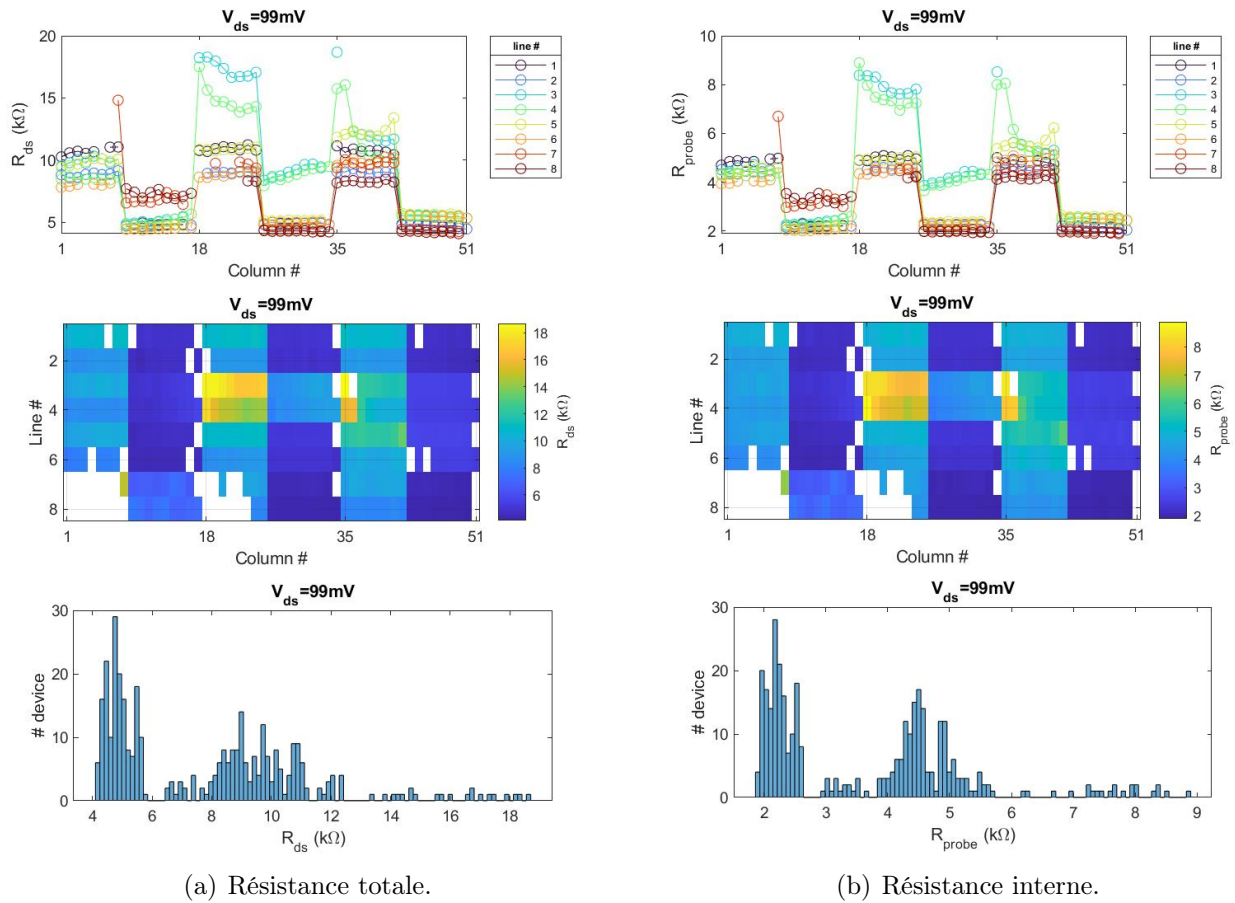
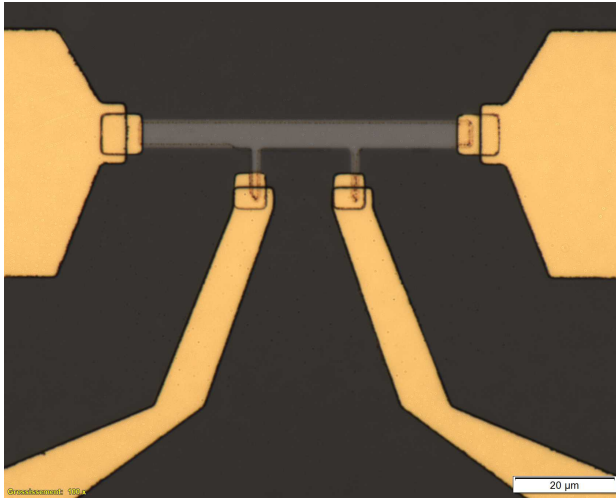


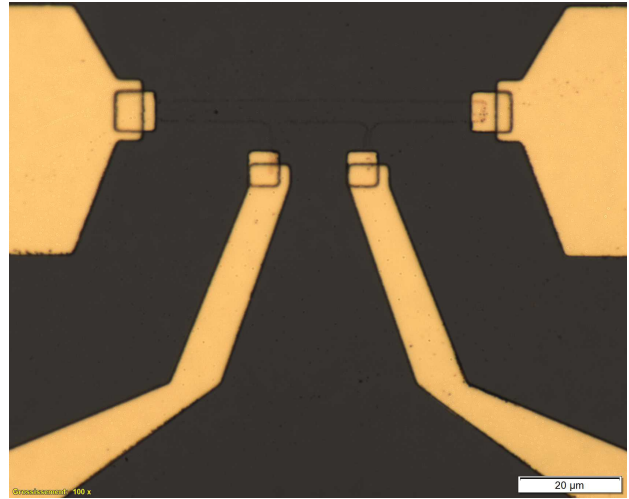
FIGURE 180 – Mesures de la résistance totale et de la résistance interne pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 points de type A).

On observe aussi bien pour la résistance totale que pour la résistance non locale une inhomogénéité dans l'échantillon, avec notamment une zone (lignes 3 et 4; colonnes 18 à 27) présentant une résistance plus importante (jaune sur les cartographies). De la même façon on voit deux types de dispositifs aux caractéristiques différentes (2 rapports longueur sur largeur  $L/W$  différents), ceux en bleu clair et ceux en bleu foncé sur les cartographies. Comme attendu on retrouve cette différence sur la résistance le long des colonnes qui s'explique par un rapport  $L/W$  différent. Afin de comparer l'effet de la géométrie il faut normaliser la résistance et extraire la résistance carrée.

Les zones blanches (non colorées) correspondent à des dispositifs pour lequel le canal de  $PtSe_2$  n'est plus présent après le procédé technologique. Un exemple de tel dispositif est présenté Figure 181.



(a) Dispositif fonctionnel.



(b) Dispositif non significatif.

FIGURE 181 – Comparaison entre un dispositif fonctionnel et un dispositif non significatif. Sur le second on peut voir que la couche de  $PtSe_2$  n'est plus présente.

A partir de ces mesures de résistances totales et non locales, on obtient la résistance du canal et la résistance de contacts des dispositifs. Les résultats obtenus sont présentés Figure 182 avec en 182(a) les résultats concernant la résistance par carré et en 182(b) la résistance de contact. Ces données calculées prennent en compte les deux types de géométrie, rendant les performances obtenues comparables pour les deux types de dispositifs. Concernant la résistance par carré du canal, on obtient que la majorité des dispositifs ont une valeur comprise entre  $1,2\text{ k}\Omega$  et  $1,6\text{ k}\Omega$ . La zone centrale (en jaune) présente une résistance par carré en moyenne près de deux fois plus élevée. Il serait intéressant d'investiguer cette zone afin de comprendre la cause de cette inhomogénéité. Les statistiques complètes de résistances seront présentées plus tard. Concernant les résistances de contact les résultats obtenus semblent indiquer qu'elles sont très faibles. On obtient en effet une moyenne de  $-53\ \Omega$  avec une déviation standard de  $187\ \Omega$ , ce qui n'est pas un résultat cohérent physiquement (une résistance de contact ne peut être négative). Ce résultat provient des approximations de calcul (concernant l'homogénéité du canal ainsi que la longueur exacte entre les sondes) et il convient de conclure que la résistance de contact obtenue est relativement très faible par rapport à la résistance des canaux.

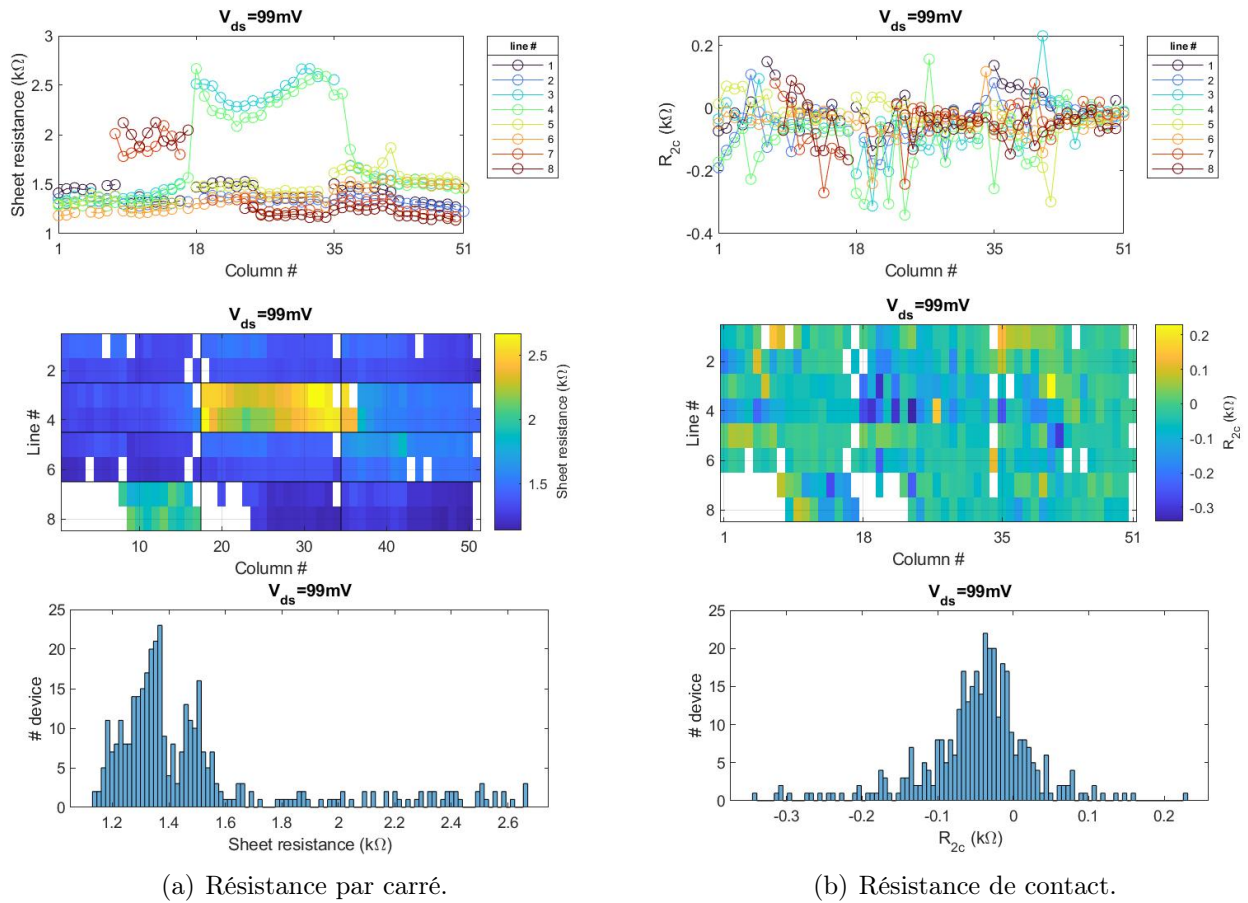
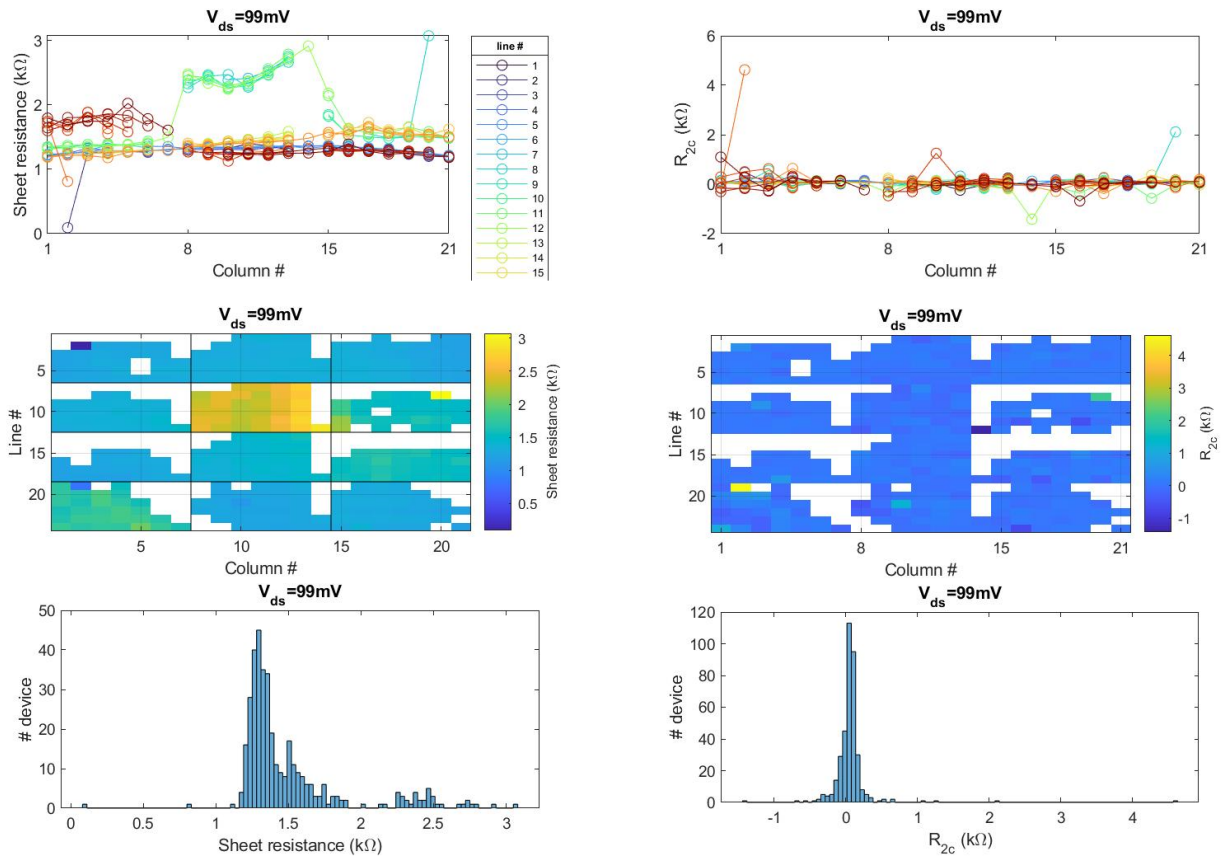


FIGURE 182 – Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 pointes de type A).

Les autres dispositifs suivent la même démarche que celle que nous venons d'expliquer. Dans la suite nous analyserons directement les résultats de résistances par carré des canaux et de contact, sans passer par les résistances totale et non locale.

*Dispositifs 4 pointes de type B :* Dans un deuxième temps nous nous concentrons sur les résultats obtenus pour les dispositifs 4 pointes de type B de la plaque SPt53. Ces résultats sont présentés Figure 183 avec en 183(a) les résistances par carré et en 183(b) les résistances de contact.





(a) Résistance par carré.

(b) Résistance de contact.

FIGURE 183 – Calculs donnant la résistance par carré des canaux de  $PtSe_2$  et la résistance de contact pour la plaque SPt53 (dispositifs 4 points de type B).

*Comparaison des deux types de dispositifs* : On peut comparer les résultats obtenus pour cette même plaque SPt53 selon les deux types de dispositifs. On observe alors que les données de résistances par carré des canaux sont très similaires, que ce soit en cartographie ou en histogramme. Une analyse des résultats statistiques est présentée dans le tableau ci-dessous. Comme attendu, les deux types de dispositifs caractérisent les canaux de façon identique. En ce qui concerne les résistances de contact, nous avons abordé précédemment leur dépendance à la géométrie et aux hypothèses de calcul. A ce niveau-là, la seule conclusion que nous pouvons tirer est que la résistance de contact semble très faible devant la résistance du canal, et que la méthode de mesure n'est pas adaptée pour pouvoir la mesurer précisément.

Grandeur	Donnée statistique	Dispositifs de type A	Dispositifs de type B
$R_{\square}$ ( $k\Omega$ )	Moyenne	1,50	1,49
	Médiane	1,37	1,35
	Déviatiion standard	0,35	0,36
$R_{contacts}$ ( $\Omega$ )	Moyenne	-39	42
	Médiane	-53	57
	Déviatiion standard	180	144

TABLE 5 – Analyse statistique des mesures de résistances pour la plaque SPT53.

**Mesures Raman** Les mesures de résistances par carré des canaux sur la plaque SPT53 démontrent une inhomogénéité dans les performances électriques. Afin de mieux comprendre leur origine, nous réalisons des analyses Raman du canal de certains dispositifs. La zone correspondant aux pics du  $PtSe_2$  pour 5 dispositifs de la colonne 12 est présentée Figure 184. Les lignes 3 et 4 correspondent à la zone de basse résistance par carré, les lignes 7, 8 et 9 à la zone de haute résistance.

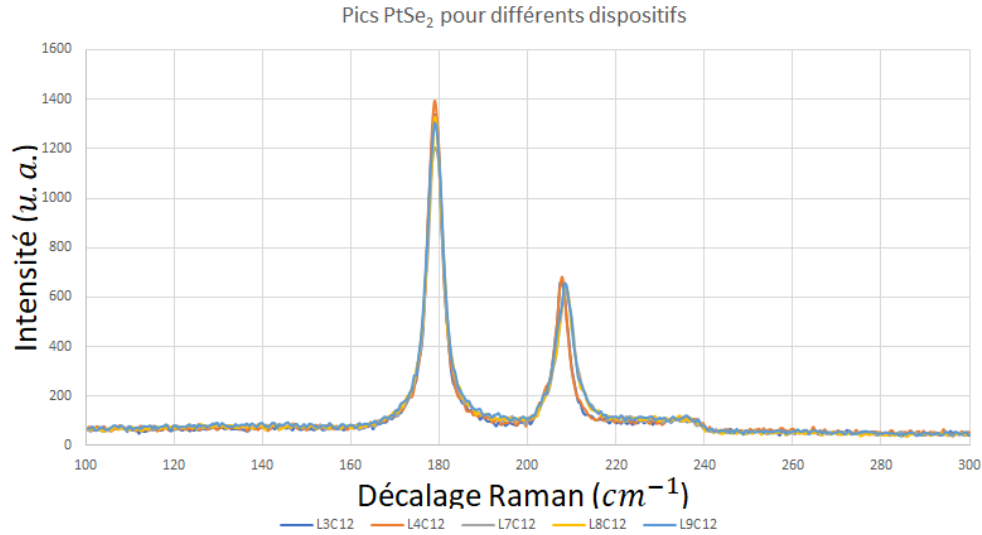


FIGURE 184 – Pics Raman du  $PtSe_2$  pour différents dispositifs de la plaque SPT53.

On observe dans les deux zones les pics caractéristiques du  $PtSe_2$ , avec cependant une différence de largeur à mi-hauteur des pics  $E_g$  et  $A_{1g}$ , résumée dans le tableau 1. Ces différences indiquent une qualité cristalline moindre pour la zone à haute  $R_{sheet}$  par rapport à la zone de basse  $R_{sheet}$ . Ainsi ces résultats démontrent une corrélation entre la qualité cristalline de la couche et les performances obtenues.

	Zone basse résistance de feuillet	Zone haute résistance de feuillet
FWHM( $E_g$ )	$3,9 \text{ cm}^{-1}$	$4,3 \text{ cm}^{-1}$
FWHM( $A_{1g}$ )	$3,7 \text{ cm}^{-1}$	$5,0 \text{ cm}^{-1}$

TABLE 6 – Largeur à mi-hauteur des pics Raman dans les différentes zones de l'échantillon.

## Etude de la plaque SPT53-2 - $PtSe_2$ sans couche de passivation d' $AlO_x$

Dispositifs 4 pointes de type A : Dans un troisième temps nous nous concentrons sur les résultats obtenus pour les dispositifs 4 pointes de la plaque SPT53-2. Ces résultats sont présentés Figure 185 avec en 185(a) les résistances par carré des canaux et en 185(b) les résistances de contact.

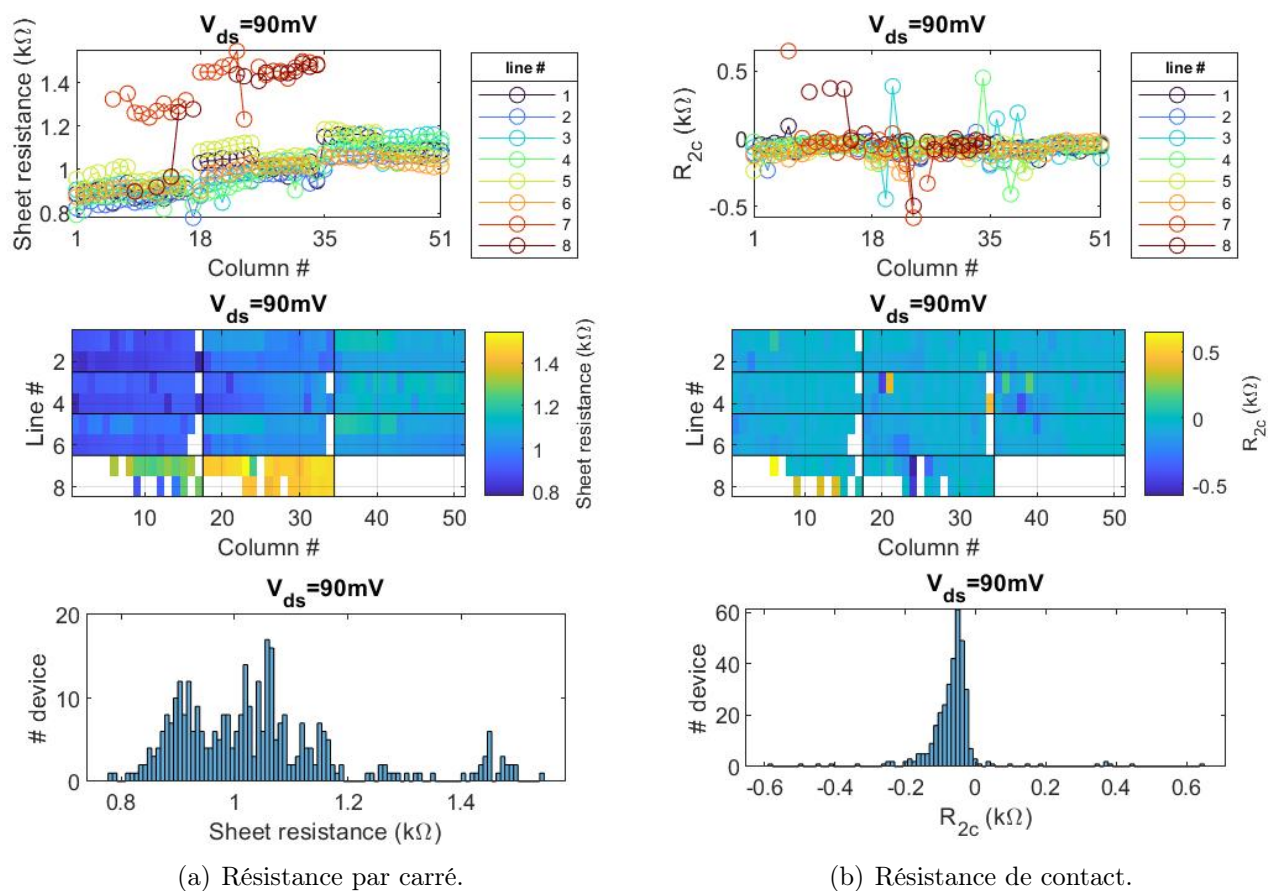


FIGURE 185 – Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPT53-2 (dispositifs 4 pointes).

Les valeurs de résistance par carré obtenues sont similaires à celles calculées pour la plaque SPT53. La répartition sur l'échantillon est différente, cette résistance semble varier linéairement le long de l'échantillon (cet effet est faible et potentiellement présent sur l'autre plaque, mais difficile à voir avec l'échelle) et la zone en bas de la cartographie présente une résistance de contact anormalement élevée.

Notons également qu'une majorité des dispositifs de cette zone est non-fonctionnelle, ce qui peut être le signe d'une dégradation locale lors du processus technologique. Les résultats de résistance de contact sont très proches de ceux obtenus pour la plaque SPT53, c'est-à-dire très faibles devant la résistance de canal, et donc non mesurables.

*Dispositifs 4 pointes de type B* : Dans un quatrième temps nous analyserons les résultats obtenus pour les dispositifs de type B de la plaque SPt53-2. Ces résultats sont présentés Figure 188 avec en 186(a) les résistances par carré et en 186(b) les résistances de contact.

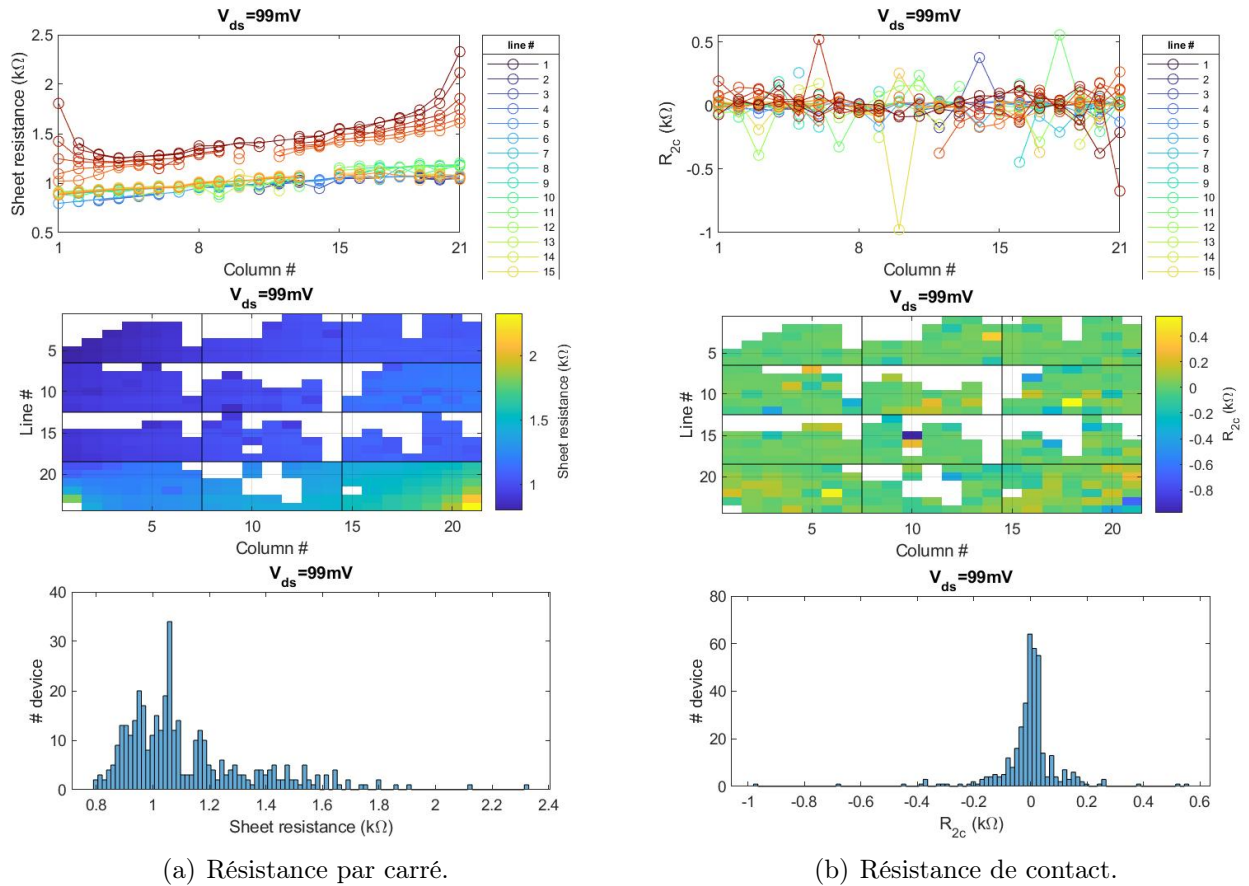


FIGURE 186 – Calculs donnant la résistance par carré et la résistance de contact pour la plaque SPt53-2 (dispositifs 4 pointes de type B).

*Comparaison des deux types de dispositifs* : Les résistances par carré sont similaires aux valeurs obtenues pour les dispositifs 4 pointes, et on retrouve de la même façon une inhomogénéité linéaire le long de l'échantillon. Cette différence étant observable pour les deux types de dispositifs, elle peut provenir d'une inhomogénéité de la couche de  $PtSe_2$ , par exemple en terme d'épaisseur. Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de conclure quant à la cause de ce résultat. Les résistances de contact suivent une tendance similaire à celle observée pour la plaque SPt53.

Une analyse statistique des résultats est présentée ci-dessous. L'analyse précédente concernant les résultats obtenus en fonction des géométries de dispositif aboutit à la même conclusion que pour la plaque SPt53.

Grandeur	Donnée statistique	Dispositifs de type A	Dispositifs de type B
$R_{\square}$ ( $k\Omega$ )	Moyenne	1,04	1,12
	Médiane	1,02	1,06
	Déviatiion standard	0,16	0,23
$R_{contacts}$ ( $\Omega$ )	Moyenne	-65	3
	Médiane	-59	-5
	Déviatiion standard	96	115

TABLE 7 – Analyse statistique des mesures de résistances pour la plaque SPt53-2.

**Mesures Raman** De la même façon que sur la plaque SPt53, on observe pour SPt53-2 une inhomogénéité de performances, que nous analysons par spectroscopie Raman. La zone correspondant aux pics du  $PtSe_2$  pour 6 dispositifs dans trois zones de résistances par carré différentes est présentée Figure 187. Les dispositifs L3C18 et L4C18 sont situés au centre de l'échantillon, en bleu foncé Figure 186(b), L3C51 et L4C51 à droite, en bleu clair et L7C34 et L8C34 en bas, en jaune. Ils sont donc de bons candidats pour comprendre l'inhomogénéité observée.

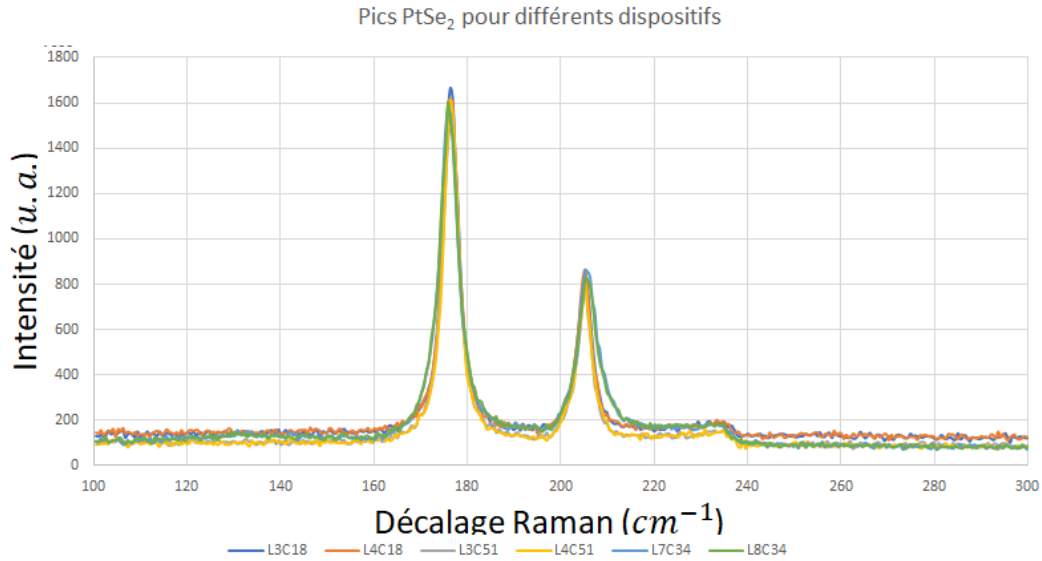


FIGURE 187 – Pic Raman du  $PtSe_2$  pour différents dispositifs de la plaque SPt53-2.

On observe dans les trois zones les pics caractéristiques du  $PtSe_2$ , avec une différence de largeur à mi-hauteur des pics  $E_g$  et  $A_{1g}$  résumées dans le tableau ci-dessous. La différence est marquée pour les dispositifs de haute  $R_{\square}$ , semblant indiquer une qualité cristalline moins bonne. Nous n'observons pas de différence notable entre les deux autres zones. De la même façon que pour la plaque SPt53, nous observons une corrélation entre qualité cristalline de la couche et performances électriques, mais notre critère est insuffisant lorsqu'on étudie des inhomogénéités de moindre amplitude.

	Zone basse $R_{feuille}$	Zone moyenne $R_{feuille}$	Zone haute $R_{feuille}$
FWHM( $E_g$ )	4,0 $cm^{-1}$	4,0 $cm^{-1}$	4,7 $cm^{-1}$
FWHM( $A_{1g}$ )	3,7 $cm^{-1}$	3,6 $cm^{-1}$	5,1 $cm^{-1}$

TABLE 8 – Largeur à mi-hauteur des pics Raman dans les différentes zones de l'échantillon.

### 7.2.2 Comparaison des résultats obtenus pour les deux plaques :

Il nous est désormais possible de comparer les résultats obtenus pour les deux plaques SPt53 et SPt53-2, qui diffèrent par la couche d' $AlO_x$  protectrice déposée sur la première. Le tableau ci dessous est la synthèse de ces données. On observe que la couche passivée présente des résistances carré de canaux et de contacts plus importantes. Cela pourrait s'expliquer par un dopage résiduel moins important. Des mesures de mobilité de porteurs doivent être effectuées pour évaluer l'impact de cette passivation. En terme de résistance de contact, il est clair pour les deux plaques qu'elle est trop faible pour être mesurée par les méthodes employées ici.

Grandeur	Donnée statistique	SPt53 ( $PtSe_2/AlO_x$ )		SPt53-2 ( $PtSe_2$ )	
		Type A	Type B	Type A	Type B
$R_{\square}$ ( $k\Omega$ )	Moyenne	1,50	1,49	1,04	1,12
	Médiane	1,37	1,35	1,02	1,06
	Déviatoin standard	0,35	0,36	0,16	0,23
$R_{contacts}$ ( $\Omega$ )	Moyenne	-39	42	-65	3
	Médiane	-53	57	-59	-5
	Déviatoin standard	180	144	96	115

TABLE 9 – Analyse statistique des mesures de résistances pour les deux plaques.

## 7.3 Résultats sur lignes coplanaires

Nous présentons ici les mesures effectuées sur SPt53 dont les caractérisations de mesures de contacts et de canal sont présentées en 6.2.3.1. La plaque SPt53-2 présente des résultats qualitativement et quantitativement similaires. La taille du faisceau utilisé n'est pas mesurée précisément mais son diamètre est d'environ 2,5  $\mu m$ . On positionne le spot de façon à maximiser le signal obtenu.

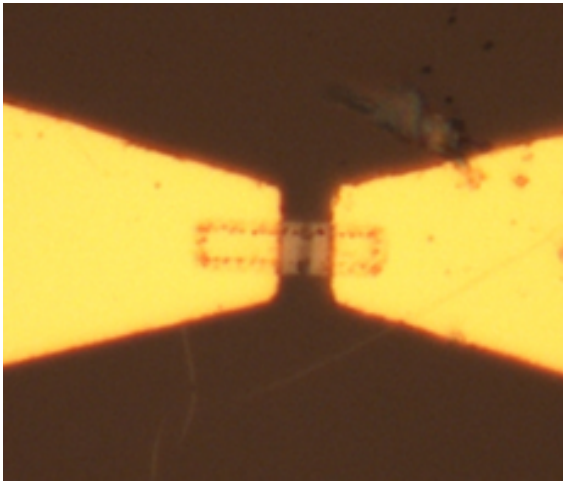
### 7.3.1 Défaillances

Nous avons réalisé des tests de défaillances sur les dispositifs afin de caractériser les tensions et puissances optiques à utiliser. Ces mesures permettent d'avoir une idée des performances du  $PtSe_2$ .

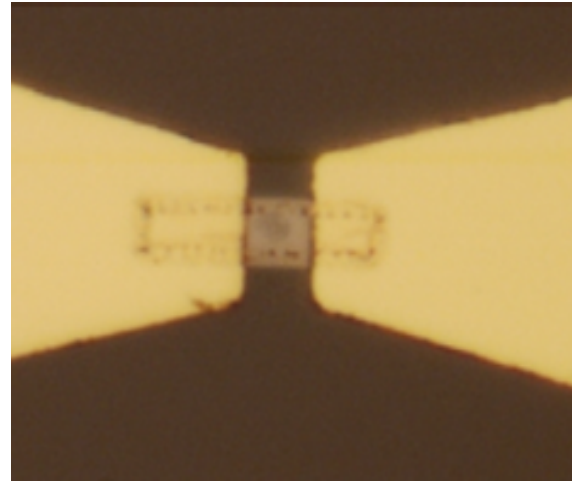
- Si l'on applique une tension trop importante, le  $PtSe_2$  casse, comme on peut le voir Figure 188(a). Pour un échantillon de  $4 * 4 \mu m^2$ , on applique alors par sécurité une tension maximale  $V_{ds,max} = 4 V$ .

- Si l'on applique une puissance optique trop importante, le  $PtSe_2$  est endommagé, comme on peut le voir Figure 188(b). On illumine alors par sécurité avec une puissance optique maximale  $P_{edfa,max} = 26 dBm$  ( $P_{dut} = 93 mW$ ) lorsque le faisceau est focalisé sur l'échantillon.





(a) Tension trop importante.



(b) Puissance optique trop importante.

FIGURE 188 – Défaillances de composants en cas de tension ou de puissance optique trop importante.

### 7.3.2 Photodétection

Dans cette section nous présentons les résultats préliminaires de photodétection obtenus sur la plaque SPt53.

*Puissance RF en fonction de la fréquence* : La puissance RF photodétectée en fonction de la fréquence de la modulation de la puissance optique ( $f_{opt}$ ) est présentée Figure 189, pour une puissance optique  $P_{dut} = 60 \text{ mW}$  et  $V_{ds}$  variant entre  $-4 \text{ V}$  et  $4 \text{ V}$ . La fréquence  $f_{opt}$  incidente varie entre  $2 \text{ GHz}$  et  $30 \text{ GHz}$ . On peut voir que la réponse est constante en fonction de la fréquence avec  $P_{rf} = -48 \text{ dBm}$ , indiquant d'excellentes performances pour un premier résultat. Il est également intéressant de noter que l'on observe une très bonne reproductibilité entre  $V_{ds}$  positif et négatif.

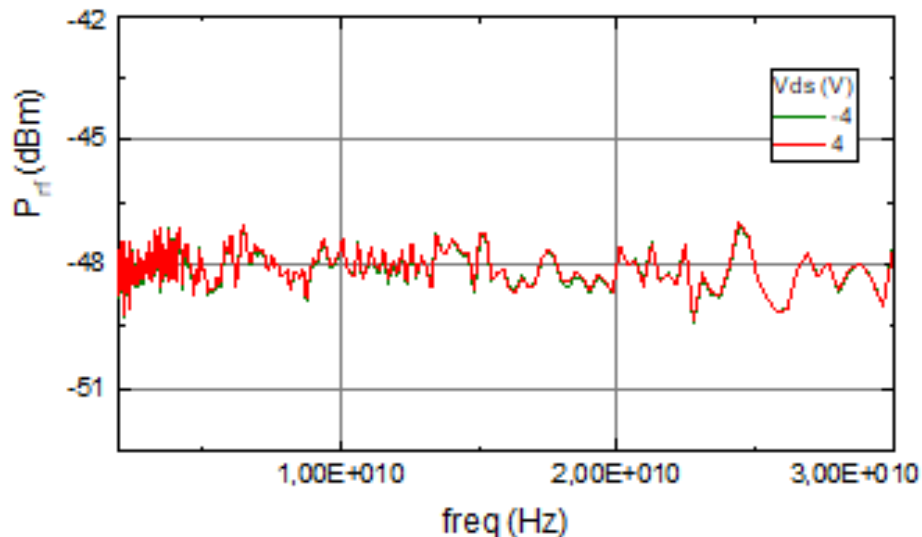


FIGURE 189 – Puissance RF photodétectée en fonction de la fréquence de modulation de la puissance optique du laser  $1,55\mu\text{m}$ .

*Puissance RF pour différentes puissances optiques* : On peut également voir Figure 190 les résultats de photodétection pour une puissance optique variant entre 14 mW et 41 mW. La fréquence  $f_{opt}$  incidente varie entre 2 GHz et 67 GHz. On observe une dépendance directe de  $P_{rf}$  avec  $P_{dut}$ . On obtient une puissance RF photodétectée de -57 dBm avec une fréquence de coupure (à -3 dB) de 60 GHz.

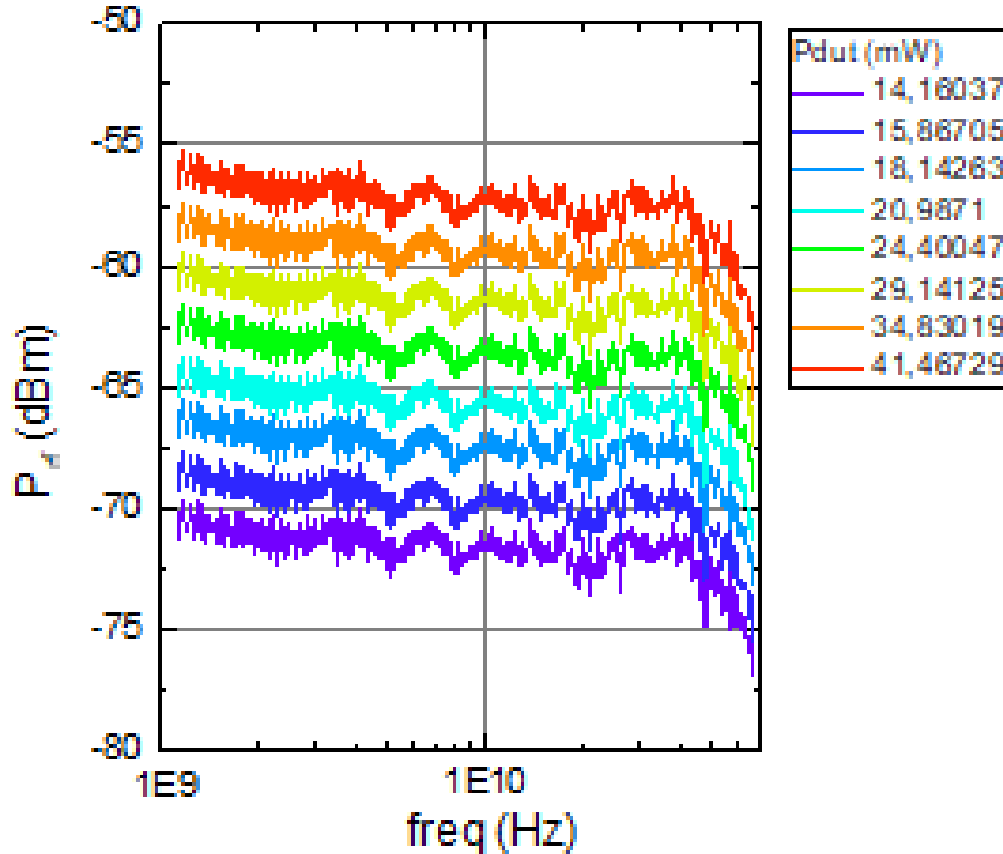


FIGURE 190 – Puissance mesurée en fonction de la fréquence de modulation optique  $f_{opt}$  pour différentes puissances optiques  $P_{dut}$ .

*Impact de la qualité cristalline sur la photodétection* : Nous avons vu en 6.2.3.1 que la plaque SPT53 présentait une inhomogénéité en ce qui concerne les résistances de canal et les spectres Raman. Nous en avons conclu à une différence locale de qualité cristalline, dont nous souhaitons observer l'impact sur la photodétection.

On peut voir Figure 191 à gauche la cartographie des résistances de canal de cet échantillon, et à droite la puissance mesurée en fonction de la fréquence du signal optique pour  $P_{dut} = 95 \text{ mW}$  et  $V_{ds} = 2 \text{ V}$  pour deux dispositifs. La courbe en bleu correspond à un dispositif de la zone bleue, la courbe en jaune à un dispositif de la zone jaune.

Les résultats obtenus suivent les mêmes tendances que ceux présentés Figure 189. On observe cependant que la puissance du signal est plus faible (de 4 dB) pour la zone présentant une résistance de canal plus importante que dans l'autre zone. L'inhomogénéité observée lors des mesures DC et par spectroscopie Raman est ainsi observable lors des mesures hyperfréquences. La qualité cristalline de la couche de  $PtSe_2$  a donc bien un impact direct sur les performances de photodétection.

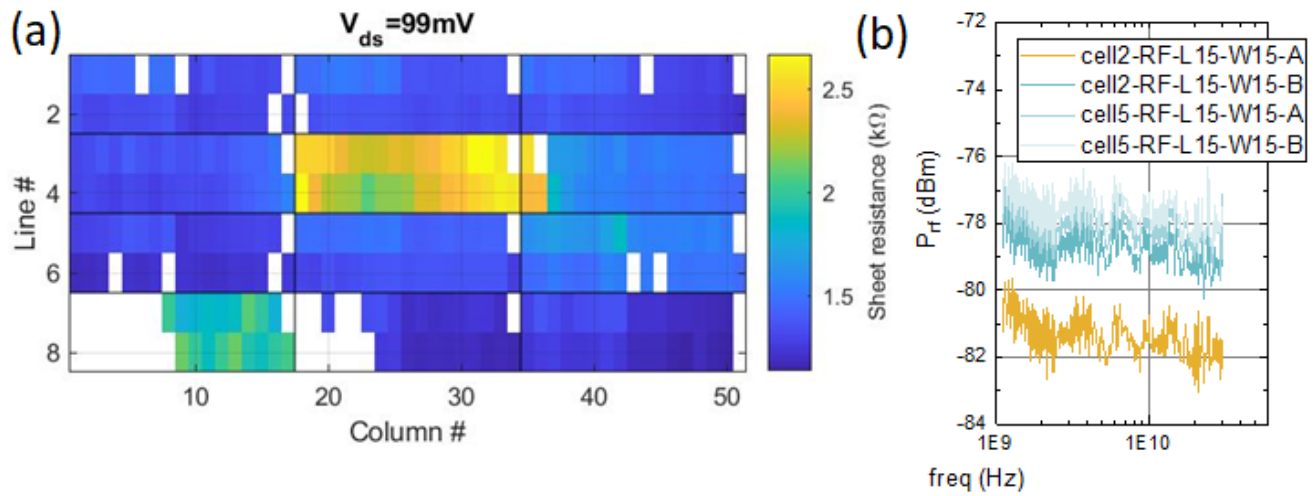


FIGURE 191 – (a) : cartographie des résistances de canal ; (b) : Puissance mesurée en fonction de la fréquence du signal optique pour  $P_{dut} = 95\text{mW}$  et  $V_{ds}=2\text{V}$  pour deux dispositifs, en jaune correspondant à un dispositif de la zone jaune et en bleu de la zone bleue.

## 8 Conclusion et perspectives

Ce travail se concentre principalement sur la croissance de  $PtSe_2$  sur différents substrats et sur les méthodes de caractérisations associées. Ce matériau 2D de la famille des dichalcogénures de métaux de transition est stable à l'air, possède une mobilité de dérive importante à température ambiante ( $210 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  [18]) et un gap variable en fonction de l'épaisseur de la couche le rendant capable d'absorber dans l'infrarouge et en particulier à  $1,55 \mu m$ . Ces différentes caractéristiques en font un matériau d'intérêt, notamment pour les photodétecteurs IR.

### 8.1 Conclusion

Le problème majeur qui se pose lors de l'apparition de nouveaux matériaux présentant des propriétés intéressantes pour l'électronique est de les synthétiser de façon contrôlée et reproductible sur des substrats de grandes tailles, compatibles avec des développements industriels. Les dichalcogénures de métaux de transition ne font pas exception et bien qu'ayant été synthétisés par toutes les techniques connues du domaine des couches minces, il n'y en a pas une qui émerge vraiment à l'heure actuelle.

Dans ce contexte, nous avons dans un premier temps étudié la possibilité de synthétiser  $PtSe_2$  par implantation ionique. Plus précisément, l'idée était de faire cristalliser des précurseurs implantés sous forme d'ions Pt et Se dans des substrats de saphir et d'or, en pratiquant un recuit post-implantation à haute température. Cette méthode permet une grande uniformité et un excellent contrôle de la dose implantée, donc potentiellement du nombre de couches. Les couches de  $PtSe_2$  obtenues après recuit des substrats de saphir sont de bonne qualité, polycristallines et présentent des cristallites de petites tailles. Il est probable que la croissance des domaines de  $PtSe_2$  s'effectue à partir de germes créés de façon aléatoire au cours de l'implantation ionique (et avant recuit), phénomène déjà observé pour  $MoS_2$ . Nous n'avons pas réussi à obtenir de diséléniure de platine après co-implantation dans des couches minces d'or déposées sur différents substrats.

Dans un deuxième temps nous avons étudié la croissance par coévaporation en MBE, méthode de croissance à l'heure actuelle bien maîtrisée (notamment chez Thalès). Cette technique s'est développée depuis le début des années 60 jusqu'à aujourd'hui et a permis la maîtrise des matériaux III-V, très largement utilisés par les industries de défense et des télécoms. Nos travaux se sont portés sur différents substrats :

- **Les couches obtenues sur saphir** sont de très bonne qualité cristalline, présentent une excellente homogénéité et une épaisseur contrôlée. La texture de fibre observée est qualifiée par GIXRD. Nous démontrons de plus que l'obtention de terrasses sur le substrat de saphir avant croissance permet une amélioration de la qualité cristalline et d'imposer une orientation azimutale aux cristallites nucléant sur le bord des marches.
- **Les couches obtenues sur silice** sont de qualité cristalline médiocre.
- **Les couches obtenues sur h-BN déposé sur saphir** présentent une qualité cristalline exaltée par rapport au substrat.
- **Les couches obtenues sur SiC graphitisé** sont d'excellente qualité cristalline et présentent une bonne homogénéité. Des mesures de GIXRD révèlent que l'orientation azimutale des cristallites est en partie imposée par le substrat. En effet deux directions particulières s'imposent, dont la principale est particulièrement intense. La secondaire, correspondant à une rotation de  $30^\circ$  des cristallites, donne des pics de faible intensité.

Dans un troisième temps nous avons étudié les performances électriques des couches obtenues sur saphir. Les caractérisations par la méthode de van der Pauw révèlent que l'échantillon étudié est de type n, présente une mobilité de Hall  $\mu_H = 6,5 \text{ cm}^2/V.s$  et une concentration de porteurs de  $1,6.10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante.

Les caractérisations sur dispositifs DC nous ont permis d'étudier la résistance par carré des canaux et les résistances de contacts. Nous obtenons une  $R_{\square}$  moyenne de  $1,50 \text{ k}\Omega$  avec une déviation standard de  $0,35 \text{ k}\Omega$ . Les résistances de contacts sont très faibles devant la résistance du canal, et la méthode de mesure utilisée n'est pas adaptée pour pouvoir les mesurer précisément. Les caractérisations sur photodétecteurs RF à  $1,55 \mu\text{m}$  révèlent une réponse constante en fonction de la fréquence entre  $2 \text{ GHz}$  et  $30 \text{ GHz}$  à  $P_{r,f} = -48 \text{ dBm}$  (pour une puissance optique incidente de  $60 \text{ mW}$ ). Des mesures effectuées entre  $2$  et  $67 \text{ GHz}$  montrent une fréquence de coupure (à  $-3 \text{ dB}$ ) de  $60 \text{ GHz}$ , soit une fréquence supérieure à l'état de l'art ( $17 \text{ GHz}$ ). Ces performances sont excellentes et il est intéressant de noter que l'on observe une très bonne reproductibilité entre  $V_{ds}$  positif et négatif.

## 8.2 Perspectives

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives pour des études ultérieures :

- Nous avons vu que la qualité cristalline des couches obtenues sur h-BN était excellente. Il serait dès lors intéressant de synthétiser du  $PtSe_2$  sur du h-BN transféré sur un substrat de silice (silicium oxydé). Nous pourrions alors réaliser des dispositifs à partir de ces couches, afin de comparer les caractéristiques obtenues sur différents substrats. Notons ici que l'utilisation d'un substrat de Si serait plus simple et moins coûteuse que celle d'un substrat de saphir.
- Les résultats obtenus sur SiC graphitisé sont très encourageants et poussent à vouloir étudier l'effet de la structuration de la surface du substrat sur la qualité des couches obtenues. Ce substrat étant conducteur, il serait également intéressant d'analyser le matériau à l'ARPES.
- Nous avons vu l'impact des structures en terrasses sur la qualité de la couche synthétisée sur saphir, et plus particulièrement émis l'hypothèse d'une épitaxie latérale, à partir du flanc des marches. Cependant la longueur des marches semble critique, afin d'éviter une nucléation parasite loin du flanc. Il serait donc intéressant d'étudier des substrats de saphir avec différentes désorientations, afin de modifier la longueur des terrasses sans faire varier leur hauteur.
- Les résultats de photodétection obtenus sont prometteurs. Il semble donc intéressant de caractériser des couches de différentes épaisseurs. Il est également nécessaire de caractériser des dispositifs avec grille, afin de réaliser des transistors et d'obtenir les mobilités de dérive des porteurs du  $PtSe_2$  synthétisé. Cette figure de mérite est le critère le plus important pour évaluer la pertinence des couches et il conviendrait de l'utiliser pour discriminer les meilleures conditions de croissances et préparations de substrats.

## 9 Annexe A

Element	K 1s	L <sub>1</sub> 2s	L <sub>2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	L <sub>3</sub> 2p <sub>3/2</sub>	M <sub>1</sub> 3s	M <sub>2</sub> 3p <sub>1/2</sub>	M <sub>3</sub> 3p <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub> 3d <sub>3/2</sub>	M <sub>5</sub> 3d <sub>5/2</sub>	N <sub>1</sub> 4s	N <sub>2</sub> 4p <sub>1/2</sub>	N <sub>3</sub> 4p <sub>3/2</sub>
23 V	5465	626.7†	519.8†	512.1†	66.3†	37.2†	37.2†					
24 Cr	5989	696.0†	583.8†	574.1†	74.1†	42.2†	42.2†					
25 Mn	6539	769.1†	649.9†	638.7†	82.3†	47.2†	47.2†					
26 Fe	7112	844.6†	719.9†	706.8†	91.3†	52.7†	52.7†					
27 Co	7709	925.1†	793.2†	778.1†	101.0†	58.9†	59.9†					
28 Ni	8333	1008.6†	870.0†	852.7†	110.8†	68.0†	66.2†					
29 Cu	8979	1096.7†	952.3†	932.7	122.5†	77.3†	75.1†					
30 Zn	9659	1196.2*	1044.9*	1021.8*	139.8*	91.4*	88.6*	10.2*	10.1*			
31 Ga	10367	1299.0*b	1143.2†	1116.4†	159.5†	103.5†	100.0†	18.7†	18.7†			
32 Ge	11103	1414.6*b	1248.1*b	1217.0*b	180.1*	124.9*	120.8*	29.8	29.2			
33 As	11867	1527.0*b	1359.1*b	1323.6*b	204.7*	146.2*	141.2*	41.7*	41.7*			
<b>34 Se</b>	<b>12658</b>	<b>1652.0*b</b>	<b>1474.3*b</b>	<b>1433.9*b</b>	<b>229.6*</b>	<b>166.5*</b>	<b>160.7*</b>	<b>55.5*</b>	<b>54.6*</b>			
35 Br	13474	1782*	1596*	1550*	257*	189*	182*	70*	69*			
36 Kr	14326	1921	1730.9*	1678.4*	292.8*	222.2*	214.4	95.0*	93.8*	27.5*	14.1*	14.1*
37 Rb	15200	2065	1864	1804	326.7*	248.7*	239.1*	113.0*	112*	30.5*	16.3*	15.3*
38 Sr	16105	2216	2007	1940	358.7†	280.3†	270.0†	136.0†	134.2†	38.9†	21.3	20.1†
39 Y	17038	2373	2156	2080	392.0*b	310.6*	298.8*	157.7†	155.8†	43.8*	24.4*	23.1*
40 Zr	17998	2532	2307	2223	430.3†	343.5†	329.8†	181.1†	178.8†	50.6†	28.5†	27.1†
41 Nb	18986	2698	2465	2371	466.6†	376.1†	360.6†	205.0†	202.3†	56.4†	32.6†	30.8†
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506.3†	411.6†	394.0†	231.1†	227.9†	63.2†	37.6†	35.5†
43 Tc	21044	3043	2793	2677	544*	447.6	417.7	257.6	253.9*	69.5*	42.3*	39.9*
44 Ru	22117	3224	2967	2838	586.1*	483.5†	461.4†	284.2†	280.0†	75.0†	46.3†	43.2†
45 Rh	23220	3412	3146	3004	628.1†	521.3†	496.5†	311.9†	307.2†	81.4*b	50.5†	47.3†
46 Pd	24350	3604	3330	3173	671.6†	559.9†	532.3†	340.5†	335.2†	87.1*b	55.7†a	50.9†
47 Ag	25514	3806	3524	3351	719.0†	603.8†	573.0†	374.0†	368.3	97.0†	63.7†	58.3†

FIGURE 192 – Energie de liaison des électrons, en électron volts pour des éléments sous leurs formes naturelles, en particulier pour le Se [149].

Element	K 1s	L <sub>1</sub> 2s	L <sub>2</sub> 2p <sub>1/2</sub>	L <sub>3</sub> 2p <sub>3/2</sub>	M <sub>1</sub> 3s	M <sub>2</sub> 3p <sub>1/2</sub>	M <sub>3</sub> 3p <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub> 3d <sub>3/2</sub>	M <sub>5</sub> 3d <sub>5/2</sub>	N <sub>1</sub> 4s	N <sub>2</sub> 4p <sub>1/2</sub>	N <sub>3</sub> 4p <sub>3/2</sub>
23 V	5465	626.7†	519.8†	512.1†	66.3†	37.2†	37.2†					
24 Cr	5989	696.0†	583.8†	574.1†	74.1†	42.2†	42.2†					
25 Mn	6539	769.1†	649.9†	638.7†	82.3†	47.2†	47.2†					
26 Fe	7112	844.6†	719.9†	706.8†	91.3†	52.7†	52.7†					
27 Co	7709	925.1†	793.2†	778.1†	101.0†	58.9†	59.9†					
28 Ni	8333	1008.6†	870.0†	852.7†	110.8†	68.0†	66.2†					
29 Cu	8979	1096.7†	952.3†	932.7	122.5†	77.3†	75.1†					
30 Zn	9659	1196.2*	1044.9*	1021.8*	139.8*	91.4*	88.6*	10.2*	10.1*			
31 Ga	10367	1299.0*b	1143.2†	1116.4†	159.5†	103.5†	100.0†	18.7†	18.7†			
32 Ge	11103	1414.6*b	1248.1*b	1217.0*b	180.1*	124.9*	120.8*	29.8	29.2			
33 As	11867	1527.0*b	1359.1*b	1323.6*b	204.7*	146.2*	141.2*	41.7*	41.7*			
<b>34 Se</b>	<b>12658</b>	<b>1652.0*b</b>	<b>1474.3*b</b>	<b>1433.9*b</b>	<b>229.6*</b>	<b>166.5*</b>	<b>160.7*</b>	<b>55.5*</b>	<b>54.6*</b>			
35 Br	13474	1782*	1596*	1550*	257*	189*	182*	70*	69*			
36 Kr	14326	1921	1730.9*	1678.4*	292.8*	222.2*	214.4	95.0*	93.8*	27.5*	14.1*	14.1*
37 Rb	15200	2065	1864	1804	326.7*	248.7*	239.1*	113.0*	112*	30.5*	16.3*	15.3*
38 Sr	16105	2216	2007	1940	358.7†	280.3†	270.0†	136.0†	134.2†	38.9†	21.3	20.1†
39 Y	17038	2373	2156	2080	392.0*b	310.6*	298.8*	157.7†	155.8†	43.8*	24.4*	23.1*
40 Zr	17998	2532	2307	2223	430.3†	343.5†	329.8†	181.1†	178.8†	50.6†	28.5†	27.1†
41 Nb	18986	2698	2465	2371	466.6†	376.1†	360.6†	205.0†	202.3†	56.4†	32.6†	30.8†
42 Mo	20000	2866	2625	2520	506.3†	411.6†	394.0†	231.1†	227.9†	63.2†	37.6†	35.5†
43 Tc	21044	3043	2793	2677	544*	447.6	417.7	257.6	253.9*	69.5*	42.3*	39.9*
44 Ru	22117	3224	2967	2838	586.1*	483.5†	461.4†	284.2†	280.0†	75.0†	46.3†	43.2†
45 Rh	23220	3412	3146	3004	628.1†	521.3†	496.5†	311.9†	307.2†	81.4*b	50.5†	47.3†
46 Pd	24350	3604	3330	3173	671.6†	559.9†	532.3†	340.5†	335.2†	87.1*b	55.7†a	50.9†
47 Ag	25514	3806	3524	3351	719.0†	603.8†	573.0†	374.0†	368.3	97.0†	63.7†	58.3†

FIGURE 193 – Energie de liaison des électrons, en électron volts pour des éléments sous leurs formes naturelles, en particulier pour le Pt [149].



## 10 Annexe B

**Présence d'aluminium** Les coupes FIB de nos échantillons ayant été analysées au TEM, des mesures XPS ont été réalisées dans le même temps, afin de qualifier la composition chimique des couches de  $PtSe_2$  synthétisées. La Figure 194 présente un scan linéaire de l'échantillon SPT15, avec en bas l'image HAADF de la zone analysée, et en haut le spectre EDS correspondant pour les différentes espèces d'intérêt. L'objectif est d'analyser la présence de platine, sélénium, oxygène et aluminium (éléments constitutifs du substrat) et du carbone (potentielle pollution et couche conductrice déposée pour réaliser la coupe FIB).

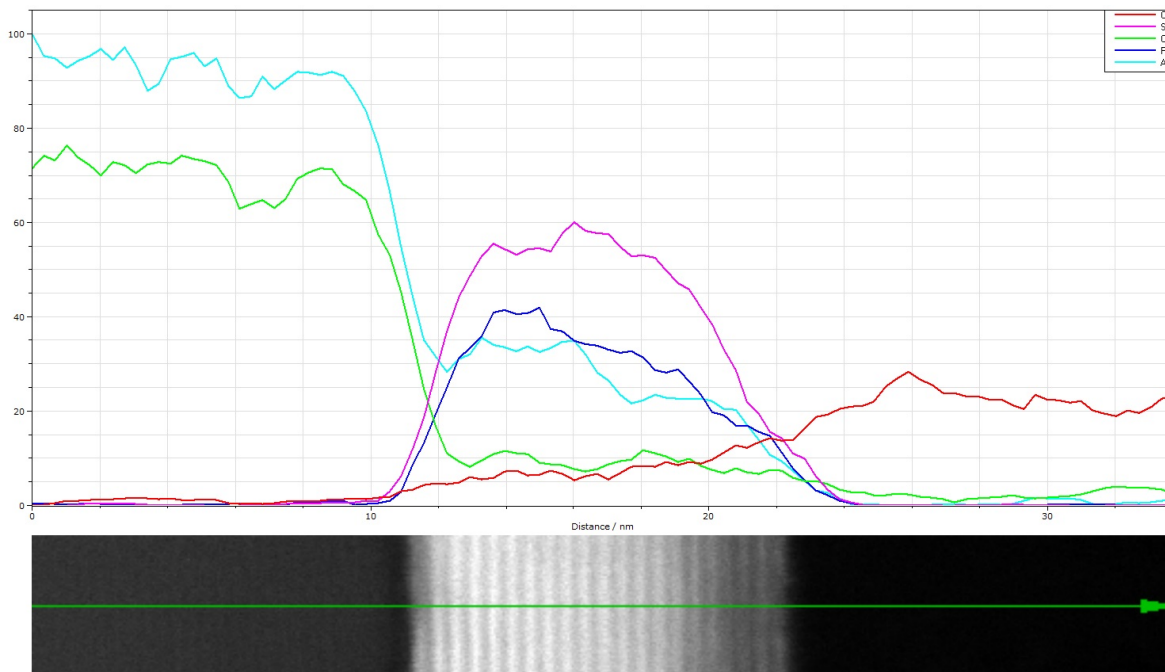


FIGURE 194 – Scan linéaire (en haut) et image HAADF (en bas) d'une coupe FIB d'un échantillon de  $PtSe_2$  sur saphir.

On observe sur l'image TEM quatre zones bien définies :

- à gauche le substrat de saphir, composé quasiment exclusivement d'aluminium et d'oxygène, sans pollution. Il semble clair que le substrat n'est pas dégradé durant le processus de croissance, aucune pollution n'est décelable.
- au centre à gauche une couche marquée, qui correspond à la couche continue de  $PtSe_2$  déposée sur l'échantillon, composée majoritairement de platine et de sélénium. On note cependant une pollution à l'aluminium assez marquée, que nous analyserons dans cette section.
- au centre à droite une section plus localisée latéralement, composée elle-même majoritairement de platine et de sélénium, mais en quantité plus faible que pour la couche principale. La concentration en aluminium semble plus faible également, en revanche la présence de carbone devient plus marquée.
- enfin à droite la couche de carbone utilisée pour recouvrir l'échantillon lors de la coupe FIB. En effet le saphir étant très isolant, la découpe avec les ions gallium risque de faire charger la zone à isoler, et donc la dégrader. Une couche conductrice est donc déposée au préalable, pour une meilleure élimination des charges. Cette couche de carbone est donc visible ici, et est probablement la source de la pollution au carbone de la cristallite localisée latéralement.

Les analyses EDS présentées précédemment semblent indiquer que la couche de diséléniure de platine est polluée par l'aluminium et l'oxygène du substrat. Ces pollutions sont problématiques en vue d'applications électriques, elles sont susceptibles de dégrader les performances et caractéristique du  $PtSe_2$ . Les analyses XPS présentées précédemment n'ayant pas relevé la présence d'aluminium dans la couche, qui semble ici être la pollution principale, il est possible qu'il s'agisse d'un dépôt de matière lors de la coupe FIB. En effet afin d'obtenir une lame TEM, la zone analysée est bombardée par des ions gallium afin de réaliser la découpe. Lors de cette étape il est possible que les constituants du substrat, pulvérisés par les ions gallium, se redéposent sur l'échantillon et viennent le polluer.

En vue de vérifier si cette pollution provient de la croissance ou de la découpe, nous réalisons des analyses SIMS (par l'entreprise Probion) sur des échantillons crus (SPt37 avec recuit et SPt46 sans recuit), afin d'obtenir les profils de concentration d'aluminium (le principal polluant détecté à l'EDS) et de sélénium. Les résultats obtenus sont présentés Figures 195 (échantillon non recuit) et 196 (échantillon recuit).

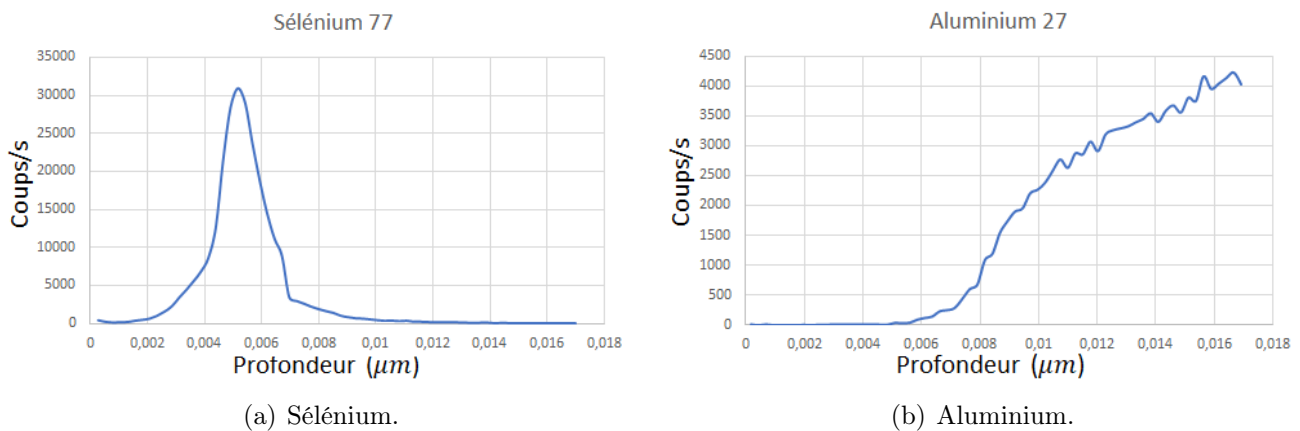


FIGURE 195 – Profil SIMS d'un échantillon non recuit de  $PtSe_2$  sur saphir.

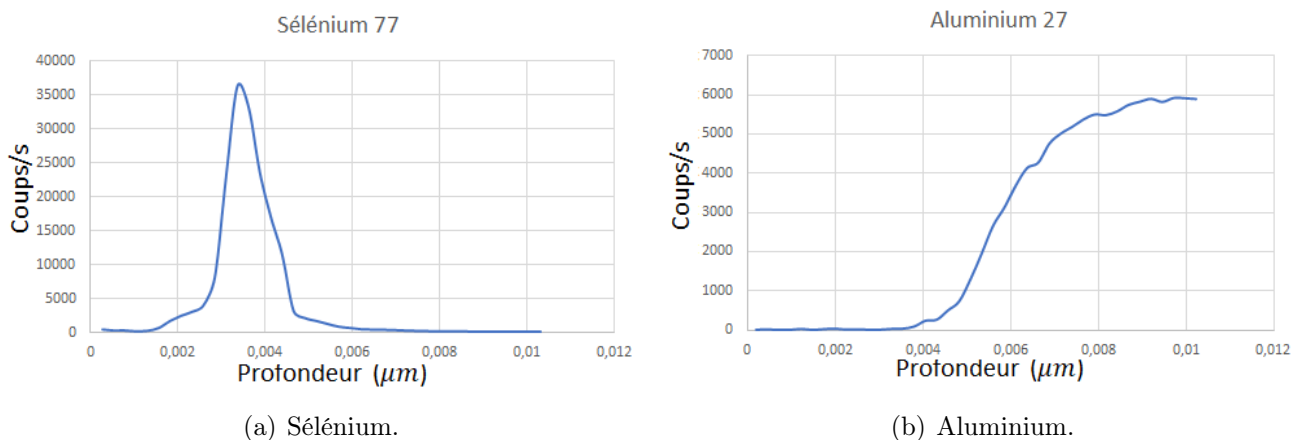


FIGURE 196 – Profil SIMS d'un échantillon recuit de  $PtSe_2$  sur saphir.

Les profils de sélénium permettent de localiser précisément la couche de  $PtSe_2$ . On observe que le pic correspondant est bien localisé et intense. Les pics de l'aluminium sont moins marqués et on observe une transition lisse entre la surface de l'échantillon et le substrat de saphir.

Les résultats obtenus sur les deux échantillons (avec ou sans recuit) sont suffisamment similaires pour que nous les analysions de la même façon. La couche de diséléniure de platine est localisée à une profondeur comprise entre 0,004 et 0,007  $\mu m$  pour Spt46, entre 0,003 et 0,005  $\mu m$  pour SPt37. A ces profondeurs la concentration d'aluminium est très faible, inférieure à 1% en masse selon les experts de Probion ayant réalisé l'analyse.

Ces résultats démontrent que la couche de  $PtSe_2$  est bien localisée et d'une épaisseur entre 10 et 20  $nm$  environ. De plus il est clair via cette analyse que le matériau n'est pas pollué par l'aluminium du substrat. La pollution observée à l'EDS sur la lame TEM provient donc bien du processus de découpe et d'un redépôt de l'aluminium qui se lie à la couche. En conclusion nous réalisons bien la croissance de diséléniure de platine, sans pollution notable de la part des atomes du substrat.

# 11 Bibliographie

## Références

- [1] K. S. NOVOSELOV. “Electric field in atomically thin carbon films”. In : *Science* 306.5696 (2004), p. 666-669. DOI : 10.1126/science.1102896.
- [2] Z. LIN. “2D materials advances : from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications”. In : *2D Mater.* 3.4 (2016), p. 042001. DOI : 10.1088/2053-1583/3/4/042001.
- [3] D. AKINWANDE. “Graphene and two-dimensional materials for silicon technology”. In : *Nature* 573.7775 (2019), p. 507-518. DOI : 10.1038/s41586-019-1573-9.
- [4] R. HUI. *Introduction to Fiber-Optic Communications*. Elsevier, 2020.
- [5] F. BONACCORSO. “Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage”. In : *Science* 347.6217 (2015). DOI : 10.1126/science.1246501.
- [6] F. XIA. “Ultrafast graphene photodetector”. In : *Nature Nanotech.* 4 (2009), p. 839-843.
- [7] F. XIA. “Two-dimensional material nanophotonics”. In : *Nature Photonics* 8 (2014), p. 899-907. DOI : 10.1038/nphoton.2014.271.
- [8] X. WANG. “High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide photodetectors”. In : *Nature Photonics* 7 (2013), p. 888-891. DOI : h10.1038/nphoton.2013.241.
- [9] Y. WANG. “High-speed infrared two-dimensional platinum diselenide photodetectors”. In : *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020), p. 21110. DOI : 10.1063/5.0010034.
- [10] B. RADISAVLJEVIC. “Single-layer MoS2 transistors”. In : *Nature Nanotech.* 6.147 (2011). DOI : 10.1038/nnano.2010.279.
- [11] J. A. WILSON. “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties”. In : *Advances in Physics* 18.73 (1969). DOI : 10.1080/00018736900101307.
- [12] A.K. GEIM. “Van der Waals heterostructures.” In : *Nature* 499 (2013), p. 419-425. DOI : 10.1038/nature12385.
- [13] A.K. GEIM. “Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures.” In : *Nature Nanotech.* 11 (2016), p. 42-46. DOI : 10.1038/nnano.2015.227.
- [14] O. NOVOSELOV. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.” In : *Science* 306.5696 (2004), p. 666-669. DOI : 10.1126/science.1102896.
- [15] E. PALLECCHI. “Graphene microwave transistors on sapphire substrates.” In : *Appl. Phys. Lett.* 99.113502 (2011). DOI : 10.1063/1.3633105.
- [16] E. PALLECCHI. “Transport scattering time probed through RF admittance of a graphene capacitor.” In : *Phys. Rev. B* 83.125408 (2011). DOI : 10.1103/PhysRevB.83.125408.
- [17] Y. WU. “State-of-the-Art Graphene High-Frequency Electronics.” In : *Nano Lett.* 12.6 (2012), p. 3062-3067. DOI : 10.1021/nl300904k.
- [18] Y. ZHAO. “High-Electron-Mobility and Air-Stable 2D Layered PtSe2 FETs.” In : *Adv. Mater.* 29.5 (2017). DOI : 10.1002/adma.201604230.

- [19] G. LONG. "Achieving Ultrahigh Carrier Mobility in 2D Hole Gas of Black Phosphorus." In : *Nano Lett.* 16.12 (2016), p. 7768-7773. DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b03951.
- [20] Q. GUO. "Black Phosphorus Mid-Infrared Photodetectors with High Gain." In : *Nano Lett.* 16.7 (2016), p. 4648-4655. DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b01977.
- [21] A. FAVRON. "Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus." In : *Natur. Mater.* 14 (2015), p. 826-832. DOI : 10.1038/nmat4299.
- [22] A. MONTANARO. "Thirty gigahertz optoelectronic mixing in CVD graphene." In : *Nature* 16.5 (2016), p. 2988-2993. DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b05141.
- [23] Z. WU. "Even-odd layer-dependent magnetotransport of high-mobility Q-valley electrons in TMDs." In : *Nat. Comm.* 7 (2016). DOI : 10.1038/ncomms12955.
- [24] Y. WANG. "Monolayer PtSe<sub>2</sub>, a new semiconducting transition-metal dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt." In : *Nano Lett.* 15.6 (2015), p. 4013-4018. DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b00964.
- [25] A. KANDEMIR. "Structural, electronic and phononic properties of PtSe<sub>2</sub> : from monolayer to bulk." In : *Semicond. Sci. Technol.* 33.8 (2018). DOI : 10.1088/1361-6641/aacba2.
- [26] Y.D. ZHAO. "High electron-mobility and airstable 2D layered PtSe<sub>2</sub> FETs." In : *Adv. Mater.* 29.5 (2017). DOI : 10.1002/adma.201604230.
- [27] X. YU. "Atomically thin noble metal dichalcogenide : a broadband mid-infrared semiconductor." In : *Nat. Commun.* 9.1545 (2018). DOI : 10.1038/s41467-018-03935-0.
- [28] M.Z. YAN. "High quality atomically thin PtSe<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy." In : *Nature* 4.045015 (2017). DOI : 10.1088/2053-1583/aa8919.
- [29] A. SEEDS. "Microwave photonics : Present status and Future Outlook." In : *Microwave Photonics (Plenary paper)* (2015). DOI : 10.1109/MWP.2015.7356717.
- [30] X. YU. "Mid-infrared 2D Photodetector based on bilayer PtSe<sub>2</sub>." In : *Conference on Lasers and Electro-Optics* 499 (2016), p. 1-2. DOI : 10.1364/CLEO\_SI.2016.STu4R.5.
- [31] Z. HUANG. "Band gap engineering of PtSe<sub>2</sub>." In : *Journal of Applied Physics* (2016). DOI : 10.1063/1.5000419.
- [32] H. XU. "Controlled doping of wafer-scale PtSe<sub>2</sub> films for device application." In : *Adv. Funct. Mater* 29.4 (2019). DOI : 10.1002/adfm.201805614.
- [33] Z.G. WANG. "Facile synthesis of single crystal PtSe<sub>2</sub> nanosheets for nanoscale electronics." In : *Adv. Mater.* 28.46 (2016), p. 10224-10229. DOI : 10.1002/adma.201602889.
- [34] S.S. HAN. "Horizontal-to-vertical transition of 2D layer orientation in low temperature chemical vapor depositiongrown PtSe<sub>2</sub> and its influences on electrical properties and device applications." In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11.14 (2019), p. 13598-13607. DOI : 10.1021/acsami.9b01078.
- [35] C. YIM. "Electrical devices from top-down structured platinum diselenide films." In : *npj 2D Mater Appl* 2.5 (2018). DOI : 10.1038/s41699-018-0051-9.
- [36] S. LUKAS. "Correlating nanocrystalline structure with electronic properties in 2D platinum diselenide." In : *Adv. Funct. Mater* 31.35 (2021). DOI : 10.1002/adfm.202102929.

- [37] T.Y. SU. “Phase-engineered PtSe<sub>2</sub>-Layered films by a plasma-assisted selenization process toward all PtSe<sub>2</sub>- Based field effect transistor to highly sensitive, flexible, and wide-spectrum photoresponse photodetectors.” In : *Nature* 14.19 (2018). DOI : 10.1002/sml1.201800032.
- [38] A.K. GEIM. “Homogeneous platinum diselenide metal/semiconductor coplanar structure fabricated by selective thickness control.” In : *Nanoscale* 11.44 (2019), p. 21068-21073. DOI : 10.1039/C9NR07995E.
- [39] K. XIONG. “Large-scale fabrication of submicrometer gate-length MOSFETs with a trilayer PtSe<sub>2</sub> channel grown by molecular beam epitaxy.” In : *IEEE Trans. Electron Devices* 67.3 (2020), p. 796-801. DOI : 10.1109/TED.2020.2966434.
- [40] F. BONELL. “High carrier mobility in single-crystal PtSe<sub>2</sub> grown by molecular beam epitaxy on ZnO(0001).” In : *2D Mater.* 9 (2022). DOI : 10.1088/2053-1583/ac37aa.
- [41] Z. HUANG. “Computational Search for Two-Dimensional MX<sub>2</sub> Semiconductors with Possible High Electron Mobility at Room Temperature.” In : *Materials* 9.9 (2016), p. 716. DOI : 10.3390/ma9090716.
- [42] W. ZHANG. “Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility.” In : *Nano Res.* 7 (2014), p. 1731-1737. DOI : 10.1007/s12274-014-0532-x.
- [43] A. MATTHIESSEN. “Report of the British Association for the Advancement of Science.” In : 32.1862 (), p. 144.
- [44] Y. WANG. “Monolayer PtSe<sub>2</sub>, a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt.” In : *Nano Lett.* 15.6 (2015), p. 4013-4018. DOI : 10.1021/acs.nanolett.5b00964.
- [45] C. YIM. “High-Performance Hybrid Electronic Devices from Layered PtSe<sub>2</sub> Films Grown at Low Temperature.” In : *ACS Nano* 10.10 (2016), p. 9550-9558. DOI : 10.1021/acsnano.6b04898.
- [46] M. HILSE. “Growth of ultrathin Pt layers and selenization into PtSe<sub>2</sub> by molecular beam epitaxy.” In : *2D Mater.* 7.4 (2020). DOI : 10.1088/2053-1583/ab9f91.
- [47] J. SHI. “Chemical Vapor Deposition Grown Large-Scale Atomically Thin Platinum Diselenide with Semimetal–Semiconductor Transition.” In : *ACS Nano* 13.7 (2019), p. 8442-8451. DOI : 10.1021/acsnano.9b04312.
- [48] Z. WANG. “Facile Synthesis of Single Crystal PtSe<sub>2</sub> Nanosheets for Nanoscale Electronics.” In : *Adv. Mater* 28.46 (2016), p. 10224-10229. DOI : 10.1002/adma.201602889.
- [49] M. YAN. “High quality atomically thin PtSe<sub>2</sub> films grown by molecular beam epitaxy.” In : *2D Mater.* 4.4 (2017), p. 5015. DOI : 10.1088/2053-1583/aa8919.
- [50] Y. ZHAO. “Extraordinarily Strong Interlayer Interaction in 2D Layered PtS<sub>2</sub>.” In : *Adv. Mater.* 28.12 (2016), p. 2399-2407. DOI : 10.1002/adma.201504572.
- [51] A. CIARROCCHI. “Thickness-modulated metal-to-semiconductor transformation in a transition metal dichalcogenide.” In : *Nature Commun.* 9.919 (2018). DOI : 10.1038/s41467-018-03436-0.
- [52] Y. ZHAO. “High-Electron-Mobility and Air-Stable 2D Layered PtSe<sub>2</sub> FETs.” In : *Adv. Mater.* 29.5 (2017). DOI : 10.1002/adma.201604230.



- [53] A. AVSAR. “Probing magnetism in atomically thin semiconducting PtSe<sub>2</sub>.” In : *Nature Commun.* 11.4806 (2020). DOI : 10.1038/s41467-020-18521-6.
- [54] Y. GONG. “Two-Dimensional Platinum Diselenide : Synthesis, Emerging Applications, and Future Challenges.” In : *Nano-Micro Letters* 12.174 (2020). DOI : 10.1007/s40820-020-00515-0.
- [55] X. YU. “Atomically thin noble metal dichalcogenide : a broadband mid-infrared semiconductor.” In : *Nature Comm.* 9.1545 (2018). DOI : 10.1038/s41467-018-03935-0.
- [56] H. XU. “Controlled Doping of Wafer-Scale PtSe<sub>2</sub> Films for Device Application.” In : *Adv. Func. Mater.* 29.4 (2019). DOI : 10.1002/adfm.201805614.
- [57] S. S. HAN. “Horizontal-to-Vertical Transition of 2D Layer Orientation in Low-Temperature Chemical Vapor Deposition-Grown PtSe<sub>2</sub> and Its Influences on Electrical Properties and Device Applications.” In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11.14 (2019), p. 13598-13607. DOI : 10.1021/acscami.9b01078.
- [58] T. Y. SU. “Phase-Engineered PtSe<sub>2</sub> -Layered Films by a Plasma-Assisted Selenization Process toward All PtSe<sub>2</sub> -Based Field Effect Transistor to Highly Sensitive, Flexible, and Wide-Spectrum Photoresponse Photodetectors.” In : *Nano micro small* 14.19 (2018), p. 419-425. DOI : 10.1002/sm11.201800032.
- [59] M. SOJKOVA. “High carrier mobility epitaxially aligned PtSe<sub>2</sub> films grown by one-zone selenization.” In : *Appl. Surf. Science* 538 (2021), p. 147936. DOI : 10.1016/j.apsusc.2020.147936.
- [60] M. O BRIEN. “Raman characterization of platinum diselenide thin films.” In : *2D Materials* 3.2 (2013), p. 419-425. DOI : 10.1088/2053-1583/3/2/021004.
- [61] S. LUKAS. “Correlating Nanocrystalline Structure with Electronic Properties in 2D Platinum Diselenide.” In : *Adv. Func. Mater.* 31.35 (2021), p. 2102929. DOI : 10.1002/adfm.202102929.
- [62] Céline VERGNAUD. “Optimisation de la croissance de MoSe<sub>2</sub>-W Se<sub>2</sub> par épitaxie de Van Der Waals pour la valleytronique”. Thèse de doct. Université Grenoble Alpes, 2020.
- [63] P. KUZEL. *Electromagnétisme des milieux continus*. Univ. Paris-Nord, 2001.
- [64] Lucille SANCHEZ. “Génération de second harmonique de milieux diélectriques : du tensio-actif en solution à la microparticule de silice optiquement piégée.” Thèse de doct. Université Claude Bernard Lyon, 2018.
- [65] Eline DAHER. “Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d’objets du patrimoine : méthodologies et applications.” Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [66] T. NGUYEN. “La spectroscopie Raman : une loupe sur le monde infiniment petit.” In : (2018), p. 1-4.
- [67] J. XIA. “Transition metal dichalcogenides : structural, optical and electronic property tuning via thickness and stacking.” In : *FlatChem* 4 (2017), p. 1-19. DOI : 10.1016/j.flatc.2017.06.007.
- [68] Patrick SIMON. *Spectroscopie de diffusion Raman et chimie sous rayonnement*. URL : [https://iramis.cea.fr/radiolyse/ANF2017CNRS/Cours/Cours\\_13-Simon.pdf](https://iramis.cea.fr/radiolyse/ANF2017CNRS/Cours/Cours_13-Simon.pdf). (accessed : 14.01.2022).

- [69] C. LEE. “Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>.” In : *ACS Nano* 4.5 (2010), p. 2695-2700. DOI : 10.1021/nm1003937.
- [70] W. JIANG. “Large-area high quality PtSe<sub>2</sub> thin film with versatile polarity.” In : *Info Mat.* 1.5 (2019), p. 260-267. DOI : 10.1002/inf2.12013.
- [71] B. M. SZYDŁOWSKA. “Spectroscopic thickness and quality metrics for PtSe<sub>2</sub> layers produced by top-down and bottom-up techniques.” In : *2D Materials* 7.4 (2020), p. 5027. DOI : 10.1088/2053-1583/aba9a0.
- [72] K. S. WAN. “Quantitative evaluation of probe response functions for Raman and fluorescence bands of single-crystalline and polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.” In : *J. Phys. D : Appl. Phys.* 43.205501 (2010). DOI : 10.1088/0022-3727/43/20/205501.
- [73] Raman for LIFE. *Silicon Oxide Raman Spectrum*. URL : <https://ramanlife.com/library/silicon-dioxide/>. (accessed : 16.02.2022).
- [74] R. V. GORBACHEV. “Hunting for Monolayer Boron Nitride : Optical and Raman Signatures.” In : *Nano.Micro Small* 7.4 (2011), p. 465-468. DOI : 10.1002/sml1.201001628.
- [75] MATERIALSCIENTIST. *Silicon Carbide*. URL : [https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_carbide](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_carbide). (accessed : 16.02.2022).
- [76] E. PALLECCHI. “High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen.” In : *Scientific reports* 4.4558 (2014). DOI : 10.1038/srep04558.
- [77] A. MICHON. “Direct growth of few-layer graphene on 6H-SiC and 3C-SiC/Si via propane chemical vapor deposition.” In : *Applied Physics Letters* 97.17 (2010), p. 1909. DOI : 10.1063/1.3503972.
- [78] ATENROK. *RHEED*. URL : [https://en.wikipedia.org/wiki/Reflection\\_high-energy\\_electron\\_diffraction](https://en.wikipedia.org/wiki/Reflection_high-energy_electron_diffraction). (accessed : 14.01.2022).
- [79] Florian CHAUMETON. “Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d’aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide.” Thèse de doct. Université de Toulouse, 2015.
- [80] *Réseau réciproque*. URL : [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9seau\\_r%C3%A9ciproque](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9seau_r%C3%A9ciproque). (accessed : 14.01.2022).
- [81] J. CAZAUX. *Initiation à la physique du solide*. Elsevier Masson, 1997.
- [82] S. HASEGAWA. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. URL : [http://www-surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp/papers/2012/CharacteriMat\(Hasegawa\)201202.pdf](http://www-surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp/papers/2012/CharacteriMat(Hasegawa)201202.pdf). (accessed : 14.01.2022).
- [83] Z. B. AZIZA. “van der Waals Epitaxy of GaSe/Graphene Heterostructure : Electronic and Interfacial Properties.” In : *ACS Nano* 10.10 (2016), p. 9679-9686. DOI : 10.1021/acsnano.6b05521.
- [84] *RHEED*. URL : <https://uwaterloo.ca/molecular-beam-epitaxy/facilities/epi-growth-and-monitoring/reflection-high-energy-electron-diffraction>. (accessed : 14.01.2022).

- [85] R. CIANCO. “Evolution of nanostructures of anatase TiO<sub>2</sub> thin films grown on (001) LaAlO<sub>3</sub>.” In : *Journal of Nanoparticle Research* 15.6 (2013), p. 1-8. DOI : 10.1007/s11051-013-1735-x.
- [86] D. P. WOODRUFF. “Low Energy Electron Diffraction.” In : (2016).
- [87] RIGAKU. *GIXRD*. URL : <https://www.rigaku.com/applications/bytes/xrd/ultima-iv/388427460>. (accessed : 21.02.2022).
- [88] S. STEPANOV. *Grazing-Incidence X-Ray Diffraction*. URL : [https://x-server.gmca.aps.anl.gov/pub/Stepanov\\_Smolence\\_1997.pdf](https://x-server.gmca.aps.anl.gov/pub/Stepanov_Smolence_1997.pdf). (accessed : 14.01.2022).
- [89] B. Gaston C. PROTTER. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*. URL : [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive\\_X-ray\\_Spectroscopy\\_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)). (accessed : 14.01.2022).
- [90] Linus PITHAN. “On the role of external stimuli to tailor growth of organic thin films”. Thèse de doct. Avr. 2017. DOI : 10.18452/17749.
- [91] MEE. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)*. URL : <https://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>. (accessed : 14.01.2022).
- [92] PTL. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS/EDX)*. URL : <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-identification-speciation/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy-eds-edx>. (accessed : 14.01.2022).
- [93] L. CORBARI. “Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*.” In : *Biogeosciences* 5 (2008), p. 1295-1310. DOI : 10.5194/bg-5-1295-2008.
- [94] A. K. YADAV. “Investigation of La and Al substitution on the spontaneous polarization and lattice dynamics of the Pb(1-x)LaxTi(1-x)AlxO<sub>3</sub> ceramics.” In : *Journal of Applied Physics* 123.12 (2018), p. 4102. DOI : 10.1063/1.5017765.
- [95] P. POHJANNE. “Effect of Electrochemical Potential on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of EN 1.4301 (AISI 304) Austenitic Stainless Steels in Simulated Hot Black Liquor.” In : *Corrosion* 71.7 (2015), p. 887-894. DOI : 10.5006/1594.
- [96] *X-ray Photoelectrons Spectroscopie (XPS)*. URL : <https://www.cnrs-imn.fr/index.php/equipements/item/xps>. (accessed : 14.01.2022).
- [97] J. TELEGDI. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering // Biocorrosion—Steel*. 2017. ISBN : 10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7.
- [98] EAG. *Spectroscopie photoélectronique aux rayons X (spectroscopie XPS) ou spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA)*. URL : <https://www.eag.com/fr/techniques/spectroscopy/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-esca/>. (accessed : 14.01.2022).
- [99] LUMEN. *The Photoelectric Effect*. URL : <https://courses.lumenlearning.com/physics/chapter/29-2-the-photoelectric-effect/>. (accessed : 14.01.2022).
- [100] *X-ray photoelectron spectroscopy*. URL : [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy). (accessed : 14.01.2022).

- [101] Ryo MURAKAMI et al. “Development of multiple core-level XPS spectra decomposition method based on the Bayesian information criterion”. In : *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 245 (2020), p. 147003. ISSN : 0368-2048. DOI : 10.1016/j.elspec.2020.147003. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204820300712>.
- [102] S. M. SZE. “Semiconductor devices : Physics and Technology”. In : 2002.
- [103] LINSEIS. *Van-der-Pauw measurement*. URL : <https://www.linseis.com/en/methods/van-der-pauw-measurement/>. (accessed : 14.01.2022).
- [104] Donald A. Glaser Advanced LAB. *SHE - Van Der Pauw Theorem*. URL : <http://experimentationlab.berkeley.edu/node/105>. (accessed : 14.01.2022).
- [105] *Van Der Pauw Procédé*. URL : <https://boowiki.info/art/mesures-en-genie-electrique/van-der-pauw-procede.html#goto-3>. (accessed : 14.01.2022).
- [106] D. W. KOON. “Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogeneities on van der Pauw measurements”. In : *Review of Scientific Instruments* 60 (1989), p. 271-274.
- [107] D. M. BOERGER. “Generalized Hall[U+2010]effect measurement geometries and limitations of van der Pauw[U+2010]type Hall[U+2010]effect measurements”. In : *Journal of Applied Physics* 52 (1981), p. 269. DOI : 10.1063/1.328488.
- [108] S. MZALI. “Stabilizing a graphene platform toward discrete components.” In : *Appl. Phy. Lett.* 109.253110 (2016). DOI : 10.1063/1.4972847.
- [109] P. BRUS. “Stabilisation grande surface de semi-conducteurs bidimensionnels pour une intégration dans des composants discrets”. Thèse de doct. Juin 2021.
- [110] Piguet FRERES. *Caractéristiques principales du saphir synthétique*. URL : [https://www.piguet-freres.ch/wp-content/uploads/2017/02/caracteristiques\\_du\\_saphir\\_synthetique.pdf](https://www.piguet-freres.ch/wp-content/uploads/2017/02/caracteristiques_du_saphir_synthetique.pdf). (accessed : 07.03.2022).
- [111] I. ROSU. *Microstrip, Stripline, CPW, and SIW Design*. URL : [https://www.qs1.net/va3iul/Microstrip\\_Stripline\\_CPW\\_Design/Microstrip\\_Stripline\\_and\\_CPW\\_Design.pdf](https://www.qs1.net/va3iul/Microstrip_Stripline_CPW_Design/Microstrip_Stripline_and_CPW_Design.pdf). (accessed : 07.03.2022).
- [112] A. MONTANARO. “Étude de dispositifs optoélectroniques hyperfréquence à base de graphène pour le mélange optoélectronique”. Thèse de doct. Avr. 2019.
- [113] A. SHIVAYOGIMATH. “A universal approach for the synthesis of two-dimensional binary compounds.” In : *Nature Comm.* 10.1 (2019), p. 1-7. DOI : 10.1038/s41467-019-11075-2.
- [114] J. F. ZIEGLER. *SRIM*. URL : <http://www.srim.org>. (accessed : 16.02.2022).
- [115] L. OTTAVIANI. “Réalisation de jonctions pn dans le SiC-6H par implantation ionique d’aluminium”. Thèse de doct. 1999.
- [116] A. J. AJAL. *Ion Implantation*. URL : <https://www.slideshare.net/ajal4u/ion-implantation-37881199>. (accessed : 14.01.2022).
- [117] H. Ryssel et I. RUGE. *Implantation ionique*. John Wiley & sons, 1986.
- [118] H. ZENG. “Intrinsic Point Defects in Ultrathin 1T-PtSe<sub>2</sub> Layers.” In : *arXiv : Mesoscale and Nanoscale Physics* (2018). DOI : 10.48550/arXiv.1808.04719.
- [119] CAMECA. *Introduction to SIMS*. URL : <https://www.cameca.com/products/sims/technique>. (accessed : 07.03.2022).

- [120] PMOPTICS. *Sapphire*. URL : <https://www.pmoptics.com/sapphire.html>. (accessed : 17.03.2022).
- [121] Abd-ElAzim FAROUK. *Hexagonal crystal structure of -alumina*. URL : [https://www.researchgate.net/figure/Figure10-Hexagonal-crystal-structure-of-a-alumina-Unfilled-circle-0-2-ions-Filled\\_fig27\\_233424680](https://www.researchgate.net/figure/Figure10-Hexagonal-crystal-structure-of-a-alumina-Unfilled-circle-0-2-ions-Filled_fig27_233424680). (accessed : 17.03.2022).
- [122] F. TORREGROSA. “High Temperature Plasma Immersion Ion Implantation of AsH<sub>3</sub> Using PULSION.” In : *IIT2014* (2014). DOI : 10.1109/IIT.2014.6939770.
- [123] H. MÖLLER. “The electrochemistry of gold–platinum alloys.” In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570.2 (2004), p. 243-255. DOI : 10.1016/j.jelechem.2004.04.003.
- [124] Veeco INSTRUMENTS. *Selenium Valved Cracker*. URL : <https://www.veeco.com/products/selenium-valved-cracker/>. (accessed : 21.02.2022).
- [125] E. GILLET. “Characterization of sapphire surfaces by electron energy-loss spectroscopy.” In : *Surface Science* 273.3 (1992), p. 427-436. DOI : 10.1016/0039-6028(92)90079-L.
- [126] R. H. FRENCH. “Electronic Band Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with Comparison to Alon and AlN.” In : *J. Am. Ceram. Soc.* 73.3 (1990), p. 477-489. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x.
- [127] GOODFELLOW. *Saphir*. URL : <http://www.goodfellow.com/F/Saphir.html>. (accessed : 12.10.2021).
- [128] M. J. KOTELYANSKII. “New buffer sublayers with crystal structure of cubic syngony for growing the heteroepitaxial films of nitride compounds of type AIII<sub>2</sub>BV on sapphire substrates.” In : *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 4.1 (2014). DOI : 10.1557/S1092578300000697.
- [129] G. Y. GUO. “The electronic structures of platinum dichalcogenides : PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub> and PtTe<sub>2</sub>.” In : *Journal of Physics C Solid State Physics* 19.7 (2014), p. 995. DOI : 10.1088/0022-3719/19/7/011.
- [130] P. PANDEY. “Shape transformation of self-assembled Au nanoparticles by the systematic control of deposition amount on sapphire (0001).” In : *RCS Advances* 5.66212 (2015). DOI : 10.1039/c5ra07631e.
- [131] INRS. *Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail*. URL : <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%5C%204263>. (accessed : 21.02.2022).
- [132] KYOCERA. *4 INCH C-PLANE(0001) SAPPHIRE WAFERS*. URL : <https://www.cryscore.com/products/4-inch-c-plane-0001-sapphire-wafers.html>. (accessed : 21.02.2022).
- [133] S. BERA. “Growth of single-crystalline zirconium diboride thin film on sapphire.” In : *Journal of Applied Physics* 106.063531 (2009). DOI : 10.1063/1.3226881.
- [134] THORLABS. *Sapphire Windows*. URL : [https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup%5C\\_ID=3982](https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup%5C_ID=3982). (accessed : 21.02.2022).
- [135] C. H. LEE. “Molecular beam epitaxy of 2D-layered gallium selenide on GaN substrates.” In : *Journal of Applied Physics* 121.094302 (2017). DOI : 10.1063/1.4977697.

- [136] A. PASCALE. “Evolution morphologique des nanostructures Si<sub>1-x</sub>Gex pendant la croissance par EJM”. Thèse de doct. Oct. 2003.
- [137] D. DUMCENCO. “Large-Area Epitaxial Monolayer MoS<sub>2</sub>.” In : *ACS Nano* 9.4 (2015), p. 4611-4620. DOI : 10.1021/acsnano.5b01281.
- [138] J. YUAN. “Wafer-Scale Fabrication of Two-Dimensional PtS<sub>2</sub>/PtSe<sub>2</sub> Heterojunctions for Efficient and Broad band Photodetection.” In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10.47 (2018), p. 40614-40622. DOI : 10.1021/acscami.8b13620.
- [139] J. DONG. “The epitaxy of 2D materials growth”. In : *Nature Comm.* 11 (2020), p. 5862. DOI : 10.1038/s41467-020-19752-.
- [140] X. SANG. “In situ edge engineering in two-dimensional transition metal dichalcogenides”. In : *Nature Comm.* 9 (2018), p. 2051. DOI : 10.1038/s41467-018-04435-x.
- [141] Y. HAYASHI. “Heteroepitaxy between wurtzite and corundum materials.” In : *Journal of Applied Physics* 113.183523 (2013). DOI : 10.1063/1.4804328.
- [142] W. BRAUN. “In situ thermal preparation of oxide surfaces.” In : *APL Materials* 8.071112 (2020). DOI : 10.1063/5.0008324.
- [143] K. ZHANG. “Deconvoluting the Photonic and Electronic Response of 2D Materials : The Case of MoS<sub>2</sub>.” In : *Scientific Reports* 7.16938 (2017). DOI : 10.1038/s41598-017-16970-6.
- [144] A. J. GREEN. “Surface oxidation of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.” In : *Journal of Vacuum Science Technology A* 34.061403 (2016). DOI : 10.1116/1.4964637.
- [145] I. DIONISIEV. “Synthesis and Characterizations of 2D Platinum Diselenide.” In : *Mat. Proc.* 2.22 (2020). DOI : 10.3390/CIWC2020-06815.
- [146] G.R. BHIMANAPATI. “Chapter Three - 2D Boron Nitride : Synthesis and Applications.” In : *Semiconductors and semimetals* 95 (2016), p. 101-147. DOI : 10.1016/bs.semsem.2016.04.004.
- [147] L. HAMIDOUCHE. “Optoelectronic Mixing in High-Mobility Graphene.” In : *ACS Photonics* 8.1 (2021), p. 369-375. DOI : 10.1021/acsp Photonics.0c01679.
- [148] A. M. DAGDAR. “Strain Engineering and Raman Spectroscopy of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides.” In : *Chem. Matter.* 30.15 (2018), p. 5148-5155. DOI : 10.1021/acsc.chemmater.8b01672.
- [149] G. P. WILLIAMS. *X-Ray Data Booklet*. URL : [https://xdb.lbl.gov/Section1/Table\\_1-1.pdf](https://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-1.pdf). (accessed : 17.03.2022).



**Titre :** Synthèse contrôlée de PtSe<sub>2</sub> par épitaxie par jets moléculaires pour des applications optoélectroniques dans le proche infrarouge

**Mots clés :** EJM, matériaux 2D, croissance, épitaxie, dichalcogénures de métaux de transition (DCMT)

**Résumé :** Ce travail se concentre sur la croissance de PtSe<sub>2</sub> sur différents substrats et les méthodes de caractérisations associées. Ce matériau 2D de la famille des DCMT est stable à l'air, possède une mobilité de dérive importante à  $T_{\text{ambiante}}$  ( $210 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et un gap variable en fonction de l'épaisseur le rendant capable d'absorber dans l'infrarouge (notamment à  $1,55 \mu\text{m}$ ).

Nous avons premièrement étudié la possibilité de synthétiser PtSe<sub>2</sub> par implantation ionique. Les couches de PtSe<sub>2</sub> obtenues après recuit des substrats de saphir sont de bonne qualité, polycristallines et présentent des cristallites de petites tailles.

Nous avons ensuite étudié la croissance par co-évaporation en MBE, méthode de croissance à l'heure actuelle bien maîtrisée. Nos travaux se sont portés sur différents substrats : saphir, silice, h-BN sur saphir et SiC graphitisé.

Nous démontrons la croissance de couches de très bonne qualité cristalline, homogènes, et la possibilité d'imposer une orientation azimutale aux

cristallites via préparation de substrat.

Enfin nous avons étudié les performances des couches (sur saphir). Les caractérisations par la méthode de van der Pauw révèlent un échantillon de type n, présentant une  $\mu_H = 6,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une concentration de porteurs de  $1,6 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $T_{\text{ambiante}}$ .

Les caractérisations DC permettent d'étudier la résistance des canaux et de contacts. Nous obtenons une  $R_{\square}$  moyenne de  $1,50 \text{ k}\Omega$  avec  $\sigma = 0,35 \text{ k}\Omega$  très grande devant la résistance du canal.

Les caractérisations sur photodétecteurs RF à  $1,55 \mu\text{m}$  révèlent une réponse constante en fonction de la fréquence entre 2 et 30 GHz à  $P_{rf} = -48 \text{ dBm}$  ( $P_{opt} = 60 \text{ mW}$ ). Des mesures effectuées entre 2 et 67 GHz montrent une fréquence de coupure (à -3 dB) de 60 GHz, soit une fréquence supérieure à l'état de l'art (17 GHz).

**Title:** Controlled synthesis of PtSe<sub>2</sub> by Molecular Beam Epitaxy for near IR optoelectronics applications

**Keywords:** MBE, 2D materials, growth, epitaxy, transition metal dichalcogenide (TMDC)

**Abstract:** This work mainly focuses on the growth of PtSe<sub>2</sub> on different substrate. This 2D materials of the TMDC family is air stable, possess an important drift mobility at room temperature ( $210 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) and a variable gap with respect with the thickness, making it possible to absorb in the infrared (at  $1,55 \mu\text{m}$ ).

We first studied the possibility to grow PtSe<sub>2</sub> by ionic implantation. The PtSe<sub>2</sub> layers obtained after annealing sapphire substrates are of good quality, polycrystalline and present small sized crystallites.

We then studied the growth by co-evaporation in MBE, growth method nowadays well understood. Our work focused on different substrates: sapphire, silica, h-BN on saphir and graphitized SiC.

We demonstrate the growth of layers of great crystalline quality, with an excellent homogeneity and the possibility to impose an azimuthal orientation to the crystallites through pre-growth substrate preparation.

Finally, we studied the performances of the layers (on sapphire). The characterization through van der Pauw method reveals that the studied sample presents a  $\mu_H = 6,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and a carrier concentration of  $1,6 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature.

The DC devices characterization allows us to study the square resistance of the canals and the contact resistances. We obtain a mean  $R_{\square}$  of  $1,50 \text{ k}\Omega$  with  $\sigma = 0,35 \text{ k}\Omega$  very high regarding the canal resistance.

The RF photodetector characterizations at  $1,55 \mu\text{m}$  reveal a constant response with the frequency between 2 and 30 GHz at  $P_{rf} = -48 \text{ dBm}$  ( $P_{opt} = 60 \text{ mW}$ ). Measurements done between 2 and 67 GHz show a cut-off frequency (at 3 dB) of 60 GHz, thus a frequency higher than the state of the art (17 GHz).