



HAL
open science

Transitions de phases et propriétés électroniques de couches 2D de WTe₂ et MoTe₂

Hugo Kowalczyk

► **To cite this version:**

Hugo Kowalczyk. Transitions de phases et propriétés électroniques de couches 2D de WTe₂ et MoTe₂. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS571 . tel-04107915

HAL Id: tel-04107915

<https://theses.hal.science/tel-04107915v1>

Submitted on 26 May 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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité

Physique

École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Présentée par

Hugo Kowalczyk

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

Titre de la thèse :

**Transitions de phases et propriétés électroniques de
couches 2D de WTe_2 et $MoTe_2$**

Dirigée par Abhay SHUKLA et Johan BISCARAS

Soutenue le 16/12/2022

devant le jury composé de :

M.	Clément BARRAUD	MPQ, Paris Cité	Rapporteur
M.	Fabian CADIZ	PMC, École Polytechnique	Rapporteur
M ^{me}	Sophie CASSAIGNON	LCMCP, Sorbonne Université	Examinatrice
M.	Luca PERFETTI	LSI, École Polytechnique	Examineur
M.	Abhay SHUKLA	IMPMC, Sorbonne Université	Directeur de thèse
M.	Johan BISCARAS	IMPMC, Sorbonne Université	Co-Encadrant, invité



Pour Rebecca

Remerciements

J'aimerais remercier dans un premier temps Abhay et Johan, qui m'ont accordé leur confiance depuis un bout de temps. Comme Johan l'a fait remarquer pendant la soutenance, je les ai rencontrés pour la première fois alors que j'étais en L3, je suis venu leur demander de me donner un stage pour l'été dans le but de découvrir le graphène. Ils m'ont accueilli un peu plus d'un mois, puis Abhay m'a envoyé en Inde un an plus tard pour un autre stage et c'est moi qui suis finalement revenu en deuxième année de Master pour leur demander à nouveau, un stage, mais cette fois pour finir mes études. C'était une période un peu floue, où je n'étais pas sûr de quitter l'université pour chercher un travail, ou alors de chercher une thèse. À vrai dire, après la première année de Master, j'étais convaincu de ne pas faire de thèse, et la seconde année a rempli cette certitude de doutes, je ne pouvais pas quitter la recherche fondamentale aussi tôt. Lorsque je suis revenu m'entretenir avec eux pour ce dernier stage, Abhay m'a dit "Nous ça nous irait de bosser avec toi, on a eu une bonne expérience ensemble jusque là, mais si tu commences ce stage avec nous c'est pour continuer en thèse. Donc tu fais tes six mois et tu passes le concours de l'école doctorale". C'est comme ça qu'ils m'ont confié un projet ambitieux ainsi que leur confiance pour en faire quelque chose d'intéressant. Donc pour cela merci, merci Abhay pour avoir été un Directeur de thèse particulièrement présent et à l'écoute, de ne pas m'avoir lâché quand tu voyais que je me décourageais, d'avoir maintenu une communication constante pendant les différents confinements qui ont un peu entravé le début de cette thèse, une situation qui était pourtant inconnue pour nous tous. Merci Johan, d'abord pour ta patience à expliquer à un petit Chimiste les secrets de la Physique des solides et plus encore, pendant de longues heures où je n'arrêtais pas avec mes questions, pour m'avoir suivi sur toutes les expériences, pour m'avoir guidé sur les interprétations, les modélisation (de merde qui m'ont pris un temps fou, disons le) et aussi pour les bières qu'on a partagé à jouer uniquement aux jeux que tu avais inventés, un jour j'en gagnerai un. Je pourrai m'étendre encore sur des anecdotes ou autres, mais c'est mieux de laisser un peu de mystère sur la vie au laboratoire. En tout cas merci à tous les deux, désolé de quitter la recherche fondamentale, vous formez un super groupe, le pessimiste et l'optimiste (je ne dirai pas lequel est lequel). J'espère garder contact avec vous longtemps encore.

Merci aux membres du Jury d'avoir accepté de juger mon travail sur mon manuscrit ainsi que pendant ma soutenance de thèse. Merci à Clément et Fabian pour leur rapports qui m'ont été d'une grande aide pour préparer ma soutenance et pour apporter des modifications au manuscrit, aussi merci pour nos échanges à la suite de la soutenance. Merci également à Luca d'avoir accepté d'être examinateur de mon Jury. Merci à Sophie pour également avoir assuré le rôle de présidente de Jury. Sophie m'a accompagnée depuis la première année de Master car elle m'a permis d'intégrer le parcours Physique et Chimie des Matériaux, et elle a ensuite été toujours très présente et disponible. C'était important pour moi qu'elle fasse parti de mon jury, et c'était d'autant plus émouvant lorsque c'est elle qui a annoncé la décision du Jury de m'attribuer le titre de Docteur de Sorbonne Université.

Merci à l'école doctorale 397 physique et chimie des matériaux pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et en particulier à Hakima Si Bachir pour sa disponibilité et faire en sorte d'alléger la charge administrative.

Je vais maintenant remercier toutes les personnes qui m'ont aidé lors de ce doctorat en essayant d'oublier personne, auquel cas je m'excuse d'avance. First of all, in english, Luminita, Surjeet and all the lab mates in IISER Pune, that I consider as my second research team. I have spend there my first year of master's internship and came back in the begining of this PhD to synthesize monocrystals. Thank you Luminita and Surjeet for welcoming me in your team, and for being important mentors of this project. Thank you Luminita for being so friendly with me and teaching me so much about crystal growth, and thank you surjeet for our long talks about various subjects, and for taking me to watch 2018's Football World Cup finals (the one we actually won) together. Thank you lab mates that it would be to long to list, but a special guess to Saurabh, Chalini and Deepak Sharma that became real friends.

Merci à Imène Esteves et l'équipe de la plateforme de spectroscopie de l'IMPMP pour toute votre

aide, Imène en particulier pour m'accorder des créneaux FIB au dernier moment, pour m'avoir appris comment utiliser un MEB/FIB, et pour toutes ses idées pour mon projet.

Merci Jean-Michel pour le plasma cleaner et l'azote liquide qui tu m'as gentiment dépanné quand j'en avais besoin.

Merci Yannick et David pour m'avoir aidé sur le PPMS et encore plus, surtout le temps que David m'a accordé pour m'apprendre à maîtriser la machine, mais également pour les échanges sur les résultats obtenus.

Une pensée pour Christophe et nos longues discussions pendant les acquisitions Raman.

Merci à tous mes collègues de labo, a special guess for Onkar Shinde which whom we spent so many time talking and working on Linkam, Ali for the discussions, Fang and Wenyi for making me discover the best noodle restaurants in Paris. Tous les autres et les stagiaires aussi, avec une pensée pour Sujeiva et Ewan à qui je souhaite une super continuation dans leurs études et qui ont été de super stagiaires de L3.

Merci à tous mes amis de primaire, du collège, du lycée, de la fac, de master, les lister serait trop long et j'aurai peur d'en oublier mais ils sauront se reconnaître. Merci de m'avoir donné votre amour amical dans des moments où, ce n'était peut-être pas évident, mais mon projet de thèse me pesait un peu plus que d'habitude. Vous avez été d'une grande aide sans forcément vous en rendre compte.

Merci aussi à mes amis qui faisaient leur doctorat en même temps que moi, avec qui on a pu échanger sur cette période étrange de notre vie et se décharger les uns sur les autres. Je pense que c'est une partie très importante pour pouvoir mener à bien ce genre de projet, de savoir que d'autres personnes sont dans la même situation, qui rencontrent les mêmes galères, les mêmes doutes, les mêmes craintes quel que soit le domaine de thèse. Grazie Leo caro amico, merci Ludo et tous les autres aussi.

Merci à ma famille qui m'a soutenue pendant ces années, ma mère, mon père, mon frère, ma sœur, Aneta et Éric. Merci pour votre amour inconditionnel, pour toutes les questions que vous m'avez posé, pour avoir fait attention à moi. Je trouve cela souvent normal que ma famille soit présente, mais j'oublie trop souvent de la remercier car je ne me rends pas toujours compte de la chance d'avoir une famille aimante. Il y a aussi la grande famille un peu plus éloignée, qui me serait difficile de lister en entier, mais merci à vous aussi, les cousins et cousines, les oncles et tantes, les grands-mères. Małego pomysł dla polską rodzinę, ktura też podziękuję i bardzo Kocham.

Merci aussi à ma belle famille qui a été présente pour moi, pendant les repas du dimanche midi jusqu'à la soutenance de thèse.

Enfin, merci à Rebecca *amore mio*. Oui tu es en dernière, mais il faudrait une section particulière pour toi car remercier n'est pas assez fort. Néanmoins merci pour tout, tu as été présente pendant ces trois ans et encore plus, depuis bientôt sept ans nous partageons nos vies alors tu es la mieux placée pour savoir tout ce qui s'est passé en m'ayant accompagné pendant toutes mes études. Si tu n'avais pas été là tout aurait été si différent, j'aurais déjà eu du mal à finir une thèse en Physique. Lors de notre première année ensemble, à la fin de ma deuxième année de licence, je voulais laisser tomber la physique de mon parcours. Cela m'ennuyait, je n'étais pas bon et je voulais me concentrer sur la Chimie, c'est toi qui m'en a dissuadé. Tu t'en souviens certainement, j'avais dit que si tu étais acceptée en médecine après tes concours, je gardais la partie physique de ma formation. Voilà que tu es devenue un super médecin, et moi un docteur en Physique des Solides. Merci pour avoir écouté tous ces longs monologues sur les sciences en général, et encore plus sur les matériaux (dont le mot doit te sortir par les deux yeux maintenant). Merci d'avoir été là dans les moments de doutes, les moments heureux, les soirs après qu'une expérience ait raté, après qu'une expérience ait réussi, pendant l'écriture qui a été un moment un peu plus difficile et douloureux que le reste du temps. Merci d'avoir été douce, attentionnée, intelligente, patiente et si amoureuse avec moi même dans des moments où j'ai pu être bête ou impulsif. Tu as été un moteur exceptionnel, et cette thèse n'a de valeur que parce que tu as été avec moi pendant tous les instants de cette dernière, et parce que tu es fière de moi depuis son début jusqu'à son aboutissement. Je pourrais m'étaler sur de nombreuses pages, mais je vais m'arrêter là. Tout cela aurait été si nul et inutile sans toi. Tu es géniale, je t'aime.

Résumé

Version française

Cette thèse présente l'étude des propriétés électroniques et de transitions de phases de deux dichalcogénures de métaux de transition en couches fines : WTe_2 et MoTe_2 . L'intérêt de ces matériaux réside dans leurs phases métastables à température et pression ambiantes, $1\text{T}'$ et T_d , les classant dans les semi-métaux de Weyl.

Grâce à un échange réalisé à IISER Pune en Inde, nous avons pu synthétiser des monocristaux de 2H-MoTe_2 , $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ et $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ par transport chimique en phase vapeur (CVT). Ces cristaux d'une grande qualité ont pu être caractérisés par DRX, MEB-EDX et spectroscopie Raman. Nous avons ensuite exfolié ces derniers par la méthode de collage anodique propre à notre laboratoire pour les caractériser en couches minces, puis mettre en place des dispositifs de mesure de transport grâce à l'évaporation de contacts en Or.

Dans le contexte de pluralité de phases stables et métastables des dichalcogénures de métaux de transition, l'étude des transitions entre ces phases est très intéressante. Nous présentons la transition en température $1\text{T}'\text{-T}_d$ dans MoTe_2 et observons l'impact de l'épaisseur sur la température de transition, pouvant ainsi établir un diagramme de phase. Egalement, nous prouvons l'absence de transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ et de sa réversibilité dans une monocouche de MoTe_2 induite purement par dopage électrostatique, revendiquée dans des travaux récents. Cette transition, de la phase semi-conductrice vers la phase semi-métallique, présente un fort potentiel d'application dans le domaine des nanotechnologies comme switch électronique. Nous mettons en évidence, grâce à une expérience de dopage par charge d'espace fort et de mesure par spectroscopie Raman, le rôle de la migration du Tellure et de la création de lacunes dans cette transition.

Nous avons également mesuré les propriétés de transport (magnétorésistance et effet Hall) de différentes épaisseurs de couches de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$. Grâce à l'ajustement des paramètres d'un modèle à deux porteurs, nous avons déterminé les densités de porteurs ainsi que leurs mobilités et avons relié nos résultats à la théorie des semi-métaux compensés responsable de la gigantesque magnétorésistance de ce matériau. Ces expériences mettent en évidence le comportement plus résistif des couches les plus fines accompagné d'anti-localisation faible à basse température, tandis que les couches les plus épaisses sont plus conductrices et présentent des oscillations quantiques de Shubnikov-de Haas à fort champ magnétique.

Mots-clefs

Dichalcogénures de Métaux de Transition, Matériaux 2D, Transitions de Phases, Magnétorésistance et Effet Hall, Semi-Métal compensé, Synthèse de Cristaux.

Phase transitions and electronic properties of WTe₂ and MoTe₂ 2D thin films

This work presents the study of phase transitions and electronic properties of two transition metal dichalcogenides : WTe₂ and MoTe₂. The relevance of those materials lies in its two metastable phases at ambient pressure and temperature, 1T' and T_d, classifying them as Weyl semi-metals.

We had the chance to synthesize 2H-MoTe₂, 1T'-MoTe₂ and T_d-WTe₂ monocrystals by chemical vapour transport during an exchange at IISER Pune in India. High quality resulting crystals were characterized by XRD, SEM-EDX and Raman spectroscopy. Then we could exfoliate it by the anodic bonding method proper to our laboratory, characterize their 2D form and build electronic measurement devices by gold contact deposition.

In the context of multiple transition metal dichalcogenides stable and metastable phases, the study of the transitions between those phases is very interesting. We first present 1T' to T_d temperature induced phase transition in MoTe₂ and observe the impact of layer thickness on transition temperature and establish a phase diagram. Then, we prove the absence of 2H to 1T' transition and its reversibility in a MoTe₂ monolayer purely induced by electrostatic doping, claimed by recent works. This transition, from semi-conductive to semi-metallic phase is likely predicted for applications in nanotechnologies as an electronic switch. Through space charge doping and Raman spectroscopy experiment, we highlight the role of Tellurium migration and the creation of vacancies in this transition.

We also measured T_d-WTe₂ transport properties (magnetoresistance and Hall effect) of various layer thicknesses. Through a two band model parameters adjustment, we could determine carriers densities and mobilities and relate them to compensated semi-metal theory responsible of Giant Magnetoresistance response of this material. Those experiments could highlight the more insulating behaviour of thinner layers and the presence of weak anti-localization at low temperature, whereas the thinner layers are more conductive and exhibits Shubnikov-de Haas quantum oscillations at high magnetic field.

Keywords

Transition Metal Dichalcogenides, 2D Materials, Phase Transitions, Magnetoresistance and Hall Effect, Compensated Semi-Metals, Crystal Synthesis.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Motivations et Objectifs	3
1.2	Partie Expérimentale	5
1.3	Synthèses de Cristaux	6
1.4	Transitions de Phases	6
1.5	Magnéto-transport	8
2	Méthodes Expérimentales	9
2.1	Synthèse de Monocristaux d'Isolants Topologiques	9
2.1.1	Dissolution par flux dans un creuset	9
2.1.2	Transport chimique en phase vapeur	9
2.2	Caractérisation de Monocristaux	10
2.2.1	Diffraction des Rayons X	10
2.2.2	Diffusion Raman	11
2.2.3	Microscopie électronique à balayage à effet de champ	13
2.3	Production de couches fines par exfoliation	15
2.3.1	Exfoliation mécanique par collage anodique sur verre	15
2.4	Caractérisation de couches fines	17
2.4.1	Contraste par microscopie optique	17
2.4.2	Diffusion Raman	18
2.4.3	Microscopie à force atomique ou AFM	20
2.5	Création de Contacts Électriques	21
2.5.1	Alignement de masques physiques sur l'échantillon	21
2.5.2	Évaporation d'or en salle blanche	22
2.5.3	Dépôt de Pt par faisceau d'ions concentrés	24
2.5.4	Création de masques par gravure FIB dans une membrane de Si/SiN	26
2.6	Mesures de Transport et Transitions de Phases	28
2.6.1	Dopage par Charge d'Espace	28
2.6.2	Dispositif de mesure de dopage par spectroscopie Raman	28
2.6.3	Dispositif d'Étude de Transport	29
3	Synthèses et Caractérisations de Monocristaux	33
3.1	Objectifs	33
3.1.1	Choix des matériaux	34
3.1.2	Objectifs de production	34
3.2	Synthèses	35
3.2.1	Sb ₂ Te ₃	37
3.2.2	WTe ₂	38
3.2.3	Le cas particulier de MoTe ₂	40
3.3	Caractérisation de Monocristaux	41
3.3.1	T _d -WTe ₂	41

3.3.2	2H-MoTe ₂	42
3.3.3	1T'-MoTe ₂	43
3.3.4	Diffusion Raman	44
3.4	Conclusions de Synthèses	45
4	Transitions de Phase dans 1T'-MoTe₂, 2H-MoTe₂ et T_d-WTe₂	47
4.1	Les polytypes dans les dichalcogénures de métaux de transition	47
4.1.1	2H, 1T' et T _d -MoTe ₂	47
4.1.2	T _d et 1T'-WTe ₂	48
4.2	Evolution Raman en fonction de l'épaisseur	48
4.2.1	Raman et épaisseur : 1T'-MoTe ₂ et T _d -WTe ₂	51
4.2.2	Raman et épaisseurs : 2H-MoTe ₂	52
4.2.3	Spectroscopie Raman polarisée	53
4.3	Transition 1T'-T _d dans MoTe ₂ induite par la température	55
4.3.1	Un réarrangement structurel visible par diffusion Raman	55
4.3.2	Une transition induite par température dépendante de l'épaisseur	56
4.4	Transition 2H-1T' dans MoTe ₂ induite par dopage électrostatique	58
4.4.1	Dopage par charge d'espace dans 2H-MoTe ₂ monocouche	58
4.4.2	Dopages et recuits dans 2H-MoTe ₂ monocouche et tri-couches	61
4.4.3	Le dopage et la séparation de Davydov	63
4.5	Absence de Transition 1T'-2H dans MoTe ₂ induite par dopage électrostatique	64
4.5.1	Dopage <i>p</i> et <i>n</i> par charge d'espace	65
4.5.2	Migration du Tellure par dopage- <i>n</i>	66
4.6	Absence de transition T _d -1T' dans WTe ₂ induite par dopage électrostatique	67
4.6.1	Dopage <i>p</i> sans transition	68
4.6.2	Dopage <i>n</i> avec pollution et sans transition	68
4.7	Le comportement du Tellure sous dopage électrostatique	69
4.7.1	Le rôle du Tellure dans la transition 2H-1T' dans MoTe ₂	69
4.7.2	La dissociation du Tellure dans les matériaux tellurés	71
4.8	Conclusions	71
5	Transport et magnéto-résistance dans WTe₂ en couches minces	73
5.1	Propriétés électroniques de T _d -WTe ₂	74
5.1.1	Énorme Magnéto-résistance (EMR) dans T _d -WTe ₂ massif	74
5.1.2	Évolution de l'EMR dans T _d -WTe ₂ en couches fines	76
5.2	Résultats expérimentaux	82
5.2.1	Échantillon épais WTe ₂ -S1 : 30 nm	82
5.2.2	MR et paramètres de transport avec l'épaisseur	90
5.3	Discussions	94
6	Conclusion	99

Chapitre 1

Introduction

La science des matériaux est l'une des plus vieilles disciplines de l'histoire de l'être humain. Bien plus ancienne que les mathématiques, l'appropriation des matériaux et leurs transformations étaient au départ une nécessité. Des habitations sont conçues grâce à de l'argile depuis plus de onze millénaires, et certaines subsistent encore, même en France. Bien qu'il soit peut-être hasardeux de qualifier l'utilisation de pierres ou d'argile pour construire un habitat comme une science, les méthodes que nous avons développées au cours de siècles pour comprendre ces choix qui semblaient arbitraires nous prouvent souvent le contraire. La science, sous sa forme la plus primitive, se base sur une expérience et détermine la qualité d'un résultat en le comparant aux connaissances déjà acquises. Ce n'est finalement pas si différent de l'approche que nous avons en laboratoire au XXI^{ème} siècle. L'argile utilisée comme un liant dans de très anciennes constructions s'avère être composé d'une structure avec des canaux microscopiques qui acceptent ou rejettent des molécules d'eau sous l'effet de la température extérieure. Dans une pièce enfermée par de l'argile, lorsqu'il fait froid à l'extérieur, ces canaux absorbent l'eau contenue dans la pièce, ce qui garde ainsi une température ambiante supérieure. À l'inverse, lorsqu'il fait chaud à l'extérieur, les canaux vont relâcher de l'eau à l'intérieur de la pièce et ainsi abaisser sa température ambiante, c'est de l'isolation thermique. Bien évidemment, il y a onze mille ans, ces notions étaient totalement inconnues et c'est de l'observation macroscopique que les résultats étaient déduits. La démarche d'une recherche de résolution de problème et d'amélioration de la condition de l'être humain reste néanmoins un thème important qui perdure dans le temps.

La question de la compréhension d'un phénomène est souvent celle qui arrive en second. Les mathématiques, la numération, les calculs ont d'ailleurs été inventés dans ce but, ainsi que pour communiquer une observation. Pendant de très nombreuses années la science des matériaux est restée à l'état d'innovations techniques. La création d'alliages métalliques comme le bronze ou l'acier, correspondant à différentes applications sont encore une fois des constats empiriques, sans qu'aucun forgeron n'ait compris les réactions chimiques et physiques que cela impliquait. Néanmoins, ces innovations sont parfois si remarquables, qu'il en vient presque à se demander où s'arrêterait la compréhension de la matière, comme dans des porcelaines Chinoises de plusieurs milliers d'années. Aussi certains procédés de création perdurent dans le temps grâce à la modernité de leurs conceptions, comme la synthèse d'un rubis par Auguste Victor Louis Verneuil en 1891. Les explications de phénomènes macroscopiques des matériaux sont restées très longtemps inconnues pour une simple et bonne raison : elles sont microscopiques. De nombreux scientifiques se doutaient d'une décomposition de la matière en plus petits morceaux comme René Just Haüy et l'évocation de briques élémentaires d'un cristal. Ce n'est cependant que cent-cinquante ans plus tard, en 1914 que Max von Laue mettra au point la diffraction des rayons X pour pouvoir les observer. Le début du XX^{ème} siècle représente le commencement de la science des matériaux telle que nous la connaissons aujourd'hui grâce à l'avènement de la mécanique quantique par la découverte de l'électron. L'accès aux informations microscopiques et même nanoscopiques rendent les phénomènes macroscopiques compréhensibles, et même explicables. Alors séparée en de nombreuses disciplines comme la physique des solides ou la chimie des matériaux qui ne forment finalement qu'un grand ensemble, la

science des matériaux s'est développée de manière exponentielle tout au long du XX^{ème} siècle et représente aujourd'hui l'un des domaines de recherche fondamentale et appliqué les plus importants. De l'explosion de l'informatique pilotée par des matériaux semi-conducteurs, de la mémoire générée par des nanostructures magnétiques à la future mise en place d'ordinateurs quantiques, l'étude des propriétés électroniques des matériaux représente un aspect fondamental de la recherche.

Dans le milieu du XX^{ème} siècle, Richard Feynman évoquait l'imagination de manipulation d'objets à taille quasi-atomique. Vingt ans plus tard, nous observons l'apparition des débuts de la nano-technologie, bien que Feynman n'y ait supposément joué aucun rôle direct, ses conférences et ses imaginations ont néanmoins inspirés les réalisateurs de cette nouvelle branche de la science des matériaux. Les nano-technologies si l'on veut être plus exacts, regroupent plusieurs disciplines et en particulier celle des nanomatériaux. La définition de ces derniers est qu'ils ont au moins une dimension nanoscopique, ainsi ils regroupent les couches fines (2D), nano-fils (1D) et nano-particules (0D). D'un point de vue de la physique classique, la seule différence entre un matériau macroscopique et un nano-matériau est sa taille, c'est d'ailleurs la définition qu'on en a donné. Il en vient à se demander si la considération de la taille est si importante pour bon nombre d'applications. Seulement, la taille a un impact d'un point de vue des phénomènes qu'elle implique, et il faut alors raisonner en physique quantique. En effet les nano-matériaux subissent un effet de confinement quantique dû à leur dimension(s). Il a été observé une très grande variation des propriétés électroniques entre les matériaux massifs et les nano-matériaux. Dans le cas particulier de la chimie et la physique des composés du carbone qui occupe une place majeure dans la recherche depuis les années 80, les fullerènes [1] (classiquement C₆₀) et les nano-tubes de carbone [2, 3] ont révélé des propriétés jusqu'alors inconnues. Les propriétés physiques de ces deux matériaux diffèrent également entre eux alors qu'ils sont composés de réseau hexagonal de carbone. La dimension a un impact mais également la forme. Les applications de ces matériaux sont si vastes qu'il serait difficile de toutes les citer, nous pouvons néanmoins en évoquer avec les transistors de Silicium dans l'électronique moderne ou encore l'utilisation de nano-particules d'oxyde de Titane pour un verre auto-nettoyant. Dans ce contexte, les matériaux 2D forment une famille très riche de matériaux avec des propriétés électroniques remarquables et un grand potentiel d'application.

Les matériaux 2D, désignés par des couches ultra-fines, représentent un renouveau dans le domaine des matériaux appliqués à l'électronique moderne depuis le début des années 2010. Le matériau le plus célèbre du domaine des matériaux 2D est lui aussi composé de carbone hexagonal (sp²) : le graphène. C'est un matériau qui a été théorisé dans les années 60 et qui a été oublié du monde de la recherche, tout comme le reste des matériaux 2D, on les pensait instables sous leurs forme de monocouche dû aux limites des modèles théoriques alors utilisés. Cependant de nombreux matériaux lamellaires organisés en plans maintenus entre eux par des forces de van der Waals ont été étudiés. L'attrait de l'étude d'une monocouche était fort malgré la supposition d'instabilité structurale. C'est pour cette raison que les matériaux 2D sont d'ailleurs les matériaux les plus jeunes dans les nano-matériaux cités. Andre Geim et Konstantin Novoselov ont néanmoins réussi à isoler une unique feuille de graphite, du graphène [4], par exfoliation mécanique de graphite par "scotch tape method". Ils la présentent d'ailleurs au départ comme un nano-tube de carbone que l'on aurait déroulé ou alors un gigantesque fullerène plat. Ils ont donc réussi à prouver l'existence du graphène, malgré sa supposée instabilité présentées par les précédents modèles théoriques limités. Ils obtiennent le prix Nobel de Physique en 2010 pour leurs études sur les propriétés électroniques du graphène, l'observation de cônes de Dirac et de quasi-particules relativistes de masse effective nulle [5]. Avec le graphène, la possibilité d'étude de nombreux matériaux 2D par exfoliation mécanique est apparue, et le domaine à part entière des matériaux 2D est né. Parmi ces matériaux, déjà évoqué par Novoselov *et al.* [4], les dichalcogénures de métaux de transition eurent une place de choix. En effet grâce à l'exfoliation de NbSe₂ et de MoS₂, l'étude des TMDC en couche fine a pu se développer sur ces matériaux qui étaient déjà connus pour la plupart.

1.1 Motivations et Objectifs

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) sont des matériaux qui cristallisent sous la forme d'un empilement de plans atomiques maintenus entre eux par des forces de van der Waals. Ils ont d'abord été étudiés dans le milieu du XX^{ème} siècle sous leur forme de cristaux massifs [6, 7, 8, 9]. Certaines études font alors état du caractère lamellaire de ces matériaux, et présentent une possibilité d'isoler des couches plus ou moins fines de composés comme MoS₂[10]. Dans cette étude, il est déjà mentionné la possibilité de réduire la taille d'un cristal massif par exfoliation, ou encore comme ils le présentent, de synthétiser des couches fines par pulvérisation cathodique grâce à un plasma d'Argon. Les couches obtenues ont une épaisseur minimale de 63 nm déposées sur un disque de Pyrex, et sont extrêmement petites. Cependant, les auteurs font déjà un constat d'un changement de couleur en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Ce sont les premiers matériaux 2D expérimentaux. Ce n'est que quelques années plus tard que d'autres études vont se rapprocher de ce que nous étudions aujourd'hui : des monocouches de TMDC. Des résultats ont été obtenus grâce à la méthode d'exfoliation par intercalation ionique (Lithium, complexes). Il en a résulté des monocouches de MoS₂[11], TaS₂[12] ou encore NbS₂[13] en suspension dans une solution aqueuse ou déposées sur la surface de nanoparticules d'Argent. À ce stade du balbutiement des matériaux 2D, aucune étude de transport, de spectroscopie Raman, de magnétorésistance ou encore de dopage n'a été proposée, et ce ne sera pas le cas avant quelques années.

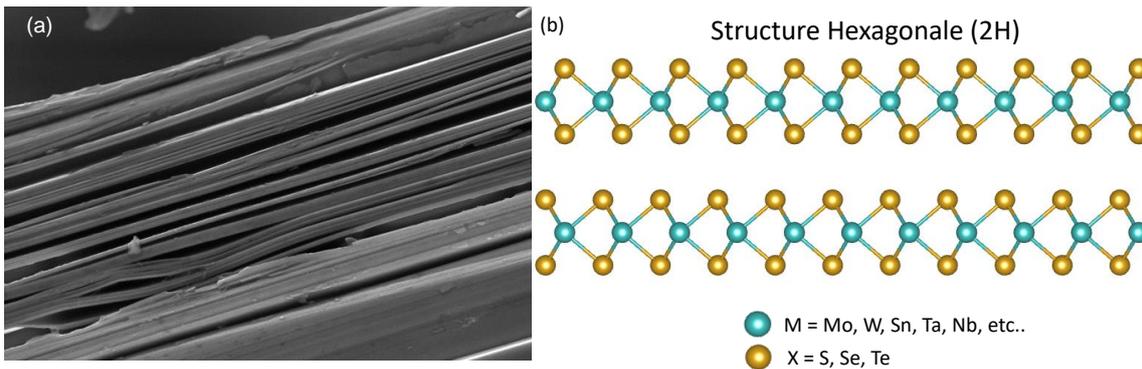


FIGURE 1.1 – (a) Imagerie au Microscope Électronique à Balayage d'un empilement de couches dans un cristal de 2H-MoTe₂ (b) Schéma de l'organisation des plans atomiques X-M-X des TMDC selon la projection (001) d'une structure hexagonale (2H).

Certains ont été utilisés dans l'industrie, notamment MoS₂ ou h-BN comme lubrifiant pour des fours ou des moteurs à combustion. L'émergence des matériaux 2D grâce à l'étude des propriétés du graphène donne un regain d'intérêt pour les TMDCs, et de nombreuses études vont alors tenter d'exfolier des cristaux massifs de ces matériaux déjà bien connus, pour pouvoir les étudier sous la forme de monocouche. Les TMDCs, communément notés MX₂ avec M un métal de transition (Mo, W, Ta, Sn, Nb ...) et X un chalcogène (S, Se, Te), forment une famille de matériaux semi-conducteurs pour la plupart. Ces derniers cristallisent en phase hexagonale 2H et possèdent des valeurs de gap différentes, ce qui permet une large gamme énergétique. Leur structure est lamellaire, ce qui permet leur exfoliation et leur étude en couches fines. Les premières exfoliations par Novoselov *et al.* [4] sont présentés comme un procédé extrêmement simple. Ils ont pu isoler des monocouches de MoS₂ et NbSe₂ (parmi d'autres matériaux) en frottant une face clivée d'un cristal au ruban adhésif sur une surface, ils décrivent cette méthode comme "écrire avec une craie sur un tableau noir". Ils mettent en lumière l'importance du substrat pour l'observation optique par contraste, et sont les premiers à utiliser un morceau de Silicium avec une couche de silice d'environ 300 nm pour

déposer leurs échantillons. Sur ce substrat, même une monocouche peut être observée au microscope optique grâce au changement de couleurs lié aux interférences de la lumière. Nous verrons qu'il est également possible d'observer une monocouche sur du verre que nous présentons grâce à notre méthode d'exfoliation par collage anodique.

L'exfoliation des premières couches de TMDC a permis de mettre en lumière de nombreuses propriétés fascinantes. La plupart des TMDCs massifs sont des semi-conducteurs et cristallisent en phase hexagonale (2H), néanmoins l'étude 2D de ces derniers a révélé une transition de gap indirect dans le cristal à direct en monocouche dans MoS₂ [14] et dans 2H-MoTe₂ [15, 16]. Cette observation a mené à la création de dispositifs de transistors expérimentaux faisant appel à des monocouches de TMDC [17, 18, 19, 20, 21] ainsi que nombreuses autres applications. La monocouche de MoS₂ a également été observée comme supraconductrice sous l'effet d'un dopage électrostatique [22] ou par effet de proximité [23]. L'étude des TMDC semi-conducteurs est très riche et produit de nombreuses études et applications potentielles depuis les premières couches isolées, cependant les TMDC ont aussi d'autres propriétés. Nous avons déjà évoqué NbSe₂, qui cristallise lui aussi en phase hexagonale (2H), et qui est un supraconducteur en dessous de 7,2 K et présente une onde de densité de charge [24, 25] en dessous de 33 K. Il existe également des composés qui possèdent des phases autres que 2H, et qui ne sont pas semi-conducteurs. Ces phases, 1T' et T_d, sont semi-métalliques. Nous pouvons retrouver 1T'-MoTe₂ qui est une phase métastable de MoTe₂ pour laquelle il existe une transition en température autour de 900°C, et WTe₂ qui cristallise dans sa phase stable T_d à température ambiante. Premièrement, il a été montré que MoTe₂ avait également une phase T_d et que nous pouvions observer les transitions 1T'-T_d en température [26] et 2H-1T' induite par dopage électrostatique. Le Chapitre 4 de cette thèse se concentrera exclusivement sur les transitions de phases que nous venons d'évoquer.

1T'-MoTe₂, T_d-MoTe₂ et T_d-WTe₂ sont des matériaux qui ont révélés des propriétés électroniques singulières. En effet, ces derniers ont été classés dans les isolants topologiques comme semi-métaux de Weyl de Type II [27, 28, 29, 30, 31, 32]. Ces deux matériaux sont également prédit comme isolants présentant un effet Hall quantique [33, 34]. Cet effet a d'ailleurs été observé dans la monocouche [35] jusqu'à 100 K dans WTe₂ [36]. MoTe₂ présente de la supraconductivité à très basse température (0,1 K) [37] et cette dernière est favorisée dans la monocouche [38]. La supraconductivité a également été observée dans WTe₂ induite par dopage électrostatique [39], ou encore par intercalation au potassium [40]. De manière surprenante, il a été montré que cette supraconductivité était favorisée par un champ magnétique dans WTe₂ [41]. WTe₂ présente également un courant de bord dans sa monocouche lié à sa condition d'isolant topologique qui a été observée expérimentalement [42]. Un phénomène particulier a également été observé dans WTe₂ massif, sa Magnétorésistance non saturée à basse température, liée à sa condition de semi-métal compensé [Communément notée GMR pour Giant Magnetoresistance ou encore XMR pour Extremely Large Magnetoresistance. Nous avons dans un premier temps décidé de traduire cette dernière en "Magnétorésistance Géante" et de garder l'acronyme "GMR". Les discussions avec les membres du Jury lors de la soutenance de cette thèse ont néanmoins mis en lumière l'appartenance au domaine des matériaux magnétiques de la dénomination GMR. Or, WTe₂ et les matériaux présentant une magnétorésistance de plusieurs ordres de grandeur non saturée à basse température comme le Bismuth, ne sont pas magnétiques. L'origine et l'explication de ces deux phénomènes sont donc de nature différente, ce qui pourrait créer une confusion scientifique dans la compréhension et la manière d'aborder le problème, notamment pour un spécialiste du magnétisme. L'apparition d'une magnétorésistance "géante" dans WTe₂ est une observation récente et il semblerait que personne ne se soit vraiment mis d'accord sur l'appellation appropriée, néanmoins nous tenons à respecter la séparation avec les matériaux magnétiques et ainsi proposer une autre appellation pour cette thèse, soit "EMR" pour "Énorme Magnétorésistance", et ainsi pouvoir continuer à faire la différence avec une magnétorésistance visible dans un métal classique, de l'ordre de quelques %]. Le Chapitre 5 de cette thèse est entièrement consacré à l'étude de l'EMR dans T_d-WTe₂. Plus récemment, des études proposent une observation d'excitons exotiques dans WTe₂ [43, 44] ainsi qu'un contrôle sur la courbure de Berry par champ électrostatique [45, 46]. Ces matériaux exfoliables présentent des propriétés électroniques fascinantes pour la recherche fondamentale. Aussi il a été montré une capacité d'effet de

proximité dans une hétérostructure entre WTe_2 et NbSe_2 qui sont respectivement isolant topologique et supraconducteur 2D avec l'apparition de supraconductivité induite [47]. Ces observations ont été observées très localement par microscope à effet tunnel (STM). Aucune étude de transport n'a été réalisée sur une telle hétérostructure connectée. Cette dernière pourrait représenter un point majeur dans la recherche sur la supraconductivité topologique et les Fermions de Majorana.

Le but de cette thèse s'inscrit dans l'étude de ces phases à petit gap, $1T'$ et T_d , des transitions induites de phases et des propriétés électroniques des deux dichalcogénuires de métaux de transition : MoTe_2 et WTe_2 . Cette étude se divise en trois parties : synthèse de cristaux, transitions de phases, et magnéto-transport qui sont brièvement introduites dans ce chapitre .

Dans le Chapitre 2, nous détaillerons de manière exhaustive toutes les méthodes et techniques expérimentales utilisées dans cette thèse.

Le Chapitre 3 présentera la synthèse chimique des cristaux de $2H\text{-MoTe}_2$, $1T'\text{-MoTe}_2$ et $T_d\text{-WTe}_2$ par transport chimique en phase vapeur (CVT) et de Sb_2Te_3 , un autre isolant topologique, en croissance par flux.

Le Chapitre 4 présentera les transitions de phases dans $2H\text{-MoTe}_2$, $1T'\text{-MoTe}_2$ et $T_d\text{-WTe}_2$ induites par température et dopage électrostatique par charge d'espace. L'observation de ces transitions sera permise grâce à des mesures de spectroscopie Raman.

Enfin, dans le Chapitre 5, nous présenterons l'étude des propriétés de magnéto-transport dans $T_d\text{-WTe}_2$ en fonction de son épaisseur. L'étude de $T_d\text{-WTe}_2$ se concentrera sur une propriété particulière : son énorme magnétorésistance.

Enfin, nous tenterons d'apporter une conclusion dans le Chapitre 6 à ces études, bien que différentes, concentrées sur les TMDCs.

1.2 Partie Expérimentale

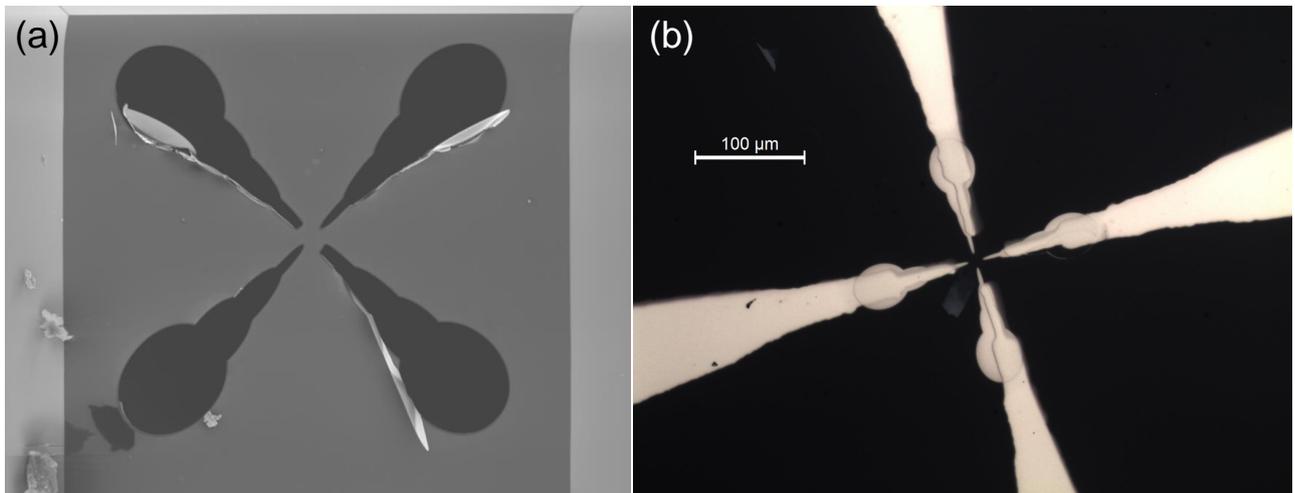


FIGURE 1.2 – (a) Imagerie MEB d'un masque creusé dans une membrane SiN (b) Photographie optique d'un double dépôt d'or de contacts

Cette thèse a consisté en de très nombreuses expériences. Celles qui sont présentées dans les Chapitres 3, 4 et 5 ne sont finalement que les expériences finales dont nous avons pu observer

un résultat. Néanmoins, la majeure partie des expérimentations se fait en amont et ne seront pas présentées. C'est pourquoi nous les détaillerons dans le Chapitre 2, et nous présenterons des résultats qui sont plus techniques mais qui ont néanmoins été absolument essentiels pour cette thèse. Parmi ces derniers, la Fig.1.2 montre la réalisation d'un masque micrométrique gravé dans une membrane de SiN pour le dépôt de contacts précis sur des échantillons de faible dimensions. Également, la Fig.1.2(b) est une photographie au microscope optique de deux couches de contacts déposés par évaporation d'or avec le masque de membrane SiN dans un premier temps, puis avec un masque physique en métal usiné au laser. Les mises en place de dispositifs expérimentaux et de synthèses des monocristaux sont également détaillés dans le Chapitre 2.

1.3 Synthèses de Cristaux

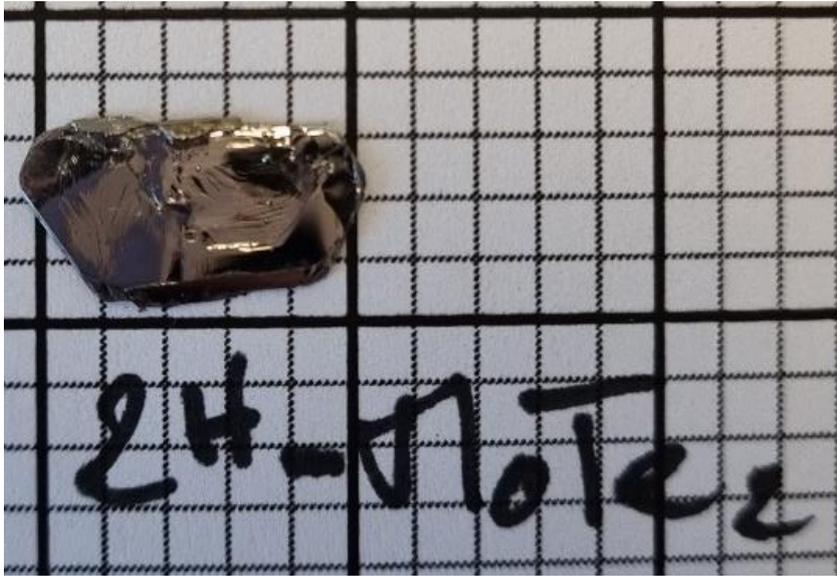


FIGURE 1.3 – Photo d'un cristal massif de 2H-MoTe₂ synthétisé par CVT

Grâce à un échange à IISER Pune en Inde, nous avons pu réaliser la synthèse de nos cristaux. Ces dernières ont fait appel à plusieurs techniques qui seront détaillées dans le Chapitre 2 et dont les paramètres et les résultats seront détaillés dans le Chapitre 3. Nous présenterons la synthèse détaillée des monocristaux de 2H-MoTe₂, 1T'-MoTe₂ et T_d-WTe₂ que nous avons réalisé par transport chimique en phase vapeur (CVT) [48]. L'expertise et les installations [49] de l'équipe de IISER Pune ont permis la synthèse de cristaux de qualité. Nous présenterons la méthode utilisée pour pouvoir synthétiser MoTe₂ dans sa phase stable à température ambiante (2H) mais également dans sa phase stable à haute température (1T') grâce à une trempe.

Dans ce chapitre seront également présentés les caractérisations des cristaux massifs grâce à la diffraction des rayons X (DRX) pour les structures cristallographiques, l'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (DRX) pour les compositions chimiques des composés et enfin la spectroscopie par diffusion Raman.

1.4 Transitions de Phases

MoTe₂ est un composé dont la phase stable à température ambiante est hexagonale (2H) et semi-conductrice. Le but de cette thèse est d'étudier les différentes phases des TMDCs et des propriétés électroniques qu'elles possèdent [33, 34, 50]. Les phases 1T' et T_d ont montré de nombreuses propriétés intéressantes qui l'ont classé comme un semi-métal de Weyl [27, 28, 29, 30, 31] ou encore

l'apparition de supraconductivité [37, 38]. La différence structurale entre ces phases s'accompagne donc de modifications des propriétés électroniques selon les phases de MoTe_2 .

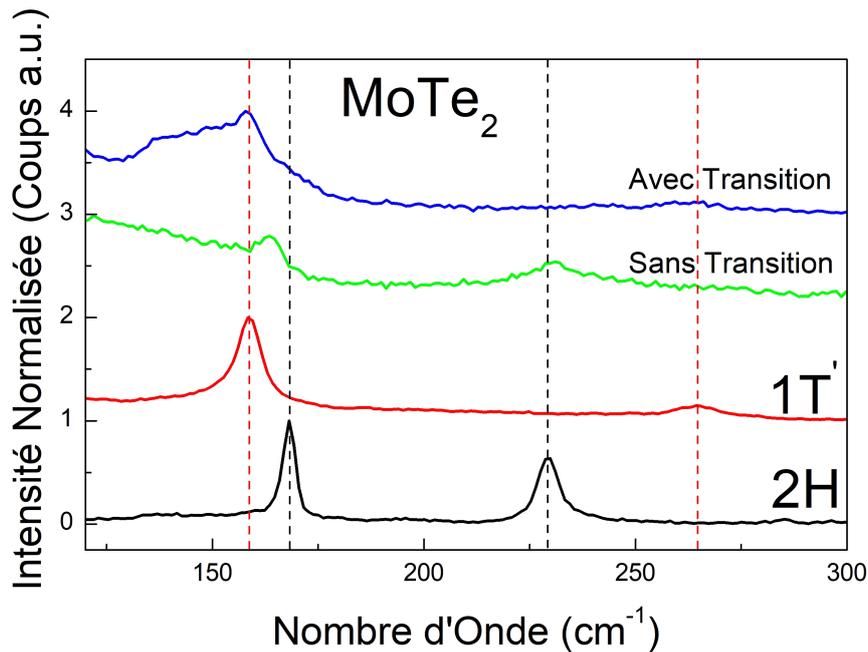


FIGURE 1.4 – Comparaison entre les mesures de spectroscopie Raman de couches de 2H- MoTe_2 originelle (noire), 1T'- MoTe_2 originelle (rouge) avec les mesures d'échantillons présentant un décalage énergétique sans transition après dopage électrostatique (verte) et avec transition (bleue) après dopage électrostatique et recuit.

Dans le Chapitre 4, nous présenterons les différentes transitions de phases dans MoTe_2 grâce à des études de spectroscopie Raman sur des échantillons soumis à des variations de température et de dopage électrostatique. Nous montrerons dans un premier temps la transition 1T'- T_d en température, et sa dépendance en épaisseur. Nous verrons que plus l'échantillon est fin, plus la température de transition est basse, et proposerons un diagramme de phase.

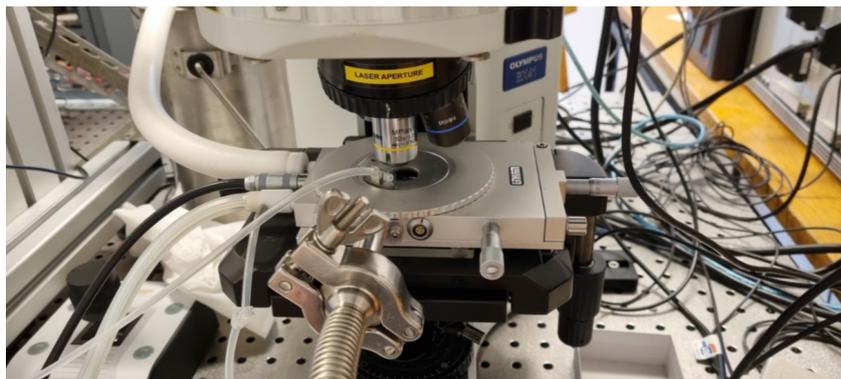


FIGURE 1.5 – Photographie de l'installation de mesure par spectroscopie Raman des transitions induites par température et dopage électrostatique sur des échantillons 2D.

Nous présenterons également une étude de la transition 2H-1T' induite par dopage électrostatique dans MoTe_2 . Grâce à nos expériences de dopage par charge d'espace, nous prouvons l'absence de transition 2H-1T' présentée dans la littérature sur une monocouche [51] et sur un échantillon semblable à un cristal [52] dans MoTe_2 . Nous argumenterons grâce à l'observation de cette transition sur un de nos échantillons, et de la différence entre cette dernière et les résultats présents dans

la littérature. Nous contesterons également la réversibilité de cette transition par un expérience de dopage inversé sur un échantillon de $1T'$ - MoTe_2 . Aussi, nous mettrons en lumière le rôle de la migration du tellure et la formation d'agrégats lors du dopage- n et de la transition observée sur un échantillon tri-couche de $2H$ - MoTe_2 . Cette étude débouchera sur le constat d'une transition $2H$ - $1T'$ qui n'est pas induite purement par dopage électrostatique, avec une faible reproductibilité.

1.5 Magnéto-transport

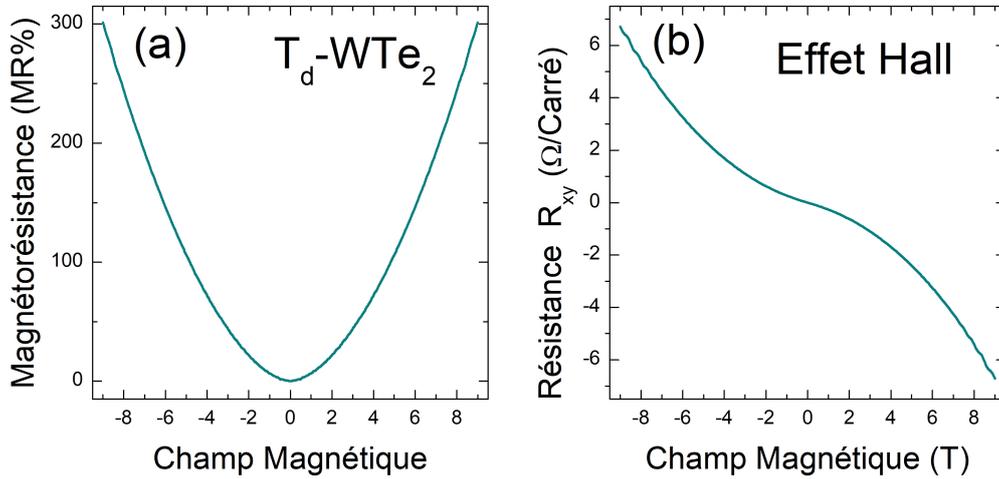


FIGURE 1.6 – Exemple de courbes de mesures de (a) magnétorésistance et (b) effet Hall sur un échantillon de T_d - WTe_2 à 1,8 K

Le Chapitre 5 se concentrera sur les propriétés électroniques de T_d - WTe_2 soumis à un champ magnétique grâce à des mesures de magnétorésistance et d'effet Hall. Nous présenterons un historique des études présentant l'énorme magnétorésistance (EMR) et la structure de bandes de WTe_2 . Cela nous permettra de mettre en lumière l'évolution des théories autour de l'origine de l'EMR et de la condition de semi-métal compensé de WTe_2 d'abord dans un cristal massif, puis en couche fine. Nous présenterons également des résultats issus d'expérience de magnéto-transport dans trois échantillons de WTe_2 d'épaisseurs différentes. Nous présenterons des valeurs de densités et de mobilités de porteurs à différentes températures grâce à l'ajustement des paramètres de modélisation réalisés simultanément sur les courbes de magnétorésistance et de mesure d'effet Hall. Ces paramètres nous permettront de relier nos résultats à ceux de la littérature et à la théorie des semi-métaux compensés.

Chapitre 2

Méthodes Expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées de manière exhaustive les méthodes, techniques et instruments qui ont permis la réalisation des expériences de cette thèse. J'ai fait le choix de les présenter avec une approche chronologique d'un point de vue du déroulement de ma thèse, et également du déroulement des étapes de la production d'échantillons.

2.1 Synthèse de Monocristaux d'Isolants Topologiques

La première étape de cette thèse a été la production de cristaux par synthèse chimique dont les résultats seront présentés dans le Chapitre 3. Cela a été réalisé grâce à un échange à l'Indian Institute of Science Education and Research de Pune en Inde en compagnie du Pr. Surjeet Singh et du Dr. Luminita Harnagea. Dans cette section nous détaillerons donc uniquement les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse de ces cristaux.

2.1.1 Dissolution par flux dans un creuset

La dissolution par flux dans un creuset consiste en une dissolution d'un réactif par un autre pour former une phase de transition liquide. Le flux peut être composé d'un grand excès dans un élément composant des réactifs ou bien d'un composant tierce. Par exemple dans le cas de Sb_2Te_3 nous pourrions introduire dans notre creuset une quantité stœchiométrique de Sb et Te (ratio 2 :3), ou avec un excès de Te (*e.g.* ratio 1 :20 en quantité molaire). Pour notre expérience nous n'avons pas eu besoin de mettre Te en excès, simplement en quantité stœchiométrique et dissoudre l'antimoine dans Te comme nous le verrons dans le Chapitre 3.

2.1.2 Transport chimique en phase vapeur

Peer Schmidt *et al.* [48] définissent la CVT comme : "Ensemble des réactions hétérogènes qui partagent la même caractéristique : une phase condensée, typiquement un solide, à une pression insuffisante pour sa propre volatilisation. Cette phase peut cependant être volatilisée en présence d'un réactif gazeux, *l'agent de transport*, et déposée ailleurs, habituellement sous la forme de cristaux". Le postulat est un simple bilan énergétique, suivant le principe de Le Chatelier, que l'on peut étendre à la croissance de cristaux en général. En partant d'éléments purs ou polycristallins, il est nécessaire de réaliser un mélange qui permet de faire réagir les réactifs. Ce mélange peut être sous forme liquide (comme dans le flux), solide, d'un gel, ou dans notre cas gazeux. Il est donc nécessaire d'apporter une énergie suffisante pour faire accéder les réactifs à cette phase de transition. Dans le cas de la CVT, l'association d'un agent de transport et de température permet la sublimation des réactifs. L'agent de transport permet de "volatiliser", à des température aisément atteignable en laboratoire, des métaux qui ont une température de fusion très élevée comme le tungstène et le molybdène grâce à la réaction :



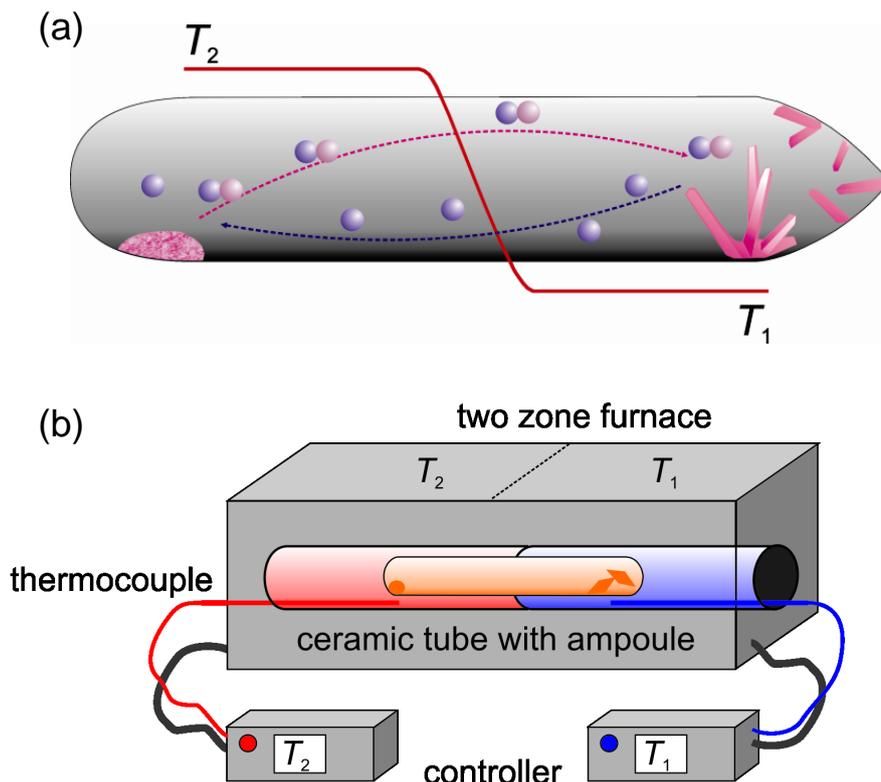


FIGURE 2.1 – Peer Schmidt *et al.* [48] (a) Schématisation du transport chimique en phase vapeur dans une ampoule de quartz (b) Schématisation d’une installation de four à deux zones de température dans lequel nous plaçons l’ampoule de quartz pour le transport chimique en phase vapeur.

Avec M un métal de transition et X l’agent de transport, dans notre cas un Halogène (I_2 , $TeBr_4$ etc...). Comme on peut le voir sur la Fig.2.1 les réactifs sont placés dans une ampoule de quartz. Cette ampoule est placée dans un four à deux zones, chacune des zones a une température différente. Le gradient de température ainsi créé dans l’ampoule a deux utilités : il met en mouvement les gaz, et il déplace l’équilibre de la réaction. La température la plus élevée, T_2 , apporte une énergie suffisante à la volatilisation, tandis que T_1 n’est pas suffisante. Les réactifs vont d’abord se volatiliser dans la zone chaude, réagir en phase gazeuse, se déplacer par convection vers la zone froide et enfin s’y déposer sous la forme de cristaux. Le dépôt se fait par l’intermédiaire de points de nucléation sur lesquels la croissance de monocristaux se développe. Ces réactions sont cependant soumises à des cinétiques relativement longues, deux semaines dans notre cas, mais cela peut atteindre plusieurs mois.

2.2 Caractérisation de Monocristaux

Dans cette section nous allons nous concentrer sur les méthodes utilisées notamment dans le Chapitre 3 dans la caractérisation de monocristaux. Ces dernières sont absolument essentielles et complémentaires de la synthèse. Elles permettent de témoigner de la qualité d’un cristal synthétisé en laboratoire.

2.2.1 Diffraction des Rayons X

La première méthode de caractérisation est la diffraction des rayons X (ou DRX). Absolument obligatoire dans l’étude des cristaux, elle informe sur la phase cristalline d’un composé. Le principe consiste à illuminer par des rayons X un cristal, dont les plans cristallins régulièrement espacés

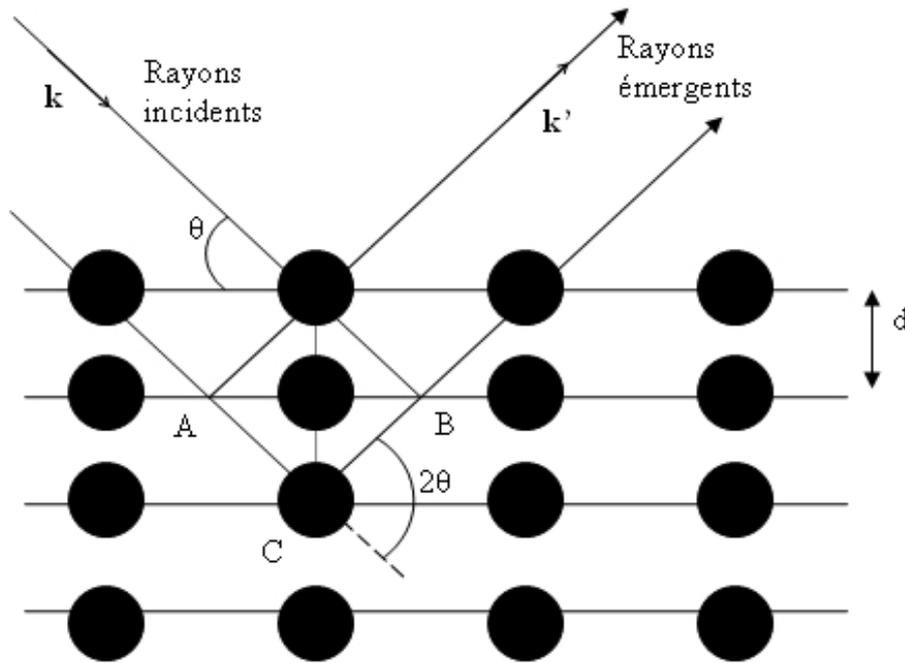


FIGURE 2.2 – Schéma de diffraction des rayons X par un cristal

diffraquent les rayons dans certaines directions comme un réseau optique. Les angles de diffractions sont donnés par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

avec :

- d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques
- θ : angle de diffraction
- n : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde du faisceau incident

La courbe d'intensité collectée en fonction de l'angle 2θ , appelée diffractogramme, est caractéristique des distances entre plans atomiques dans le cristal et permettent donc de le caractériser en indexant les pics par les indices de Miller (hkl). Nous avons utilisé la technique de diffraction sur poudre, dans laquelle un échantillon est broyé en une fine poudre ce qui permet de scanner toutes les orientations cristallines possibles par rapport au faisceau incident. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8, avec une source de radiation Cu $K\alpha$.

La DRX peut bien sur être déclinée dans de nombreuses variations que nous ne décrivons pas ici. De très nombreux ouvrages s'y consacrent et seront bien plus précis dans leurs explications.

2.2.2 Diffusion Raman

La diffusion Raman est un outil qui a été très utile dans le déroulé de cette thèse. Cette méthode apporte de nombreuses informations dans la science des matériaux et notamment dans les matériaux 2D. Chronologiquement, nous y avons eu recours très tôt, et tout au long de cette thèse. Le Chapitre

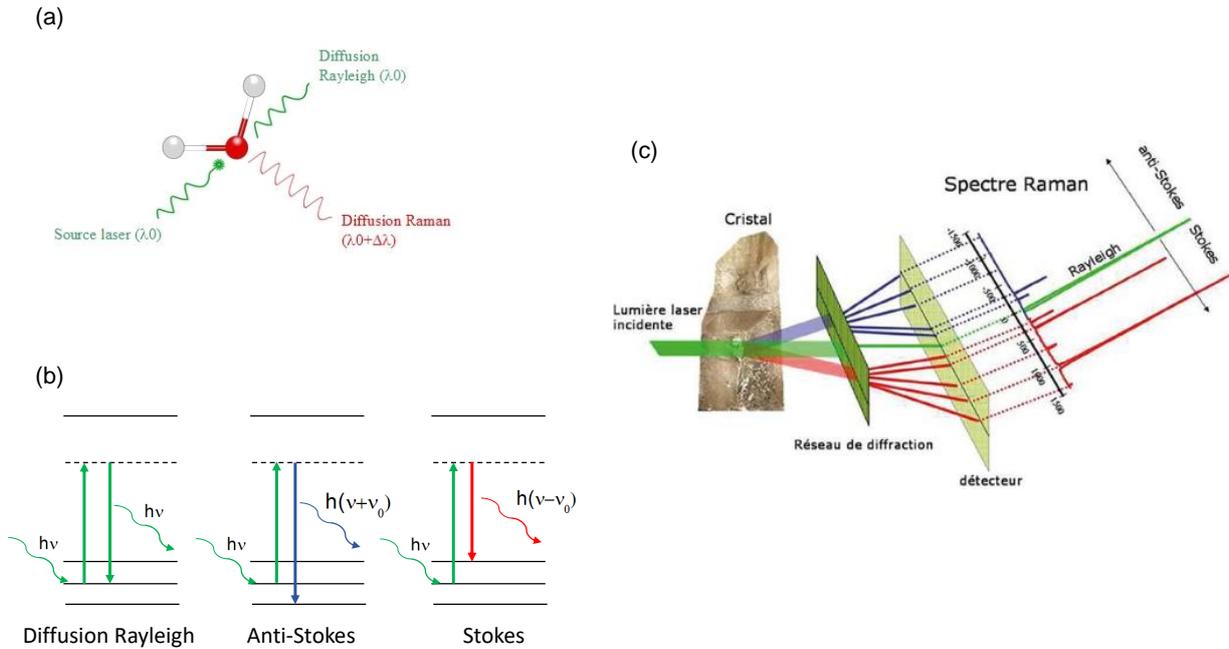


FIGURE 2.3 – (a) Schéma de l'interaction lumière-matière dans la diffusion Raman (b) Transitions énergétiques d'un cristal possibles en diffusion Raman (c) Schéma complet de spectroscopie Raman sur un cristal (Philippe Gillet, 2004).

4 est presque entièrement construit autour d'expériences présentant des mesures de spectroscopie par diffusion Raman.

La diffusion Raman résulte d'une interaction lumière-matière. Le résultat de cette interaction se lit comme une différence énergétique entre les photons incidents et les photons diffusés. L'apparition de modes Raman résulte d'une diffusion inélastique du rayon incident par des modes de vibrations de l'échantillon dont la symétrie permet une diffusion Raman (on parle de phonons actifs en Raman, il y a également des phonons actifs en spectroscopie Infra-Rouge). La diffusion élastique, qui est majoritaire d'un point de vue de probabilité d'évènement, est la diffusion de Rayleigh, pour laquelle l'énergie du photon diffusé sera la même que celle du photon incident. Une diffusion inélastique se produit dans deux cas possibles, lors de la création ou de l'annihilation d'un phonon optique. On observe alors un décalage du nombre d'onde positif (diminution de l'énergie) que l'on nomme Stokes dans le cas de la création d'un phonon, et négatif que l'on nomme anti-Stokes dans le cas de l'annihilation d'un phonon. Le schéma de la Fig.2.3(b) présente cette différence d'un point de vue de transitions énergétiques. Les pointillés représentent un niveau énergétique virtuel dans lequel est le système lors de l'interaction lumière-matière.

Les phonons sont les vibrations internes d'un cristal, dans le cas de la spectroscopie Raman nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques. Leur énergie dépend de la structure et de la composition chimique du cristal, c'est pour cette raison que la spectroscopie Raman donne une "empreinte" propre à chaque cristal. Dans un même composé entre deux structures cristallines (polytypes), il arrive que deux modes soient similaires, mais la somme de tous les modes restent néanmoins unique et propre à une phase.

La caractérisation Raman des monocristaux a été effectuée à l'IISER avec un spectromètre Horiba Jobin Yvon pour une excitation à 632,8 nm.

Nous avons également étudié nos échantillons en couches-fines par spectroscopie Raman. Les détails spécifiques à ces expériences sont mentionnés plus loin dans ce Chapitre.

2.2.3 Microscopie électronique à balayage à effet de champ

La microscopie électronique à balayage à effet de champ a été utile deux fois durant cette thèse. Tout d'abord dans le cadre de la caractérisation des monocristaux de MoTe_2 , Sb_2Te_3 et WTe_2 synthétisés à IISER Pune, et ensuite dans l'étude des échantillons 2D à la plateforme de microscopie de l'IMPMC.

Pour aborder son principe il est nécessaire de décortiquer l'architecture d'un microscope électronique à balayage. Comme on peut le voir sur la Fig.2.4 le microscope est composé de haut en bas d'un canon à électrons, une colonne de focalisation, de détecteurs et d'une chambre sous vide dans laquelle est placée une plateforme pour échantillons.

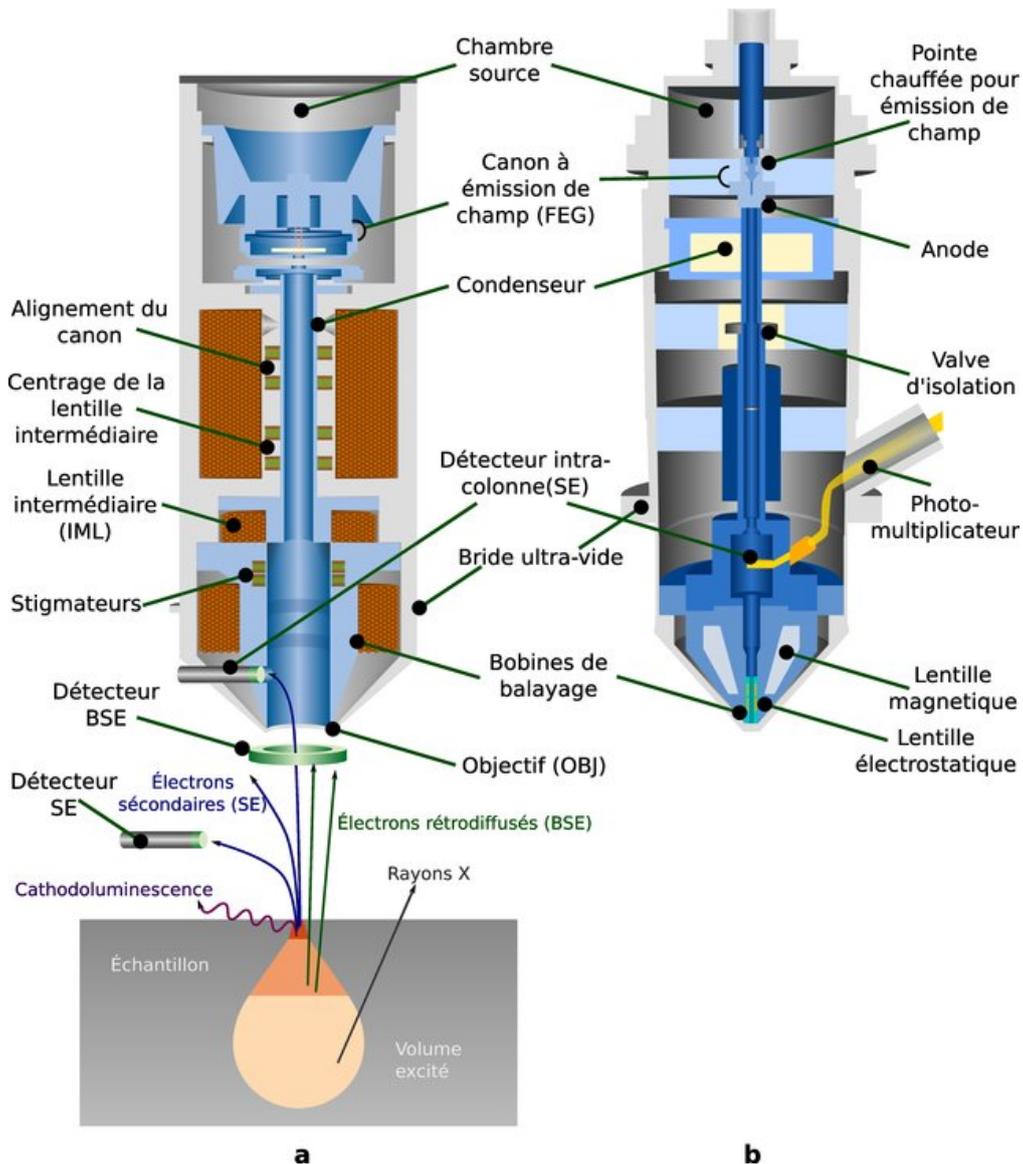


FIGURE 2.4 – Schéma d'une installation de Microscopie électronique à balayage [53]

Le canon : il existe plusieurs types de canons à électrons, originellement il était commun d'utiliser un canon à filament de Tungstène soumis à un courant duquel était émis des électrons et de la chaleur. Il a également été conçu des canons à partir de cristaux de LaB_6 , avec une forte concentration en électrons apporté par le Bore. Ceux-là sont appelés thermioniques. Enfin il a été mis au point des filaments de Tungstène recouverts d'une couche de ZrO_2 duquel les électrons émis sont arrachés à l'aide d'un champ électrique qui donne son nom "à effet de champ" ou field emission gun FEG (cold FEG, Shottky FEG), ce qui apporte une précision supplémentaire en plus d'une absence d'effet joule par rapport aux autres canons évoqués précédemment. Là où un canon W ou

LaB₆ permet une précision de 100 nm d'objet, un FEG permet 1 nm d'objet.

La colonne : La colonne est la partie dans laquelle les électrons sont accélérés et focalisés, elle consiste en une superposition de plusieurs composants placés sous un vide de l'ordre de 10^{-10} mbar. Les électrons émis par le canon traversent dans un premier temps une électrode d'accélération d'électrons EHT (émission haute tension). Le faisceau d'électrons est ensuite réduit grâce à deux lentilles magnétiques faites de bobines. En dessous de ces lentilles sont placés des ouvertures sous la forme de trous dans une plaque métallique de tailles différentes pour contrôler la "quantité de courant" en donnant un diamètre au faisceau. Une fois le faisceau réduit et uniformisé il va traverser une série de trois nouvelles lentilles avec chacune une fonction différente : Objectif (focalisation), Astigmatisme (netteté) et Scan (contrôle la direction du faisceau à la sortie de la colonne).

Les détecteurs : Le principe global de la microscopie électronique à balayage est de provoquer une interaction électron-matière entre le faisceau d'électrons sortant de la colonne décrit précédemment et un échantillon. Il résulte différentes émissions de cette interaction électron-matière, et chaque détecteur est spécifique à une émission. L'effet principal est la production d'électrons secondaires résultant de la ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons. De faible énergie les premiers seront recueillis par le détecteur Inlens qui sont principalement issus de la surface bombardée, les seconds de couches inférieures (10 nm) seront recueillis par le détecteur SE2 (secondary electrons 2). Les détecteurs AsB (angle selective backscattered) et EsB (energy selective backscattered) recueilleront quant à eux les électrons rétrodiffusés, *i.e.* issus d'une interaction quasi-élastique avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ils seront donc d'une énergie quasi-équivalente aux électrons émis. La dernière interaction résulte en deux émissions différentes, elles se produisent lorsqu'un électron primaire (faisceau) excite un électron de cœur, ce qui provoque soit l'émission de rayons X lors de la désexcitation détectés en EDX et d'électrons Auger bien plus délicats à détecter et nécessitant un équipement particulier.

La chambre : La chambre est placée sous vide de 10^{-6} mbar accompagnée d'un sas pour permettre l'insertion facile et rapide d'échantillons. Plusieurs détecteurs se trouvent dans la chambre, notamment EDX et à électrons secondaires. Une plateforme permettant l'accueil d'un carrousel se trouve au centre de la chambre, pouvant se déplacer en x, y ou z et ayant également un axe de rotation.

Le MEB utilisé à l'IISER est un ZEISS GeminiSEM 500.

Le MEB de la plateforme de microscopie de l'IMPIC est un Zeiss ULTRA55 équipé d'un canon de type Shottky FEG et d'une colonne électronique Ultra Haute Résolution Gemini®.

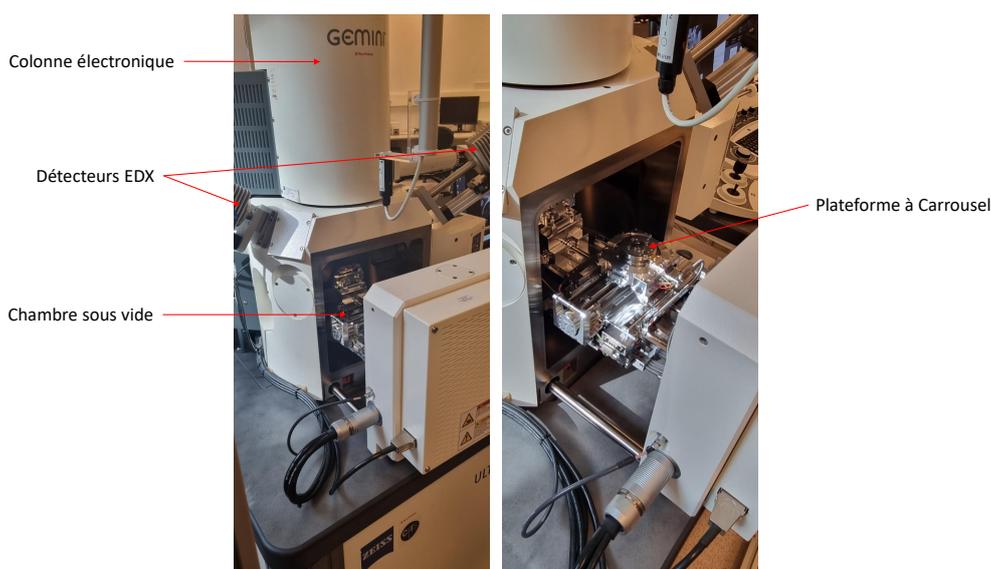


FIGURE 2.5 – Photographie d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) avec la chambre principale ouverte

Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'imagerie dispersive en énergie des rayons X ou EDX (energy dispersive X-ray) a droit à une place particulière en raison de son importance dans la caractérisation de cristaux synthétisés. En effet, elle résulte de l'analyse des rayons X émis par désexcitation d'électrons de cœur ionisés comme expliqué précédemment. L'énergie de ces émissions est donc directement indexée sur la structure électronique des atomes contenus dans l'échantillon, l'information récoltée dépend donc directement de la chimie de ce dernier. Avec une pénétration raisonnable, cela permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques de l'échantillon en nombre de masse et nombre d'atome jusqu'à une précision de l'ordre de 1%. L'EDX a donc été capitale à la suite des synthèses pour obtenir des informations sur la stœchiométrie des composés et également sur des potentielles pollutions par l'environnement ou par l'agent de transport utilisé dans le cas de synthèse par CVT. Plus tard elle a apporté des informations sur la localisation et la concentration du Tellure dans des échantillons qui ont subi un fort dopage électrostatique (Chapitre 4).

2.3 Production de couches fines par exfoliation

2.3.1 Exfoliation mécanique par collage anodique sur verre

L'exfoliation par collage anodique est une méthode qui a été développée dans notre laboratoire et qui a fait ses preuves. Très efficace pour la productions d'échantillons 2D, elle a permis depuis 2010 l'exfoliation de graphène, MoS_2 , WS_2 , InSe , GaSe , SnSe_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ et, dans le cadre de cette thèse, WTe_2 et MoTe_2 en couches ultra-fines sur verre [54, 55, 56, 57]. Cette méthode d'exfoliation permet également la production d'échantillons en moyenne plus grands que par la méthode d'exfoliation mécanique dite "scotch tape method" utilisée pour isoler la première couche de graphène [4]. Les échantillons obtenus peuvent faire entre dix et une centaine de microns de large, évitent la pollution que pourrait apporter la colle d'un ruban adhésif, et sont électrostatiquement collés à la surface du verre. Le substrat utilisé pour permettre le collage est un verre sodocalcique poli pour obtenir une surface extrêmement plane.

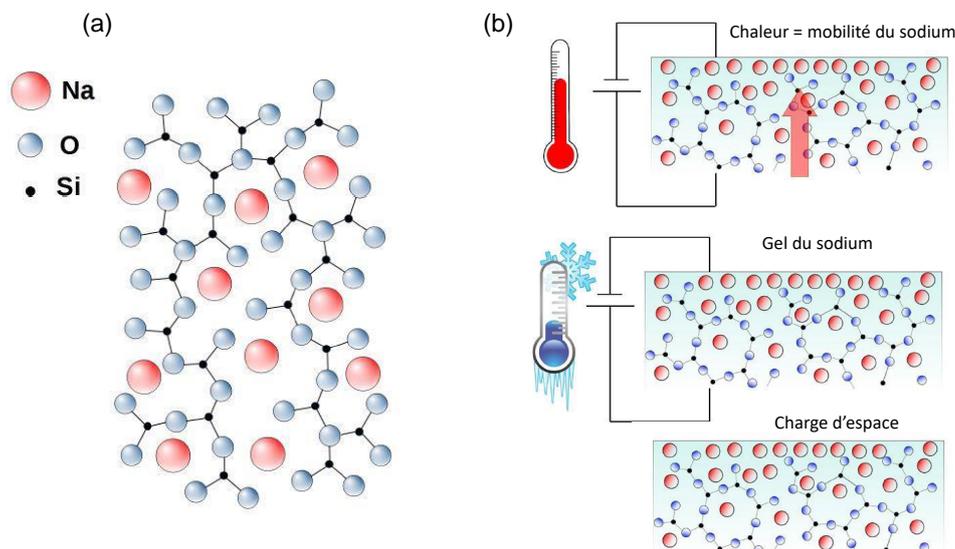


FIGURE 2.6 – (a) Schématisation de la structure locale du verre sodocalcique. (b) Effet de la chaleur et d'une polarisation sur la migration des ions Na^+ dans le verre.

Le principe du collage anodique est de polariser le substrat de verre (1 mm d'épaisseur) pour créer une concentration de charge à sa surface et ainsi maintenir électrostatiquement un échantillon

(Fig. 2.6). Cela est permis grâce à la composition du verre et sa teneur en ions sodium. Le verre sodocalcique se base sur une matrice de SiO_2 et est enrichi lors de sa synthèse en sodium, calcite ou d'autres sources de cations qui servent à moduler ses propriétés et contrôler sa température de fusion. Dans notre cas, nous nous servons de la mobilité de Na^+ qui augmente grandement sous effet thermique ($150\text{-}300^\circ\text{C}$) pour créer cette polarisation. Le substrat de verre est placé entre une cathode et une anode, similaire à un condensateur. Un mouvement des charges est induit grâce à un fort champ électrique ($150\text{-}1000\text{ V}$) et provoque une accumulation de charges à la surface. Nous pouvons voir une accumulation des ions Na^+ sur la surface en contact avec la cathode et une accumulation de charges négatives (par compensation) sur la surface de l'anode où se trouve l'échantillon qui sera ainsi collé électrostatiquement.

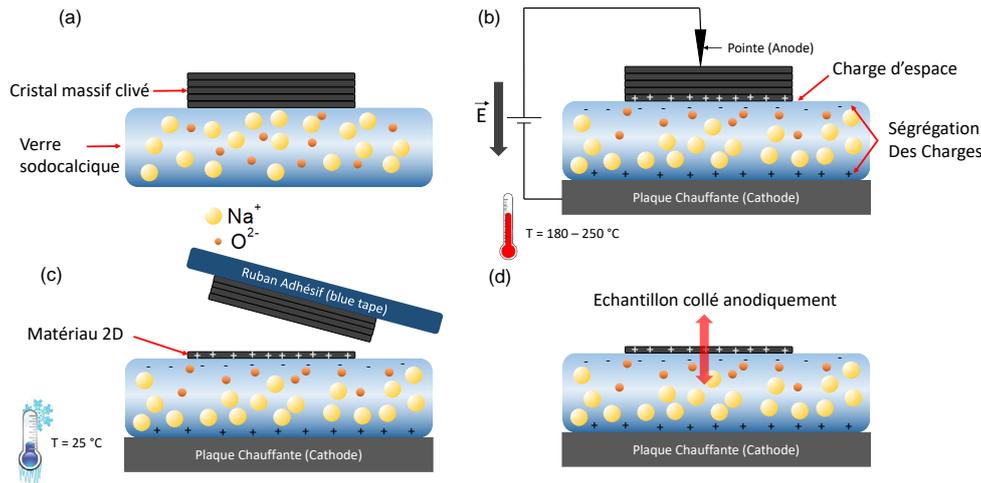


FIGURE 2.7 – Schématisation détaillée des étapes d'exfoliation par collage anodique sur verre. (a) Dépôt d'un précurseur massif tout juste clivé par ruban adhésif à la surface d'un morceau de verre nettoyé au bain sonique (b) Application d'un champ électrique dans le verre faisant migrer les ions Na^+ vers la cathode, mobiles grâce à la chaleur. Création d'un dipôle dans le verre et d'une charge d'espace à la surface avec l'échantillon. (c) Exfoliation au ruban adhésif relativement collant (blue tape) de l'excédent de matériau massif à la surface qui n'est pas collé. (d) Résultat du collage anodique, des échantillons 2D collés à la surface grâce à un gel de la charge d'espace.

La production d'échantillons par collage anodique est fondamentale et représente une grande partie du travail expérimental, obtenir un échantillon viable pour en faire un dispositif mesurable a d'ailleurs occupé une grande partie du temps de ce doctorat. La recette semble plutôt simple et accessible, mais l'efficacité repose presque entièrement sur des détails. Une théorie (probablement confirmée) a émanée de ces nombreuses années de collage anodique et se transmet de doctorant en doctorant : éviter les jours de pluie. Le collage sur la surface de verre semble très sensible à l'humidité ambiante, les jours de grand soleil sont donc plus propices à de beaux échantillons, même si le laboratoire est équipé d'un déshumidificateur d'air. Le véritable secret se cache cependant dans le précurseur. Pour passer d'un cristal massif à une monocouche de cinquante microns sur du verre, il ne suffit pas de les mettre en contact et d'induire un champ dans le verre.

La première étape est d'obtenir ce que l'on qualifie de précurseur, c'est à dire un morceau de cristal massif clivé à l'aide de ruban adhésif (classique ou ruban adhésif spécial pour wafers) pour obtenir une surface la plus plane possible à mettre en opposition à la surface de verre. Plus la surface du précurseur sera plane et donc parallèle à la surface du verre, plus les chances d'obtenir un grand échantillon seront élevées. Cela se traduit visuellement par une surface lisse et brillante "comme un diamant". Ce précurseur est donc placé sur un substrat de verre nettoyé préalablement au bain sonique dans l'acétone puis l'éthanol chauds 10-15 min chacun, puis soufflé au diazote pour retirer l'excès d'éthanol. Le substrat et le précurseurs sont placés entre la cathode qui est une plaque de métal qui a la capacité de chauffer pour induire la mobilité des ions Na^+ , et l'anode qui est une pointe qu'on place au contact du précurseur en faisant attention de ne pas le briser

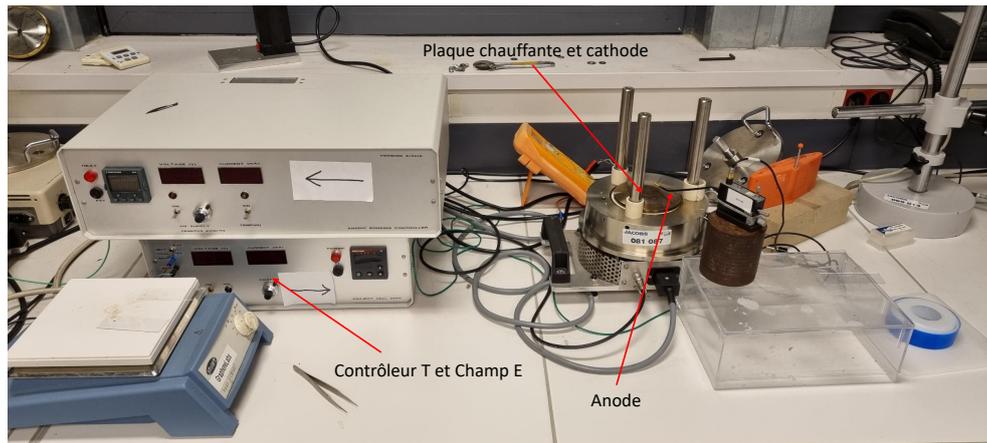


FIGURE 2.8 – Photographie de l'installation de collage anodique, dans le rectangle rouge se trouve la plateforme pour échantillon où l'on peut voir la cathode (plaque) et l'anode (pointe).

(Fig. 2.7 et 2.8). Les paramètres de collage anodique sont ensuite déterminés de manière empirique, les meilleurs résultats obtenus pour WTe_2 et $MoTe_2$ sont respectivement $180^\circ C$, $180 V$ pendant 10 minutes et $140^\circ C$, $250 V$ pendant 10 minutes. Une fois le temps imparti terminé, il faut alors retirer l'excédent de précurseur avec du ruban à faible adhésion (semiconductor dicing tape). Une fois toute cette opération terminée, il ne reste plus qu'à observer la surface du verre à l'aide d'un microscope optique pour constater de la présence d'échantillons potentiellement intéressants.

2.4 Caractérisation de couches fines

La caractérisation des échantillons produits par collage anodique sur substrat de verre est l'étape qui suit généralement directement l'exfoliation. Elle permet de repérer un échantillon potentiel et de déterminer son épaisseur et sa qualité avant toute oxydation. Elle repose sur plusieurs techniques et machines adaptées pour l'étude de matériaux 2D.

2.4.1 Contraste par microscopie optique

La première information à saisir à la suite du collage anodique est de savoir ce qu'il se trouve sur son substrat de verre. Ce dernier est donc placé sous un microscope optique permettant un grossissement de 5 à 100 fois (Fig. 2.9). La présence d'échantillons de toutes tailles est détectée grâce au contraste optique qui suit une règle précise : le matériau exfolié reflète plus de lumière que le verre. En effet le concept étant d'illuminer la surface, ce que l'on observe est en fait la lumière réfléctie par cette dernière, or contrairement au verre, les cristaux que nous étudions ne sont pas transparents, même en monocouche. Ils reflètent donc la lumière, et nous apparaissent plus "clairs" ou "lumineux" que le substrat. Par réaction à ce postulat, plus l'échantillon est épais, plus il reflète une quantité importante de lumière. Comme on peut le voir, les zones qui apparaissent blanches sur l'image de la figure 2.10 sont en réalité des échantillons qui peuvent faire 20, 30, 50 voire 100 nm d'épaisseur et qui sont tout de même collés à la surface. Après avoir produit plusieurs centaines d'échantillons il est possible de déterminer l'épaisseur d'un échantillon presque uniquement grâce au microscope optique. En effet, nous sommes à la recherche d'une zone avec un contraste optique très faible et des contours bien définis, il est également possible de faire varier la quantité de lumière et le grossissement pour jouer sur le contraste. Une fois la zone potentiellement intéressante identifiée, il ne reste plus qu'à vérifier l'intuition visuelle grâce à une investigation plus poussée de techniques spectroscopiques.

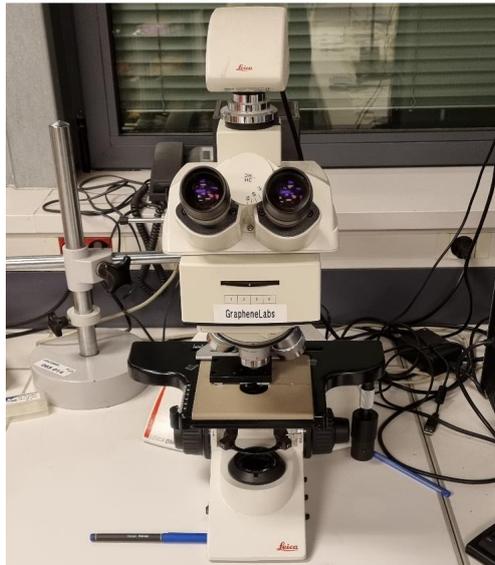


FIGURE 2.9 – Photographie de l'installation de microscope optique permettant un agrandissement de 5x, 10x, 20x, 50x et 100x.

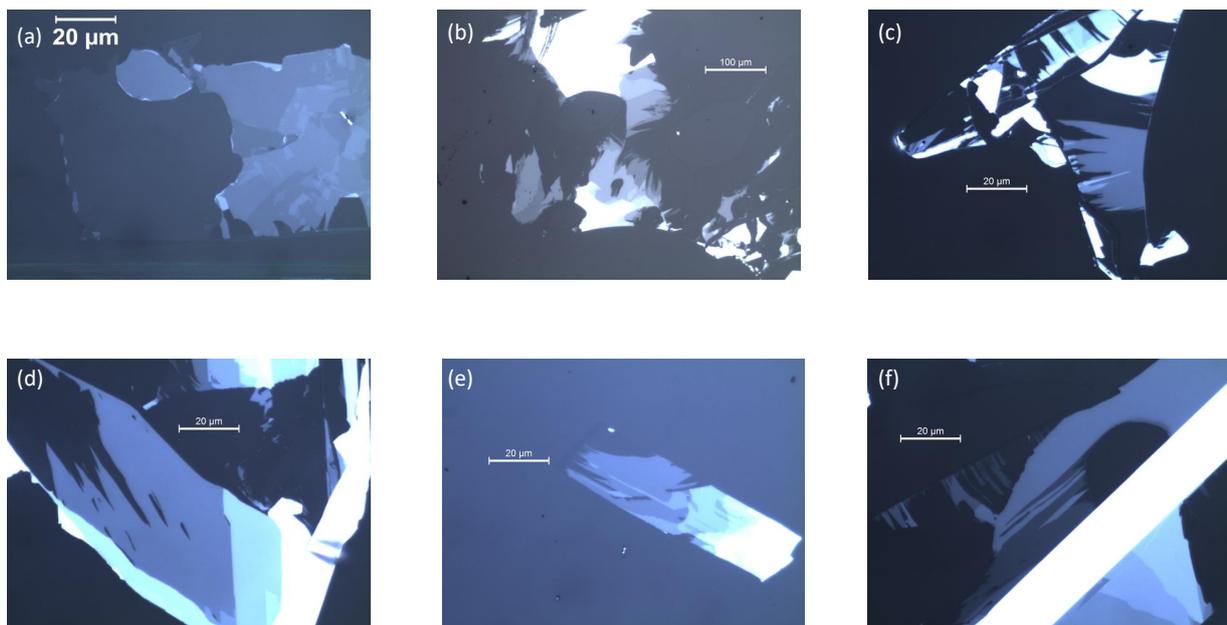


FIGURE 2.10 – Mosaïque d'une petite partie des échantillons réalisés par collage anodique (a) Graphène (b) MoTe₂ (c) (d) WTe₂ (e) (f) Monocouche WTe₂

2.4.2 Diffusion Raman

Déjà abordée lors de la caractérisation de monocristaux dans la section 2.2.2, la diffusion Raman est encore une fois cruciale dans cette partie expérimentale. De la même manière que pour la synthèse, elle informe dans un premier temps sur la chimie de l'échantillon, et si la zone que nous considérons comme un échantillon potentiel est bien le matériau que nous souhaitons exfolier et non une pollution diverse (eau, tâche sur le verre, poussière).

Nous avons utilisé à l'IMPMC un spectromètre Horiba Xplora microRaman (Fig. 2.11) équipé de deux lasers : 532 nm, et 638 nm. L'échantillon est placé sous l'objectif d'un microscope confocal (10x, 50x, ou 100x) permettant à la fois la visualisation de l'échantillon, la focalisation du faisceau

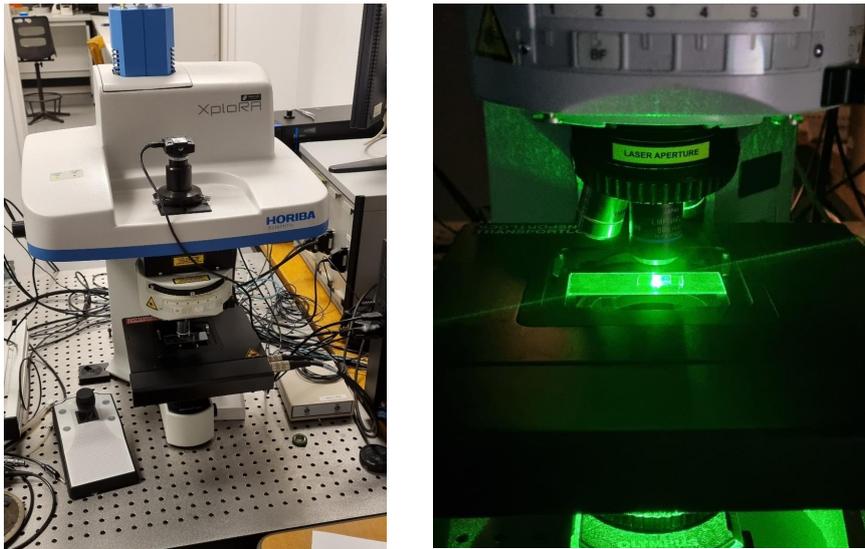


FIGURE 2.11 – Photographie de l'installation de microscope à diffusion Raman à l'IMPMC.

laser incident et la collection du signal Raman. Cette géométrie est particulièrement adaptée à l'étude des couches minces.

Le verre possède un signal Raman très faible et caractéristique d'un matériau amorphe, c'est à dire des modes très larges et peu définis. Les différents modes d'un cristal sont donc aisément reconnaissables grâce à leur forme fine, intense et localisée à une énergie précise. En effet la comparaison se fait aisément en se basant sur le principe de la diffusion Raman, un monocristal aura des modes de vibrations précis à énergie discrète dû à sa périodicité et son ordre à grande distance, contrairement à un verre amorphe ne possédant pas de périodicité sauf localement et donc pas d'ordre à grande distance. La gamme de vibration d'un verre amorphe sera donc très grande et ne possédera pas de modes à énergie discrète. La diffusion Raman donne également des informations sur l'épaisseur d'échantillons et permet même dans certains cas de la déterminer précisément, nous développerons le cas du Raman en fonction de l'épaisseur de couche dans le Chapitre 4.

Raman basse fréquence

La technique du Raman basse fréquence consiste à se focaliser sur les modes de vibrations avec une énergie en dessous de 100 cm^{-1} . Ceux-ci sont dans la majorité des cas des modes respiratoires ou de cisaillement, relatifs aux vibrations entre les couches des matériaux lamellaires. Ils sont donc particulièrement liés au nombre de couches et disparaissent dans la monocouche, quel que soit le matériau. Ces modes sont en général complètement dominés par la diffusion de Rayleigh, dont les instruments classiques filtrent difficilement en dessous de 100 cm^{-1} . Des filtres de Bragg spécialement conçus permettent d'avoir une précision jusqu'à 1 ou 2 cm^{-1} . Le Raman basse fréquence est particulièrement sensible au nombre de couche et apporte une information sur l'épaisseur d'un échantillon.

Polarisation Raman

Le faisceau laser utilisé dans le spectromètre Raman est naturellement polarisé. Le spectromètre Xplora microRaman permet, grâce à des filtres polarisant, de changer la polarisation du faisceau incident (vertical, horizontal, ou circulaire) et d'analyser la polarisation du faisceau diffusé (vertical, horizontal, circulaire, ou sans filtre). L'intérêt du Raman polarisé est d'observer la symétrie et la variation d'intensité de modes suivant les matériaux. La diffusion est sensible à l'orientation cristalline d'un échantillon, il s'avère que pour 2H-MoTe_2 , $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ et $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ on observe une anisotropie sur certains modes Raman. Nous verrons également que ce n'est pas le cas pour le Tellure métallique dû à l'absence d'orientation cristalline préférentielle.

2.4.3 Microscopie à force atomique ou AFM

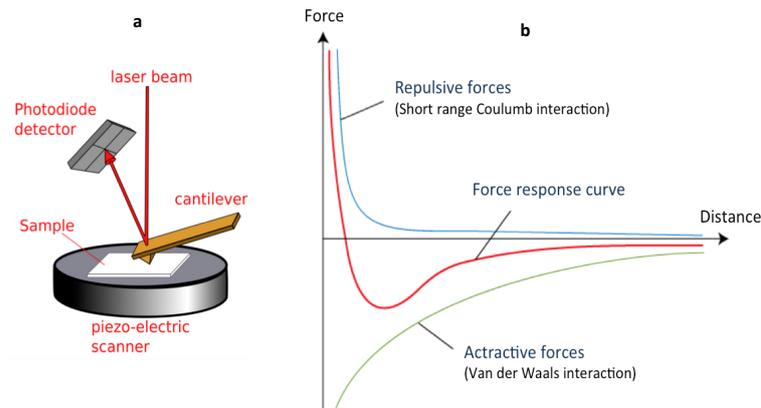


FIGURE 2.12 – Shématisation de la microscopie par force atomique par scan d’une surface par une pointe grâce aux forces attractives de van der Waals.

La microscopie à force atomique est la technique la plus complémentaire de la diffusion Raman dans le cas de l’étude de matériaux 2D. En effet, si le Raman donne une information qui dépend de la structure chimique d’un matériau, l’AFM ne dépend que des forces de van der Waals d’une surface. Elle donne une information sur l’épaisseur, ou sur la variation d’altitude sur une surface, peu importe le matériau. On le remarque d’ailleurs bien lorsque l’on compare des topographies AFM avec des photographies prises au microscope optique d’une même zone. On remarque des variations légères du verre ou encore des gouttes d’eau qui ne sont dissociées que par leur forme sur l’AFM, et que l’on ne voit quasiment pas sur la photographie.

Le principe de la microscopie AFM est de mesurer la déflexion d’un cantilever de silicium muni d’une pointe extrêmement aiguisée lorsque cette pointe se rapproche d’une surface (Fig.2.12). La courbure du cantilever est influencée par les forces attractives de van der Waals et les forces répulsives à courtes distances entre la pointe et la surface.

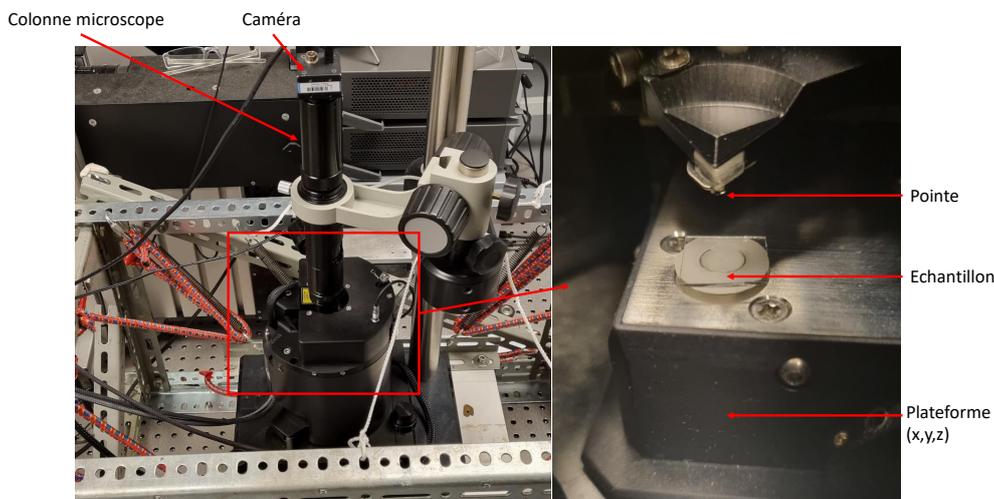


FIGURE 2.13 – Photographies de l’installation de spectroscopie à force atomique avec un zoom sur la zone de l’échantillon et de la pointe

Il existe plusieurs modes de scan en AFM, on peut distinguer le mode répulsif et le mode attractif qui corrobore généralement avec le contact ou non de la pointe avec la surface. Dans notre cas nous évitons absolument tout contact pour préserver nos échantillons, une monocouche pouvant être très facilement abîmée par un simple contact. Dans le mode sans contact que nous utilisons, le cantilever est mis en vibration à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et on observe la variation d'amplitude de vibration lorsque la pointe se rapproche de la surface. Une boucle de rétroaction contrôle le déplacement en z pour maintenir cette amplitude de vibration à une valeur donnée. La pointe va donc scanner la surface en lignes horizontales ou verticales et ainsi reconstituer une image représentant uniquement les différences d'altitudes.

Nous avons utilisé un AFM Smart-SPM (AIST-NT) utilisé en conditions ambiantes (Fig. 2.13).

2.5 Création de Contacts Électriques

La mise en place d'un dispositif de mesure dans le cadre d'expériences de transitions de phases induite par dopage électrostatique ou de transport nécessite la création de contacts électriques.

2.5.1 Alignement de masques physiques sur l'échantillon

De nombreuses études de transport sur les matériaux 2D créent des contacts grâce à une étape de lithographie. Photo ou au faisceau électronique grâce à un MEB, la lithographie permet de réaliser n'importe quel motif de contacts. Cependant, cette dernière nécessite deux étapes d'exposition à une solution chimique, pour développer la résine, et pour retirer le surplus à la fin. Pour éviter ces étapes, nous réalisons nos contacts grâce à des masques physiques en acier usinés au laser.

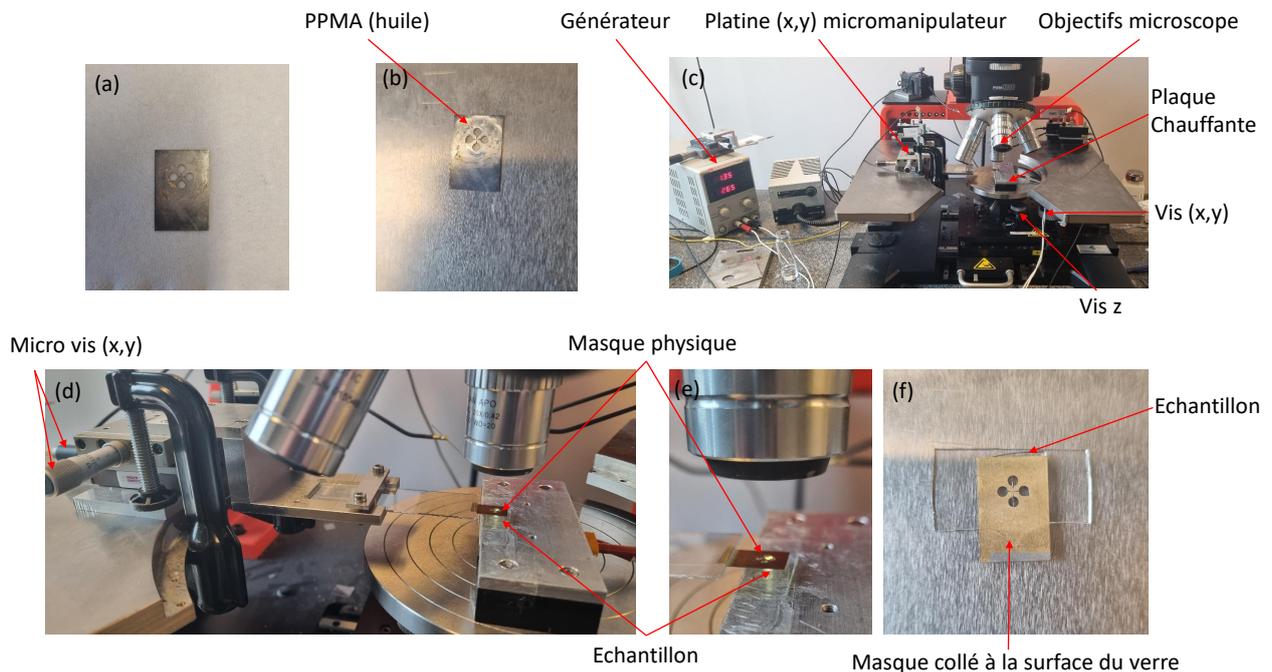


FIGURE 2.14 – Photographies du procédé d'alignement de collage de masque à la surface du verre (a) Masque physique seul (b) Masque physique avec du PMMA à sa surface (c) photographie d'ensemble du micro-manipulateur pendant l'alignement (d) Zoom sur la microplatine (x,y) design original (e) zoom sur l'échantillon en bas, le masque au milieu et l'objectif du microscope en haut avant contact (f) Photo d'un échantillon avec un masque collé après alignement.

L'alignement du masque avec l'échantillon est réalisé sous un microscope équipé d'un micro-manipulateur (Fig. 2.14). Les deux platines, celle de l'échantillon et celle du masque au dessus, sont équipés de vis de déplacement (x,y) pour l'alignement, et d'une vis en z supplémentaire pour

mettre en contact. Le masque est maintenu à la surface du substrat de verre grâce à l'application de PMMA sous forme d'huile liquide sur la surface du masque en contact avec le verre. Le PMMA durcit et maintient le masque grâce à un léger chauffage (80°C , 5 min) du dispositif par une plaque chauffante placée sous le substrat de verre. À ce stade, bien que collé, le masque est délicatement en place et l'échantillon est très fragile, il doit être manipulé avec une grande précaution jusqu'au dépôt d'or.

2.5.2 Évaporation d'or en salle blanche

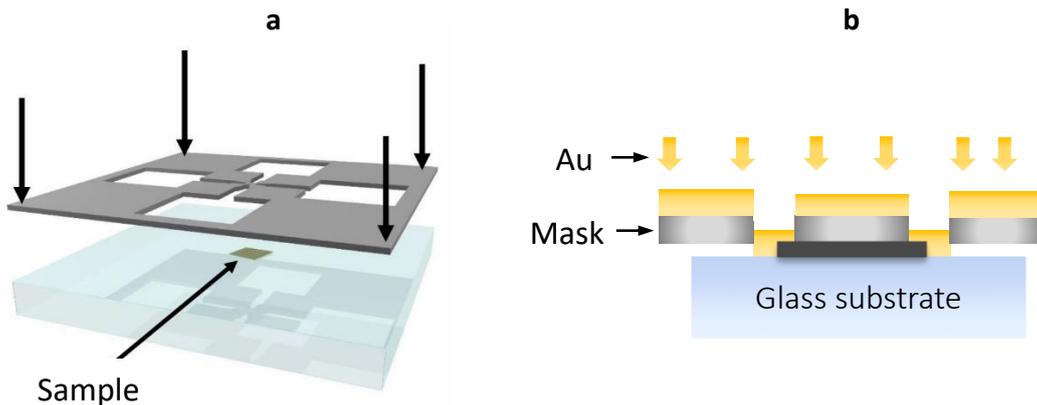


FIGURE 2.15 – (a) Alignement d'un masque par micromanipulateur (b) Dépôt d'Or à travers le masque dans un évaporateur

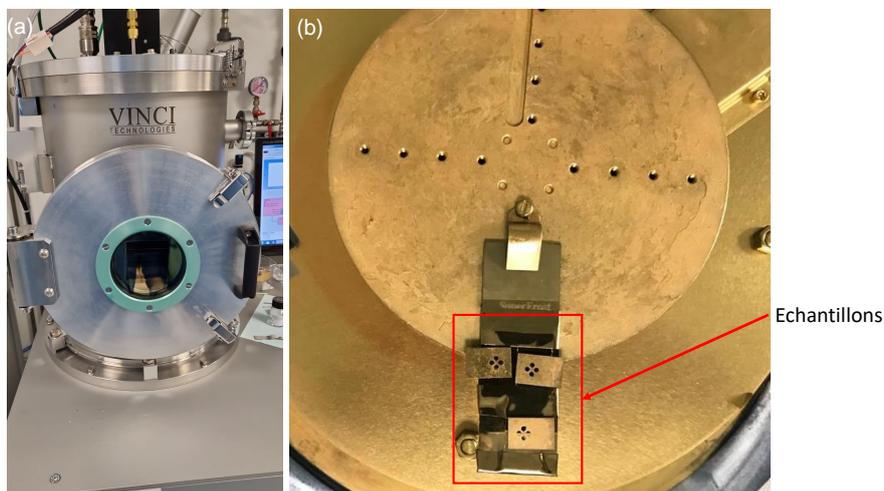


FIGURE 2.16 – (a) Photographie de la chambre de l'évaporateur (b) Photographie de la platine de support retournée dans la chambre après dépôt d'or. Les échantillons avec masques sont entourés d'un rectangle rouge

Une fois le masque physique aligné et collé à la surface du substrat de verre, l'étape qui doit être réalisée rapidement est le dépôt d'or par évaporation. Ce dernier est réalisé dans un évaporateur Vinci dans la salle blanche de l'Institut des Nanosciences de Paris (Fig. 2.16). Les échantillons avec un masque collé à leur surface sont retournés pour faire face à la source d'or dans un cylindre hermétique. La source d'or est placée en dessous, avec le soin de l'aligner verticalement avec l'échantillon, et consiste en un creuset d'alumine doublé d'un fil en Tungstène pour pouvoir fondre l'or par effet

Joule. La chambre est placée sous vide à 6.10^{-6} mbar et alors la fonte d'un lingot d'or débute. L'épaisseur de dépôt est mesuré grâce à une balance à quartz placée dans la chambre à côté de la platine sur laquelle est fixé l'échantillon.

Vérification des contacts

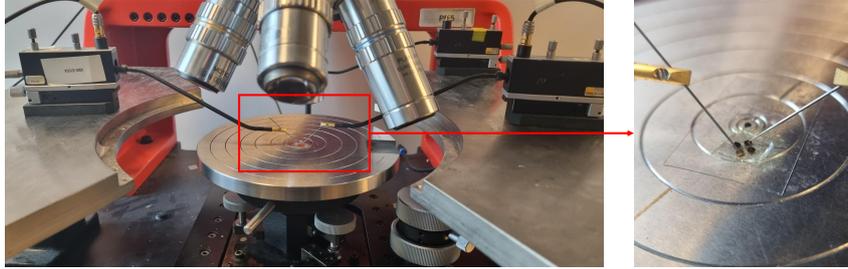


FIGURE 2.17 – Photographies de la vérification des contacts avec des pointes posées au micro-manipulateur sous microscope, à droite un zoom de l'échantillon et des pointes.

Une fois le dépôt de contacts en or grâce au masque physique réalisé il est nécessaire d'effectuer une vérification des contacts grâce au micro-manipulateur. Cela consiste en l'application de pointes reliées à un sourcemètre Keithley 2400 et mesurer la résistance entre chacun des contacts en deux points (Fig. 2.17). Le verre étant isolant, si un contact est mal posé, nous pouvons le remarquer à cette étape grâce à une résistance non-mesurable. Les échantillons de $1T'$ - MoTe_2 et T_d - WTe_2 sont des semi-métaux et $2H$ - MoTe_2 semi-conducteur à gap de 1 eV, ils sont alors bien moins résistifs que le verre. La vérification optique n'est pas suffisante à cause du manque d'information sur la verticalité et les micro-fissures possibles. Le façonnage de la configuration van der Pauw s'effectue grâce à une pointe similaire sous micro-manipulateur, équipée de vis (x,y,z). La pointe va venir "gratter" la surface du verre en détruisant les couches de matériau sur son passage, la précision de cette étape nous permet de créer une géométrie d'échantillon et de contacts nécessaire pour la configuration van der Pauw, qui sera développée dans la section.2.6.3.

Micro-soudure sur un porte-échantillon

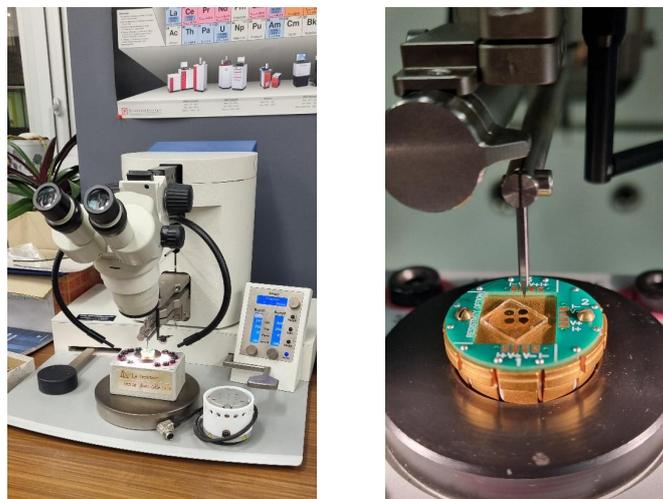


FIGURE 2.18 – Photographies de l'installation de micro-soudure à gauche, à droite un zoom sur l'échantillon collé sur un porte-échantillon sous l'aiguille de soudure.

Après le dépôt de contacts par évaporation d'or et la vérification de ces derniers, il est nécessaire de relier le dispositif à un porte échantillon pour pouvoir effectuer des mesures. Durant cette thèse nous avons utilisé deux dispositifs différents qui nécessitaient un contact, qui seront développés plus tard. Pour réaliser ce contact, nous avons recours à une machine qui porte le nom de "wire bonding" WB-100, micro-soudeuse en français (Fig. 2.18). Elle nous permet de souder par ultra-sons un fil d'aluminium qui relie les contacts en or déposés par évaporation aux différents blocs électriques du porte-échantillon. La méthode de micro-soudure par ultra-sons repose sur trois paramètres, la force, la puissance des ultra-sons et le temps d'application. La force sert à déformer le fil d'aluminium sur la surface grâce à la pointe de l'aiguille, et établir ainsi un contact par pression et les ultrasons découpent la surface qui accueille le fil de toute contamination pour assurer un contact métal-métal.

2.5.3 Dépôt de Pt par faisceau d'ions concentrés

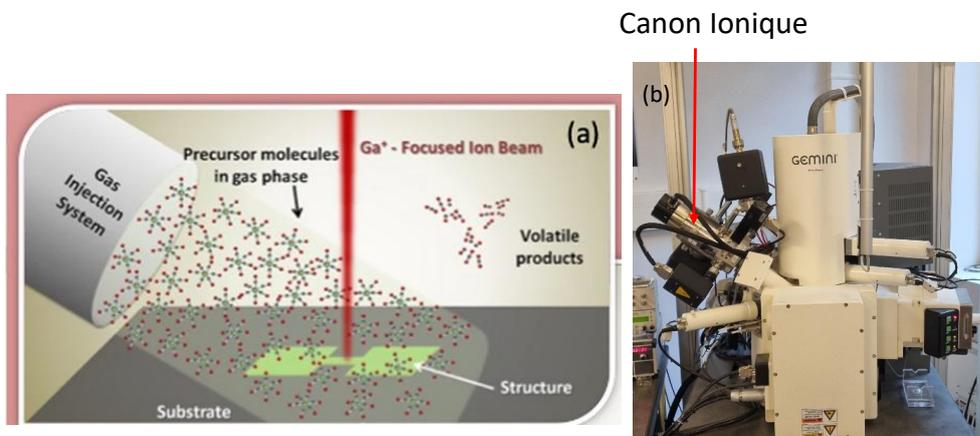


FIGURE 2.19 – (a) Córdoba *et al.* [58] Schématisation du dépôt de métal sur une surface par faisceau d'ions focalisés sur un gaz métallique (b) photographie du MEB avec un canon ionique de la plateforme de microscopie de l'IMPMC.

Un problème important est survenu au cours de cette thèse : l'exfoliation par collage anodique ne permettait pas de fabriquer des échantillons d'une taille suffisante pour les masques physiques. Ces derniers ont l'avantage de ne pas exposer nos échantillons à différentes solutions chimiques, mais l'inconvénient d'avoir une taille et un motif défini. Les masques physiques ont une diagonale maximale de $45\ \mu\text{m}$, pour déposer quatre contacts il est donc obligatoire que la taille d'un échantillon soit supérieure à cette mesure. Pour palier au problème de la taille des échantillons de WTe_2 et MoTe_2 nous avons eu recours au dépôt de contacts de platine (ou d'autres métaux dans la limite de gaz disponible, dans notre cas il était possible de le réaliser en carbone également, que nous avons voulu éviter par soucis de réactivité) par faisceau d'ions concentrés (FIB : focused ion beam). Ce dernier est un canon ionique qui est ajouté sur un microscope électronique à balayage, et qui permet notamment de réaliser de la nano-gravure. Nous avons eu la chance d'y avoir accès grâce à la plateforme de microscopie de l'IMPMC. Le fonctionnement d'un canon ionique n'est pas si éloigné d'un canon à électron, sauf que ce sont des ions qui sont accélérés et qui heurtent la surface d'un échantillon. Ils sont donc bien plus lourds et volumineux, ce qui permet la gravure. La source du canon ionique de la plateforme de microscopie sont des atomes de Gallium (appareil Zeiss Neon40EsB). La création de fils de platine à la surface de nos échantillons est réalisée grâce à l'application d'un gaz de $(\text{CH}_5)_5\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ au contact de l'échantillon, et de l'action du faisceau d'ions concentrés. Nous

pouvons voir sur le schéma de la Fig. 2.19 que le faisceau détruit les molécules de gaz pour venir déposer le platine à la surface, et en résulte des gaz carbonés.

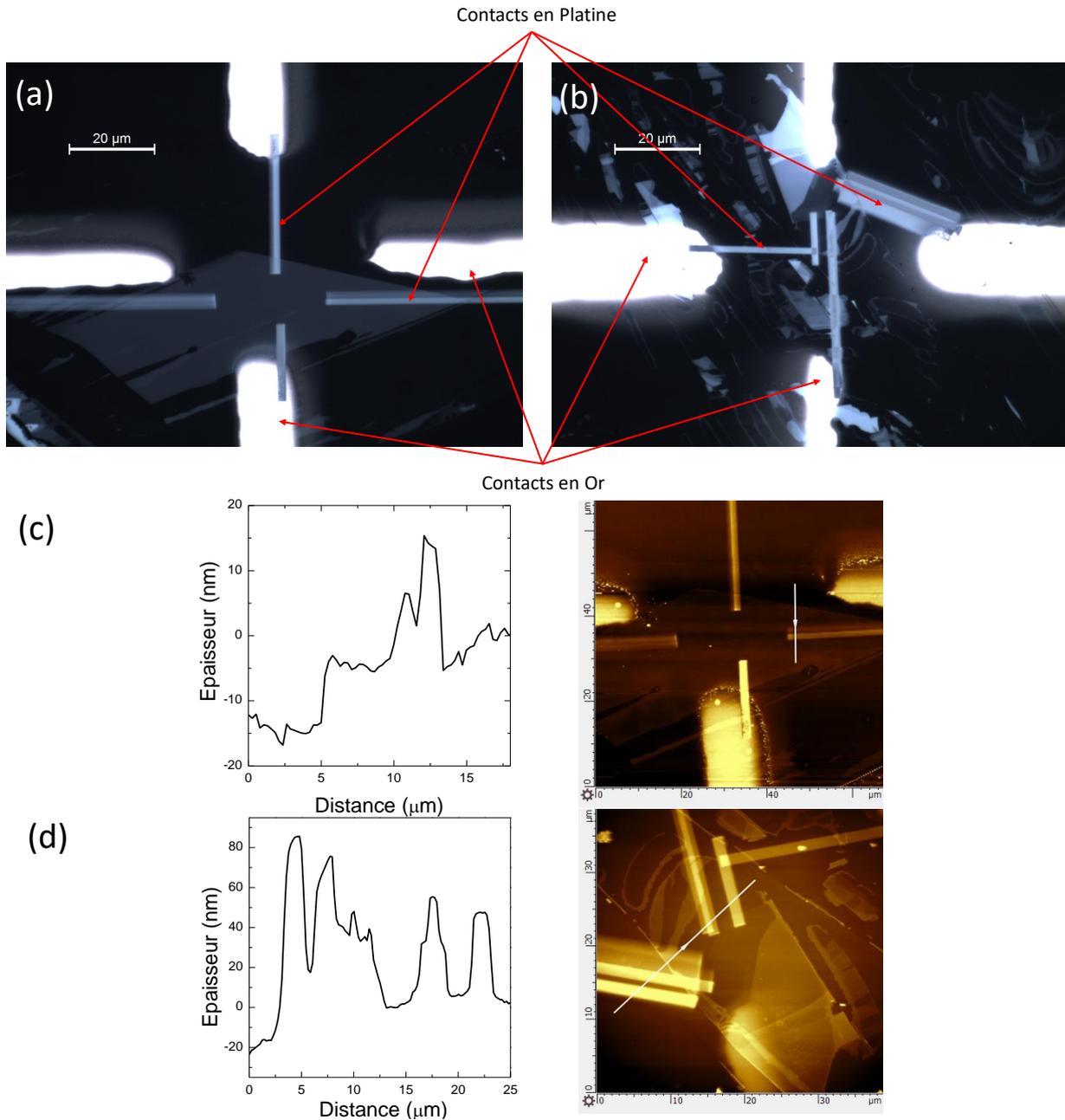


FIGURE 2.20 – (a) et (b) Photographies optiques de deux échantillons de WTe_2 sur lesquels ont été déposé des contacts en platine par dessus les contacts en or déposés par évaporation. (c) Image et coupe AFM des contacts de l'échantillon (a). (d) Image et coupe AFM des contacts de l'échantillon (b).

Nous pouvons observer sur la Fig.2.20(a) et (b) les photographies au microscope optique des échantillons sur lesquels ont été réalisés les contacts en platine par FIB. Un dépôt de contacts en or a préalablement été réalisé sur l'échantillon pour pouvoir connecter l'échantillon par des fils de platine d'une taille réduite. Cela permet une meilleure précision dans l'opération, et également une utilisation réduite du gaz de platine (la cartouche a un coût de plusieurs dizaines de milliers d'euros). Les paramètres que nous contrôlons sont le temps d'exposition et la puissance du FIB (exprimée en nA, courant dans le canon ionique). Nous pouvons observer un dépôt de quatre contacts pour chaque échantillon (le contact de droite de l'échantillon (b) est épais dû aux essais pour tester les paramètres de dépôt) d'une épaisseur qui varie entre 30 nm et 90 nm, ce qui est de l'ordre de

l'épaisseur des contacts en or (70 - 150 nm).

Malgré un résultat concluant sur le motif et le dépôt des contacts de platine entre les contacts en or et les échantillons de WTe_2 , nous avons observé une pollution de platine dans nos échantillons. En effet, nous avons mesuré un spectre Raman qui s'apparente à du $PtTe_2$ à la suite de l'exposition au gaz contenant du platine. Il s'avère que ce dernier a une grande affinité chimique avec le tellure et le sélénium, cette méthode de dépôt a donc été abandonnée. Néanmoins, nous avons pris connaissance du risque d'exposition de matériaux tellurés avec un gaz de platine.

2.5.4 Création de masques par gravure FIB dans une membrane de Si/SiN

Le dépôt de contacts en platine par FIB étant impossible sur nos matériaux tellurés, nous avons mis au point une autre solution pour palier au problème de la dimension des échantillons : réaliser des masques solides mais avec un motif plus petit. L'usinage de masques en métal par laser utilisé pour les masques physiques de la section 2.5.1 n'a pas la précision nécessaire pour réaliser des masques avec un motif plus petit. Nous avons eu recours au faisceau d'ions focalisé une nouvelle fois pour réaliser des gravures dans des membranes de Si_3N_4 pour la création de masques.

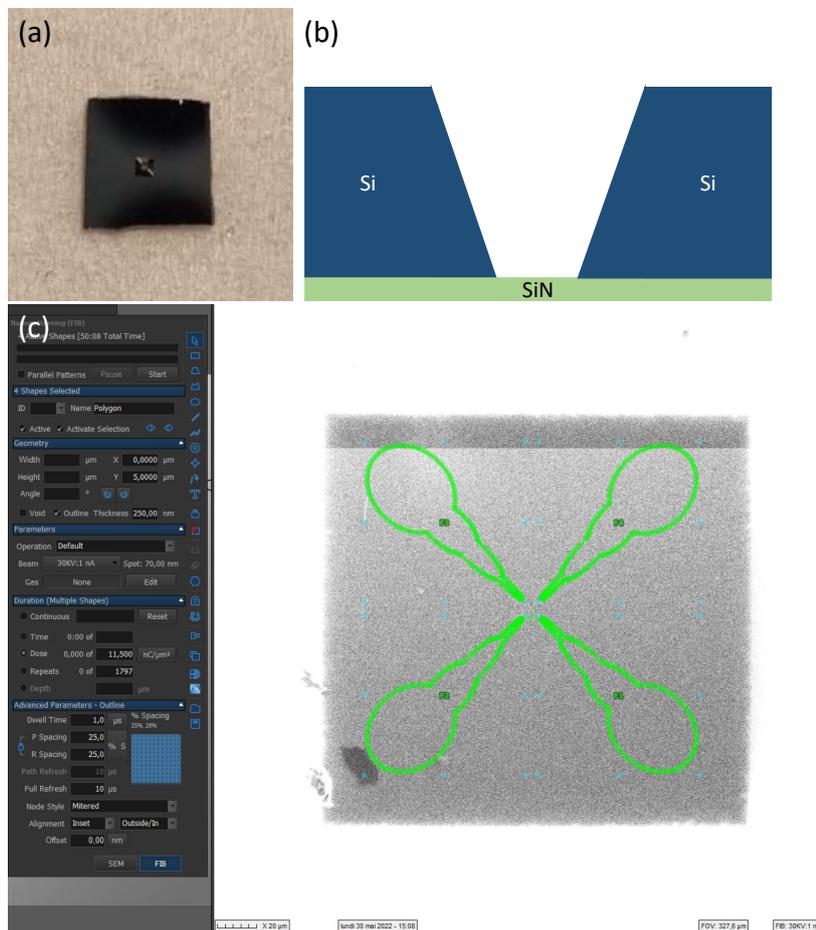


FIGURE 2.21 – (a) Photographie d'une membrane de SiN centrée sur la face creusée (b) Schéma de profil de la "vallée" creusée par gravure chimique (c) Recette pour gravure de masque dans le logiciel de contrôle du FIB Atlas et imagerie en FIB de la membrane avant gravure avec positionnement du motif en temps réel.

Les membranes de nitrure de silicium, photographiée sur la Fig. 2.21, consistent en une hétérostructure de 200 μm de silicium et de 100 nm de Si_3N_4 (abrégé SiN). La fenêtre, la zone centrale creusée que nous pouvons observer, a été réalisée par gravure chimique à l'aide de lithographie. L'agent chimique utilisé ne grave que le silicium pur, et le SiN reste intact. Il est d'ailleurs possible d'effectuer une seconde gravure avec une solution qui ne réagit qu'avec le nitrure de silicium et non

le silicium pur. Le résultat de la première gravure (que nous n'avons pas réalisé nous même), est présenté sur le schéma de profil de la Fig.2.21(b), qui n'est pas à l'échelle. La Fig.2.21(c) présente une fenêtre de MEB-FIB centrée sur la fenêtre de la membrane, sur laquelle nous avons pu dessiner un motif de contacts grâce au logiciel Atlas. Les paramètres de gravure pour une membrane de 100 nm sont présentés dans la partie gauche qui est une capture d'écran du panneau de commandes du logiciel. La fenêtre de ces membranes mesure $180\ \mu\text{m}$ par $180\ \mu\text{m}$, il est donc uniquement possible de réaliser un motif central de contact. La micro-soudure n'a pas une précision de cet ordre pour pouvoir contacter directement sur ce motif. L'objectif est donc de réaliser un motif pour un premier dépôt centré sur l'échantillon, puis de réaliser un second dépôt grâce aux masques métalliques usinés, au dessus du premier. Le motif des membranes a donc été dessiné pour correspondre aux extrémités du masque métallique et pour offrir une surface d'accroche la plus grande possible dans la limite de solidité de la membrane. Johan Biscaras et Imène Estèves (responsable de la plateforme de microscopie de l'IMPMC) ont communément nommé le motif "la fleur bombée".

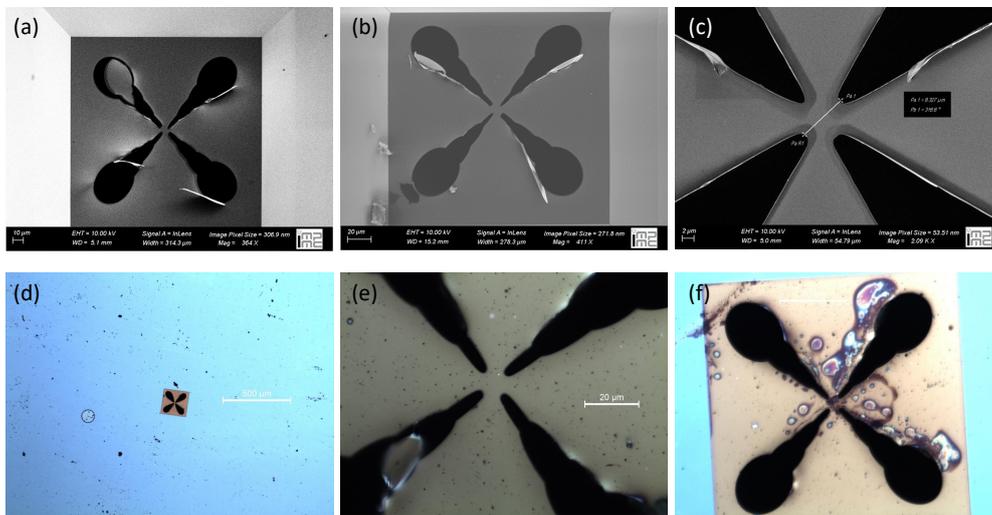


FIGURE 2.22 – (a), (b) et (c) Images au microscope électronique à balayage avec le détecteur InLens de membranes après gravure (d), (e) photographies optiques grossies 5x et 100x de la zone de gravure sur la face opposée à la vallée de la membrane - (f) photographie optique après nettoyage à l'éthanol.

Nous avons donc réalisé ce motif sur plusieurs membranes pour pouvoir déterminer les paramètres de gravure. La Fig.2.22 présente différentes images au MEB ((a), (b) et (c)) et au microscope optique ((d), (e) et (f)). Nous pouvons observer la précision du FIB qui réalise des gravures espacées d'une diagonale de moins de $10\ \mu\text{m}$. Le motif a volontairement été dessiné avec $8\ \mu\text{m}$ minimum entre chaque trou pour éviter une trop forte tension locale de la membrane et provoquer une déchirure, ce qui est arrivé plusieurs fois. Nous pouvons remarquer que les trous du masque semblent parfois obstrués par un résidu de membrane accroché. Cela est dû au vide de la chambre et à la découpe du contour du motif, cependant ces résidus sont aisément retirés après un lavage délicat dans de l'éthanol, comme nous pouvons le voir sur la Fig.2.22(f). Ces masques permettent une grande précision sur le dépôt de contacts par évaporation d'or sans exposer un échantillon à diverses solutions chimiques, cependant il est extrêmement fragile. Sa durée de vie est limitée à cinq dépôts (selon nos expériences, un maximum de cinq) et n'importe quelle fausse manipulation induit indubitablement une destruction de la membrane. Sur une dizaine de membranes gravées, seuls trois dépôts ont été réalisés avec succès sur des échantillons, et un seul a donné lieu à un dispositif de mesures. Cependant, cela reste une prouesse technique de réaliser un masque si précis, et nous avons réalisé des mesures grâce à l'un d'entre eux.

2.6 Mesures de Transport et Transitions de Phases

2.6.1 Dopage par Charge d'Espace

Le dopage par charge d'espace reprend le principe du collage anodique de la mobilité des ions sodium dans le verre. Tous nos échantillons exfoliés par collage anodique sont sur la surface d'un morceau de verre. L'astuce de ce dernier est de réutiliser ses propriétés pour doper l'échantillon à sa surface par une charge d'espace. En effet, grâce à la chaleur et à un champ électrostatique induit dans le verre, une charge d'espace va se créer à la surface du verre en contact avec l'échantillon, et ainsi induire un dopage électrostatique réversible.

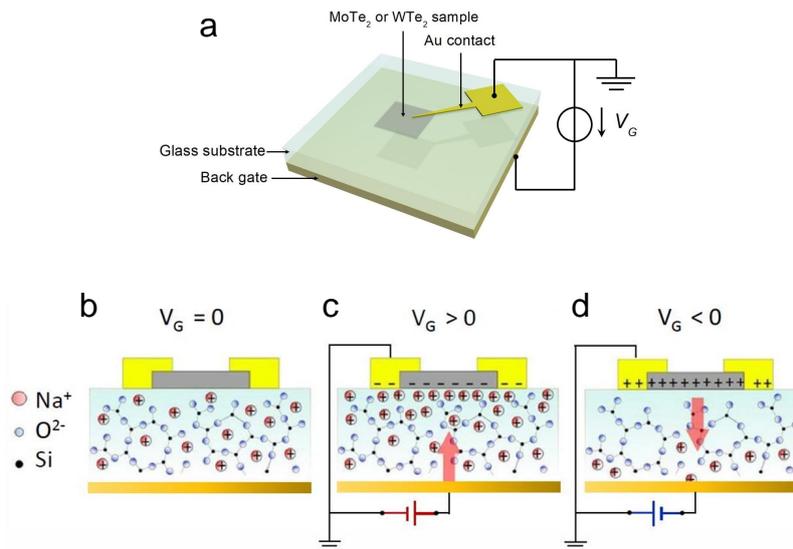


FIGURE 2.23 – Schématisation de dopage par charge d'espace sur un échantillon de WTe_2 ou $MoTe_2$. (a) Schéma du montage avec contact en or (b) Structure ionique du verre (c) dopage- n (d) dopage- p .

La méthode de dopage électrostatique par charge d'espace est décrite sur la Fig.2.23. Contrairement au collage anodique, il est ici possible de doper- p ou n , en appliquant une tension négative ou positive respectivement. Le sens de migration des ions sodium sera dirigé par le sens du champ, ainsi nous pouvons inverser le dopage. Ce dernier est réalisé à une température moins élevée que pour le collage anodique (80 - 100°C) pour ne pas détériorer les couches fines à la surface. Le dopage électrostatique correspond à une migration, qui n'est pas instantanée, des ions sodium. La valeur de la quantité de porteur induite dépend donc de la tension mais également du temps de dopage, ce qui la rend difficilement quantifiable. Pour neutraliser le dopage il est nécessaire de laisser le verre exposé à la même température que pour le dopage avec une tension de grille nulle pendant un temps équivalent pour neutraliser le verre. Il est donc fréquent d'effectuer des recuits à la suite de dopage par charge d'espace sur verre.

2.6.2 Dispositif de mesure de dopage par spectroscopie Raman

Le dopage électrostatique et la mesure simultanée par spectroscopie Raman est réalisé dans une platine Linkam THMS350EV-4, présenté sur la Fig. 2.24. Cet appareil est une enceinte hermétique qui est composée d'une plateforme de variation de température (80 K à 625 K), d'un connecteur électriques 4 contacts et d'une fenêtre optique de mesure au dessus de la plateforme. C'est par cette fenêtre que nous pouvons mesurer par spectroscopie Raman. Un objectif longue distance de grossissement 50x est utilisé pour focaliser sur l'échantillon à travers la fenêtre. Le vide dans la chambre d'échantillon peut atteindre 10^{-7} mbar grâce à une turbo-pompe, essentiel pour un dopage électrostatique sur un échantillon non-encapsulé. Nous pouvons voir sur la photographie de droite de la Fig.2.24 les tuyaux blancs isolés qui permettent l'introduction d'azote liquide pour refroidir

l'échantillon. La transition en température $1T'-T_d$ du Chapitre 4 a été mesurée par spectroscopie Raman dans ce dispositif.

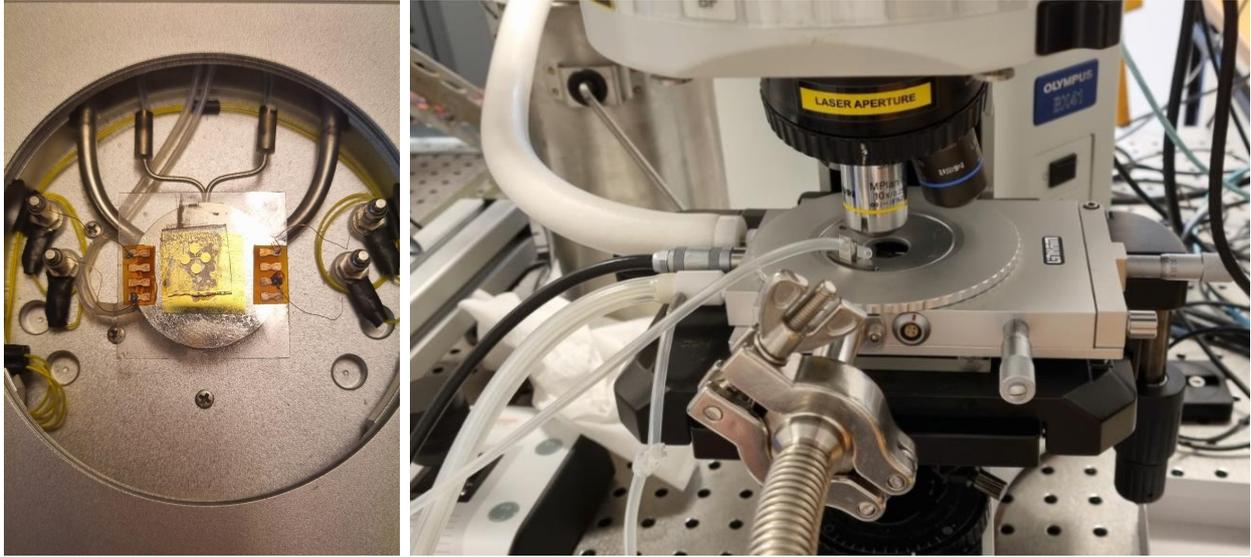


FIGURE 2.24 – Photographies des installations du dispositif de mesure des transitions de phases dans un Linkam sous microscope Raman. Sur la photo de gauche en détail le dispositif de dopage par charge d'espace d'un échantillon sur verre.

Sur la figure de gauche nous pouvons observer un montage de dopage électrostatique avec un échantillon collé à la surface d'un morceau de MgO sur lequel est déposé un carré de Cr/Au. La surface du verre opposée à l'échantillon est collé par de la pâte d'argent pour établir un contact métallique avec l'or, qui fait office de grille pour le dopage électrostatique. La grille et les contacts de l'échantillon sont reliés par des fils d'aluminium micro-soudés aux reports de contacts en cuivre collés sur les côtés du MgO. Les contacts en cuivre sont directement connecté au connecteur de sortie du Linkam, que nous branchons à l'extérieur sur un Keithley 2400. Nous pouvons chauffer le dispositif qui est placé sur la plateforme chauffante, et induire un champ dans le verre grâce à la grille et aux contacts sur l'échantillon qui sont connectés au Keithley, et ainsi induire un dopage électrostatique par charge d'espace. De la même manière que pour $1T'-T_d$ en température, les mesures de spectroscopie Raman de la transition $2H-1T'$ présentées dans le Chapitre 4 ont été mesurées grâce à la fenêtre pendant le dopage électrostatique.

2.6.3 Dispositif d'Étude de Transport

Configuration van der Pauw

La configuration van der Pauw permet une mesure de la résistance d'un échantillon bi-dimensionnel en supprimant les résistances additionnelles des contacts. La géométrie est présentée dans la figure 2.25. Quatre contacts métalliques (notés A, B, C et D) connectent les coins de l'échantillon 2D. Pour obtenir la géométrie "trèfle", des micro-fissures sont réalisées entre les contacts par une pointe métallique au bout d'un micro-manipulateur.

La mesure de résistance en géométrie van der Pauw se fait par l'intermédiaire de deux mesures de résistances en 4 points :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.3)$$

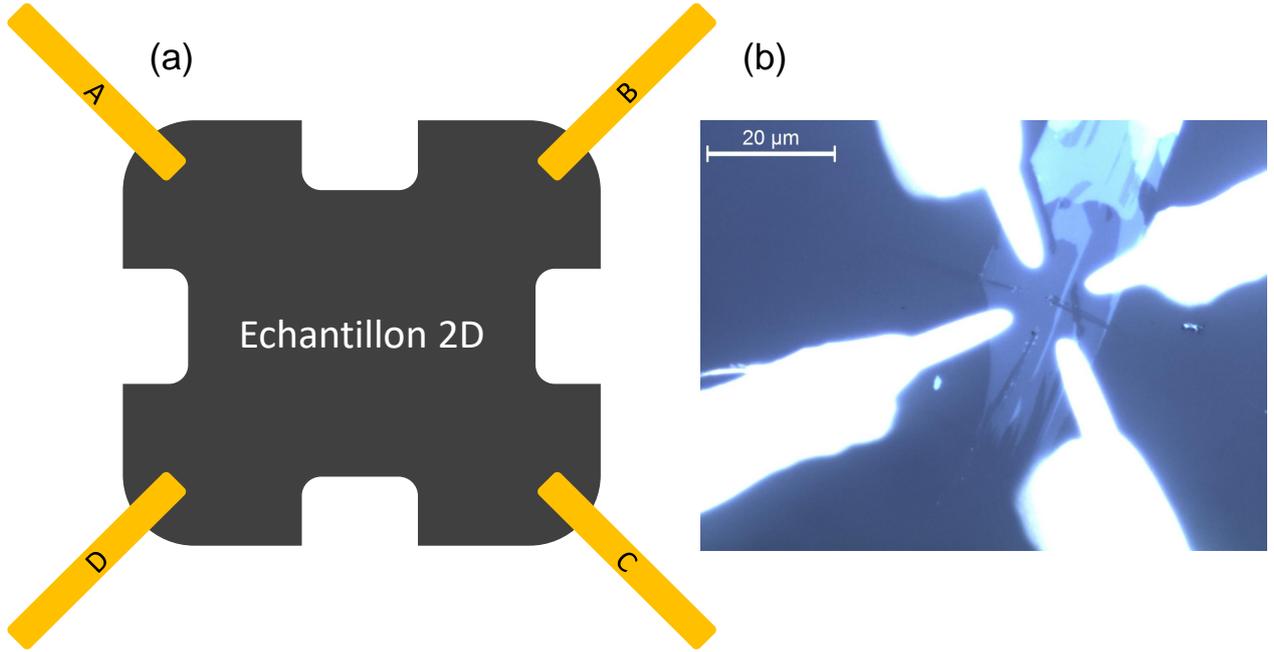


FIGURE 2.25 – (a) Schématisation d'un échantillon 2D contacté dans la configuration de van der Pauw. Les quatre contacts A, B, C et D sont réalisés par évaporation d'or. La configuration dite en "trèfle" est obtenue par des micro-fissures entre les contacts en or réalisées au micro-manipulateur à l'aide d'une pointe métallique. (b) Photographie optique d'un échantillon contacté avec des micro-fissures pour donner la configuration van der Pauw

Où I_{AB} correspond au courant qui rentre par A et sort par B, V_{CD} correspond à la différence de potentiel entre C et D. De la même manière :

$$R_{AD,CB} = \frac{V_{CB}}{I_{AD}} \quad (2.4)$$

Nous avons ensuite le calcul de la résistance de couches R_S qui est exprimée par la formule :

$$\exp\left(-\pi \frac{R_{AB,CD}}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_{AD,CB}}{R_S}\right) = 1 \quad (2.5)$$

Cette formule implicite n'ayant pas de solution analytique simple, elle est remplacée par la formule explicite :

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{AD,CB}}{2} * f \quad (2.6)$$

Avec f un facteur de correction lié à la forme de l'échantillon ($f = 1$ dans le cas d'un carré parfait ou $R_{AB,CD} = R_{AD,CB}$) et qui est calculé numériquement.

La mesure de l'effet Hall peut également être mesurée en configuration van der Pauw en mesurant les résistances transverses en fonction d'un champ magnétique externe appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon :

$$R_{AC,DB} = \frac{V_{DB}}{I_{AC}} \quad , \quad R_{BD,AC} = \frac{V_{AC}}{I_{BD}} \quad (2.7)$$

L'analyse de l'effet Hall en fonction du champ magnétique est ensuite effectuée sur la moyenne de ces deux mesures.

Notons que pour les mesures en fonction du champ magnétique, la magnétorésistance est *a priori* symétrique et l'effet Hall anti-symétrique. Considérant la géométrie de nos échantillons qui est loin d'être parfaite, les données en fonction du champ sont donc en général symétrisée (resp. anti-symétrisée) numériquement après les mesures.

Système de mesures de propriétés physiques à hélium liquide

Le système de mesure PPMS (Physical Properties Measurement System - Quantum Design) est l'installation que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures de magnéto-transport de WTe_2 présentées dans le Chapitre 5 en fonction de la température. Présenté en photographie sur la Fig.2.26, le PPMS consiste en un réservoir à hélium liquide qui maintient une bobine supraconductrice en dessous de sa température critique. Cette bobine permet d'atteindre des champs magnétiques entre -9 et +9 T. La chambre d'échantillon située au centre de la bobine est sous faible atmosphère d'hélium. La chambre est purgée à l'hélium plusieurs fois après l'installation d'un échantillon pour éliminer l'air. La température de la chambre peut être contrôlée entre 400 et 1,8 K. Les échantillons y sont introduits sur un support permettant des mesures en quatre points. Nous avons réalisé simultanément nos mesures de magnétorésistance et d'effet Hall grâce à des mesures de résistance transverses et longitudinales en courant DC inversé de -9 à 9 T entre 300 et 1,8 K en configuration van der Pauw. Les résultats de ces études sont détaillés dans le Chapitre 5.



FIGURE 2.26 – Photographie du réservoir à hélium du PPMS.

Chapitre 3

Synthèses et Caractérisations de Monocristaux

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés électroniques de matériaux 2D présentant des caractères spéciaux. Certains dichalcogénures de métaux de transition possèdent des phases prédites comme topologiques. Ces derniers sont très étudiés dans le domaine des matériaux 2D (WS_2 , MoS_2 , MoSe_2) grâce à leur structure lamellaire. Dans ce contexte, MoTe_2 et WTe_2 sont des matériaux qui possèdent des phases métastables à température et pression ambiantes, $1T'$ et T_d , classées comme des isolants topologiques et semi-métaux de Weyl[33, 34, 28, 30, 31, 29, 32, 27].

Dans ce chapitre nous présenterons les synthèses de quatre matériaux : $2H\text{-MoTe}_2$, $1T'\text{-MoTe}_2$, $T_d\text{-WTe}_2$ et Sb_2Te_3 . Bien que Sb_2Te_3 n'ait abouti à aucun résultat à cause de sa difficulté à être exfolié, nous présentons tout de même son procédé de synthèse qui est différent des autres matériaux. Nous aborderons en détails les méthodes et les expériences de croissances de monocristaux.

Nous présenterons également les caractérisations des composés synthétisés. Cette étape est fondamentale pour le suivi des différentes synthèses. Les méthodes et techniques utilisées pour les caractérisations sont détaillées dans le Chapitre 2. Pour tous les cristaux nous avons réalisé des mesures par diffraction des rayons X (DRX), des images au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que des mesures de spectroscopie des rayons X par dispersion d'énergie (EDX) et enfin des mesures par spectroscopie Raman.

3.1 Objectifs

crystal type	space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	angle
$2H\text{-MoTe}_2$	$P6_3/mmc$	3.4474(2)	3.4474(2)	9.3528(3)	$\beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
$1T'\text{-MoTe}_2$	$P2_1/m$	3.4692(4)	6.3348(4)	13.8835(2)	$\beta \approx 93.9^\circ$
$T_d\text{-MoTe}_2$	$Pmn2_1$	3.4783(4)	6.3563(2)	13.8935(2)	$\beta = 90^\circ$

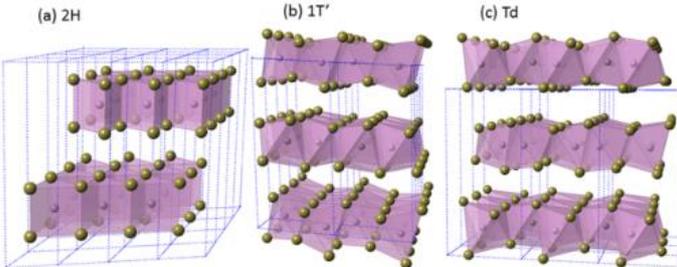


FIGURE 3.1 – Sankar *et al.*[50] Paramètres de maille et représentations par modélisation de structure cristalline de (a) $2H\text{-MoTe}_2$ (b) $1T'\text{-MoTe}_2$ et (c) $T_d\text{-MoTe}_2$.

Les objectifs de cette section représentent la genèse de cette thèse. La possibilité de synthétiser des monocristaux de qualité pour pouvoir les étudier dans un laboratoire de physique des solides

est une chance. Nous avons donc eu le luxe de pouvoir choisir quels matériaux nous allions pouvoir exfolier pour en étudier les propriétés à 2D. La méthode d'exfoliation mécanique abouti sur des échantillons ultra-minces mais nécessite néanmoins une grande quantité de matériau massif. nous avons eu la chance de pouvoir en synthétiser une quantité suffisante pour toute la durée de cette thèse.

Notre choix s'est porté sur trois composés : $2H-MoTe_2$, $1T'-MoTe_2$ et T_d-WTe_2 dont les structures sont détaillées par Sankar *et al.*[50] dans la Fig.3.1. Les structures de T_d-MoTe_2 et T_d-WTe_2 sont équivalente hormis leurs paramètres de mailles qui sont données par Brown[8].

3.1.1 Choix des matériaux

Dans le contexte de l'étude des propriétés électroniques intrinsèques des TMDC, $MoTe_2$ et WTe_2 sont deux composés qui ont attiré notre attention pour plusieurs raisons. Ces derniers possèdent des phases différentes que la phase hexagonale $2H$ semi-conductrice stable des TMDC, $1T'$ et T_d , qui sont semi-métalliques. Il existe une transition $2H-1T'$ en température dans $MoTe_2$ autour de $900^\circ C$, atteignable aisément dans un four en laboratoire. Également, la phase stable de WTe_2 est directement T_d à température ambiante. Nous avons donc pu synthétiser $1T'-MoTe_2$, T_d-WTe_2 dans un premier temps par transport chimique de vapeur dans le but d'étudier leurs propriétés électroniques singulières.

Le choix des matériaux s'est articulé autour des propriétés topologiques de ces phases. Cependant, hormis les propriétés électroniques que nous avons déjà abordé dans l'introduction et que nous aborderons en détail dans les Chapitre 4 et 5, $MoTe_2$ et WTe_2 possèdent des caractéristiques physico-chimiques qui correspondent à nos objectifs. Ces derniers sont purement lamellaires, organisés en empilement plans X-M-X (avec $M = Mo, W$ et $X = Te$) maintenus entre eux par des forces de van der Waals. Ces derniers sont donc exfoliables en échantillons 2D pour pouvoir en étudier les propriétés électroniques. Ils sont également relativement stables à l'air libre, ce qui permet de réaliser tout le processus de fabrications d'échantillons et de mesures. Dans notre laboratoire, nous avons déjà réalisé de nombreuses études sur des matériaux similaires (*e.g.* MoS_2), comme du dopage électrostatique sur verre et de la spectroscopie Raman[57, 56, 55]. Nous aurons la possibilité de réaliser de nombreuses expériences sur $MoTe_2$ et WTe_2 grâce aux installations spécialement prévues dans l'étude de transitions de phases et de propriétés électroniques des matériaux 2D. Sb_2Te_3 quant à lui est un isolant topologique pseudo-lamellaire qui est également organisé en plans.

3.1.2 Objectifs de production

L'exfoliation mécanique consomme une quantité importante de cristaux, il fut donc nécessaire d'en produire une quantité suffisante pour l'intégralité de la durée de la thèse. La synthèse de ces différents matériaux, qui sera développée dans les sections suivantes, est un processus long et compliqué. Le défi lors du séjour en laboratoire de croissance de cristaux à IISER Pune en Inde a été de mettre en place un protocole expérimental pour pouvoir produire des monocristaux de qualité. L'exfoliation mécanique nécessite également une taille de cristaux macroscopique de quelques millimètres minimum. Dans cette optique il a fallu produire plusieurs grammes de monocristaux pour chaque matériau, ce que nous sommes parvenus à faire. Il faut appuyer le fait que la synthèse de monocristaux est un domaine à part entière, qui requiert bon nombre de connaissances en chimie des matériaux, cette production n'aurait pas été possible sans l'apport du Dr. Luminita Harnagea avec qui nous avons pu mettre en place tout ce projet. Les synthèses des monocristaux de $2H-MoTe_2$, $1T'-MoTe_2$, T_d-WTe_2 et Sb_2Te_3 sont présentées en détail par leurs résultats et les caractérisations des cristaux obtenus.

Les synthèses de ces cristaux ont été permis par des financements indiens dans le cadre d'un échange ERASMUS+ : DST, India, under Grant No. SR/WOS-A/PM-33/2018 (G) and DST/WOS-A/PM-83/2021 (G).

3.2 Synthèses

La chimie de synthèse de matériaux est très riche et diverse lorsqu'il s'agit des composés inorganiques cristallisés, et donc toute la science qui touche aux métaux. Pour synthétiser un cristal, il est nécessaire d'exposer les éléments chimiques qui le composent dans des quantités stœchiométriques à un environnement dans lequel sa structure cristalline est stable énergétiquement. Nous devons ici faire intervenir la question de l'énergie interne ou de l'enthalpie d'un système. Cette dernière, délimite la stabilité d'une structure cristalline par rapport à l'énergie apportée : un cristal à une énergie donnée sera stable, soit avec une cinétique de décomposition nulle. Il y a néanmoins plusieurs paramètres à prendre en compte, l'énergie nécessaire à la formation d'un composé n'est pas forcément nécessaire à sa stabilité. Par exemple, le diamant naturel est formé à haute pression dans le manteau terrestre, mais il ne se décompose pas en graphite lorsqu'il est exposé aux conditions ambiantes de température et de pression. Sa cinétique de réaction vers le graphite est infiniment lente, car sa structure est contrainte dans ce que l'on nomme un puits énergétique. En effet, il existe une barrière à franchir, qui correspond à une quantité de pression appliquée sur un groupe d'atomes de carbone pour laquelle on observe la transition du graphite (phase hexagonale stable à pression ambiante) en diamant (phase cubique faces centrées stable à haute pression). Cependant le système rentre dans un niveau énergétiquement plus stabilisé qu'à la transition, et une nouvelle barrière énergétique se forme pour effectuer la transition dans le sens inverse. On parle alors de phase métastable (il est calculé que le diamant se décompose en réalité en graphite, mais que cela prend plusieurs milliards d'années).

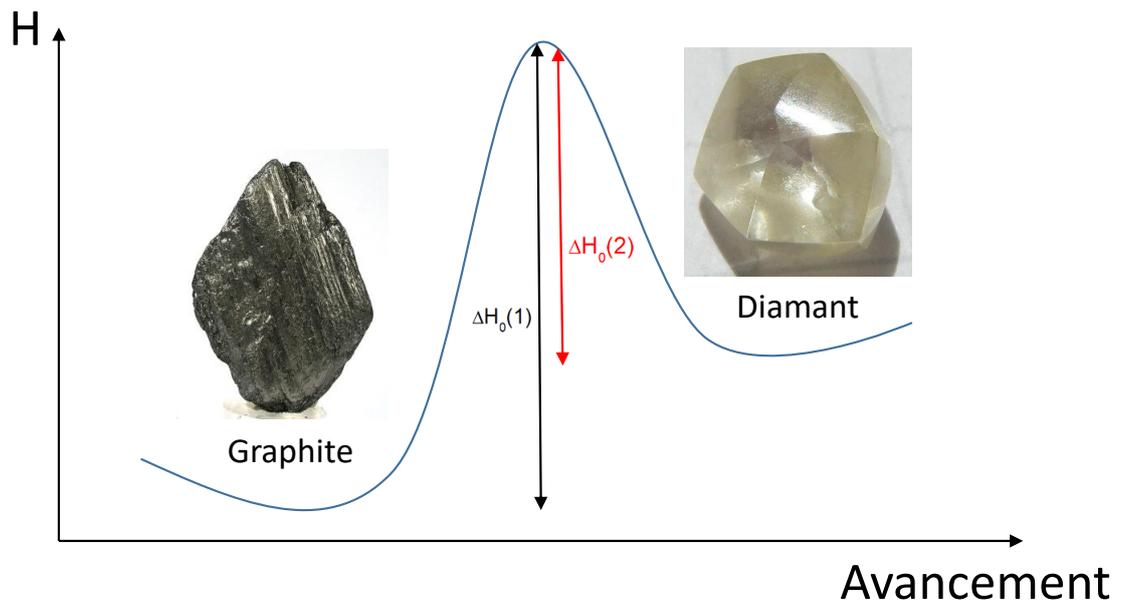


FIGURE 3.2 – Diagramme énergétique schématisé de la transition 2H-CFC du Carbone (graphite-diamant)

Ce que Louis Victor Auguste Verneuil avait compris lorsqu'il a synthétisé un rubis pour la première fois, était que la synthèse d'un cristal nécessite une phase de transition. Il a réussi à créer un monocristal d'alumine (Al_2O_3) en faisant fondre une poudre polycristalline et en la laissant couler lentement sur une plaque de métal froid. La température d'une flamme a donc apporté l'énergie nécessaire au composé pour créer une phase homogène, grâce à un refroidissement rapide par contact avec une surface froide, les atomes vont créer des points de nucléations sur lesquels la croissance sera favorisée. La phase est donc figée dans la structure cristalline d'un rubis monocristallin. L'intermédiaire liquide est très commun dans la synthèse de cristaux, le procédé Verneuil a vu le jour grâce aux rubis mais on peut également citer la méthode Czochralski, très utilisée dans l'industrie du Silicium, elle permet la croissance de grands monocristaux cylindriques de Si d'une très grande

qualité. En résumé, ce procédé consiste en la croissance d'un monocristal à partir d'une tige de tungstène sur laquelle se forme un seul et unique point de nucléation. La tige est plongée dans du Silicium liquide, et se retire très lentement, entraînant avec elle du liquide par viscosité, qui cristallise au passage d'une zone refroidie. La tige tourne sur elle-même créant ainsi une forme cylindrique homogène pour un monocristal de plusieurs centimètres de diamètre. Ces deux procédés sont les plus célèbres mais nous pouvons également citer la croissance par flux ou encore les fours à focalisation de lumière sur une zone flottante[49] (qui se rapproche de la méthode Bridgman), qui sont des méthodes de synthèses très utilisées dans les laboratoires de recherche.

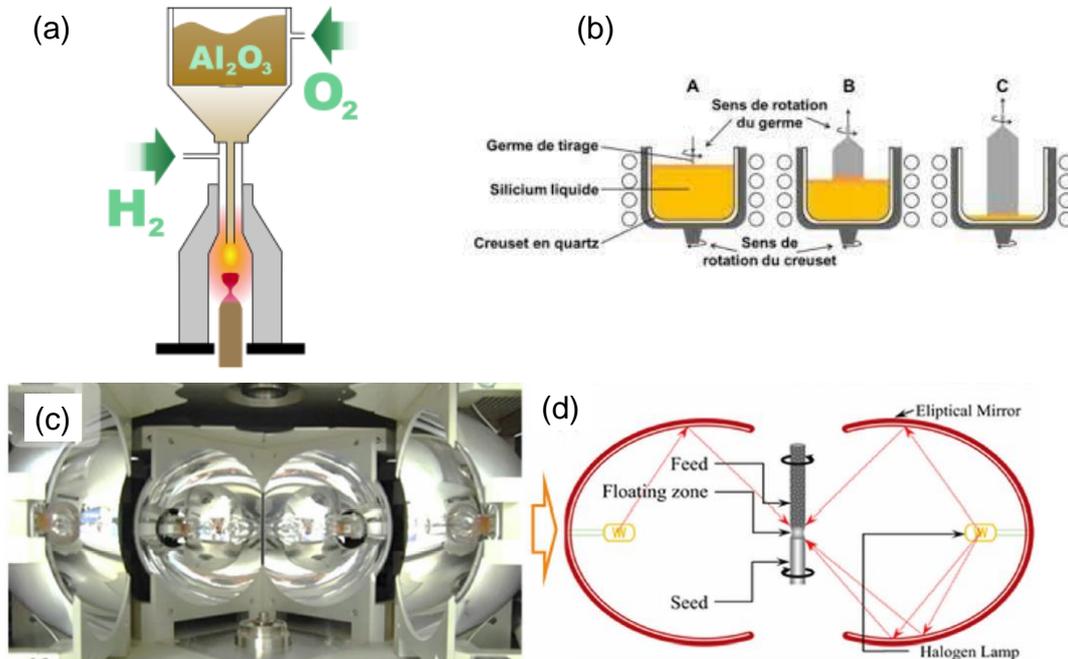


FIGURE 3.3 – (a) Schématisation du procédé Verneuil développé pour l'industrie, fonte de Al_2O_3 par chalumeau O_2/H_2 (b) Schématisation du procédé Czochralski pour la synthèse de cristaux de Silicium (c) et (d) Pistawala *et al.*[49] photo et schéma d'un four à lumière concentré sur une zone flottante pour synthèse de monocristaux d'une grande qualité

Les synthèses de monocristaux sont divisées en quatre grandes catégories. En réalité nous en avons déjà citées deux d'entre elles, la synthèse en phase solide pour le diamant (synthétisé par pression dans le manteau terrestre, et par série d'explosions sur du graphite dans l'industrie), et la synthèse avec une phase de transition liquide (Verneuil, Czochralski, etc...). La considération de l'enthalpie d'un système reste la même quelque soit la méthode. Les deux autres catégories sont la synthèse par chimie douce, qui correspond à une cristallisation en solution à des températures peu élevées ($<500^\circ\text{C}$). Nous pouvons par exemple évoquer le procédé sol-gel, qui consiste en la gélification d'une solution de précurseurs moléculaires, formant ainsi un réseau tridimensionnel de liaisons de van der Waals. Une cuisson légère de ce gel permet d'obtenir des nano-cristallites homogènes, qui s'apparentent à une poudre, il est également possible de le "spin-coat" sur une surface pour en faire des feuillets cristallisés. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse d'oxydes comme ZnO, un pigment blanc. La dernière catégorie est la synthèse chimique par phase de transition vapeur, que l'on appelle le transport chimique par phase vapeur ou CVT (chemical vapour transport).

Dans le Chapitre 2 nous avons présenté la définition de Peer Schmidt *et al.*[48] du transport chimique en phase vapeur (CVT). La CVT reprend le principe de l'enthalpie d'un système, mais en apportant de l'énergie grâce à une association astucieuse. Elle permet une croissance en jouant autour d'un équilibre de réaction entre une poudre de réactifs et un point (ou plusieurs) de nucléation par une vaporisation et un mouvement de convection. Les réactifs sont vaporisés par la présence d'un *agent de transport*, qui peut être un élément tierce ou un réactif en excès. Dans le cas d'une

synthèse de cristaux métalliques (au sens chimique), l'agent de transport utilisé est principalement un halogène, qui permet la sublimation d'un métal de transition, grâce à sa réactivité, selon l'Eq.2.1. Dans le cas de composés contenant des éléments avec une température d'ébullition basse comme le Sélénium ($T_{eb} = 685^{\circ}\text{C}$) ou le Soufre ($T_{eb} = 445^{\circ}\text{C}$), il est également possible d'en introduire en excès dans la réaction pour agir comme agent de transport.

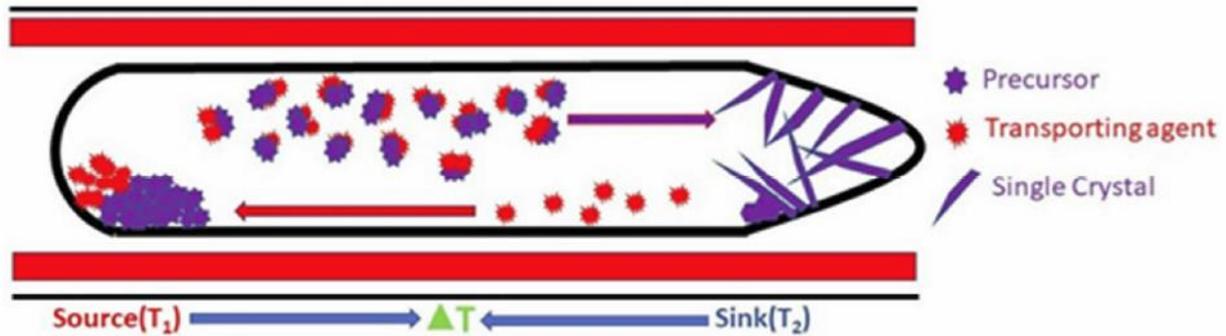


FIGURE 3.4 – Pistawala *et al.*[49] Schématisation d'une ampoule pendant une synthèse par CVT

Les réactifs sont placés dans une ampoule de quartz en quantités stœchiométriques, en présence d'un agent de transport comme nous pouvons le voir sur la Fig.3.4. La température va favoriser la réaction de l'Eq.2.1 dans le sens direct, augmentant ainsi la réactivité de l'agent de transport avec les réactifs. La température de la source (T_1), soit la zone la plus chaude, est délibérément choisie supérieure à la température nécessaire à la croissance du cristal (la phase du cristal voulu). La température (T_2) du puits (sink), est elle en dessous la température T_1 , créant une zone "froide" de cristallisation, ainsi qu'un gradient de température dans l'ampoule. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 2, la création d'un gradient de température grâce à un four à deux zones induit une convection des réactifs sublimés, permettant le *transport* des réactifs vers la zone de nucléation. Le refroidissement force la cristallisation du mélange créé dans la *vapeur*, dans la phase stable à la température imposée. Cette méthode, comme la synthèse par intermédiaire liquide, permet la synthèse de monocristaux macroscopiques d'une grande qualité, et un contrôle par la température et la stœchiométrie sur la phase cristalline souhaitée. L'avantage de la CVT est la croissance à des températures relativement élevées ($500\text{-}1500^{\circ}\text{C}$), tout en faisant intervenir des métaux avec des températures de fusion très élevées ($>2500^{\circ}\text{C}$) grâce à leur sublimation assistée par agent de transport.

3.2.1 Sb_2Te_3

Les monocristaux de Sb_2Te_3 ont été synthétisés dans un creuset par intermédiaire liquide. Sb_2Te_3 est un peu différent des deux autres matériaux produits car il n'est pas à proprement parler lamellaire. En effet c'est un composé 3D qui est cependant organisé en plans. Sb_2Te_3 cristallise en phase rhomboédrique selon les paramètres de maille $a = b = 4,25 \text{ \AA}$ et $c = 3,03 \text{ \AA}$ [59]. L'avantage de Sb_2Te_3 est la température de fusion relativement basse des deux composants, permettant une phase liquide homogène et une synthèse par phase liquide. Nous avons donc pu réaliser la croissance de Sb_2Te_3 en grande quantité, ce que permet le procédé par flux dans un creuset, grâce au diagramme de phase réalisé par Gosh[59] présenté en Fig.3.5

Sb et Te ont été placés en quantités stœchiométriques dans un creuset d'alumine (Al_2O_3) piégé dans une ampoule de quartz sous atmosphère d'argon. La pesée des éléments, le mélange et le chargement dans le creuset ont été effectués en boîte à gants avec un niveau de dioxygène et d'humidité inférieur à 0,1ppm sous atmosphère d'argon, l'ampoule a ensuite été scellée au chalumeau au mélange oxygène/propane. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.3.5 le composé se forme autour de 618°C avec 40% de Sb et 60% de Te. Les points de fusion de l'antimoine et du tellure

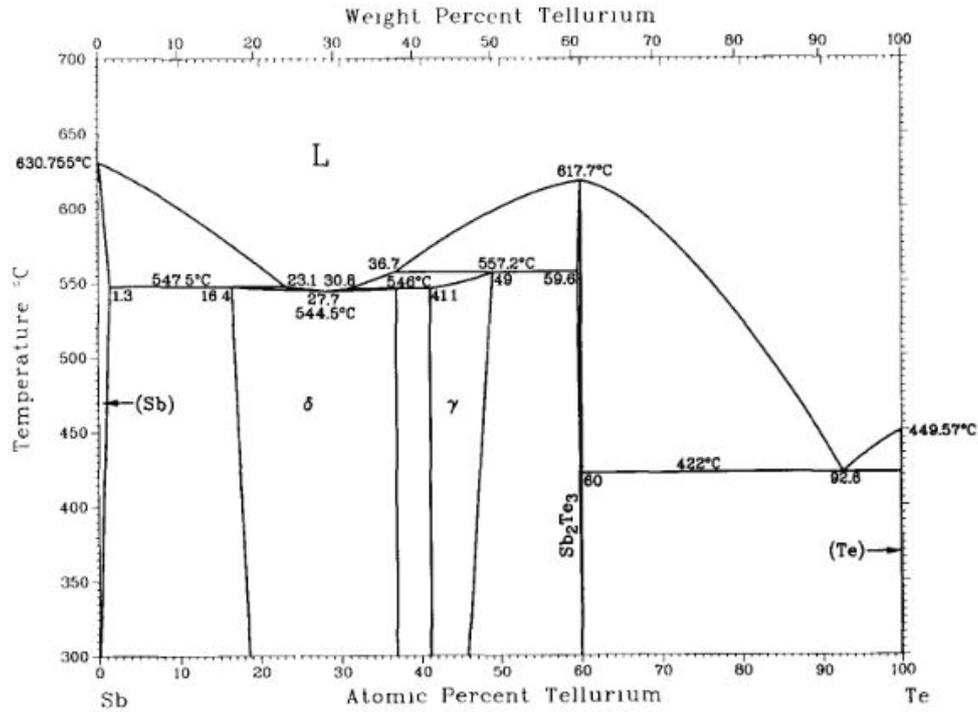


FIGURE 3.5 – Diagramme binaire phases Sb - Te Gosh[59]

sont respectivement de 630°C et de 449°C. Le dispositif a été placé dans un four à 700°C pendant cinq jours, puis refroidit lentement pendant 12h.



FIGURE 3.6 – Cristaux de Sb₂Te₃

3.2.2 WTe₂

Les dichalcogénures de métaux de transition représentent un plus grand défi de synthèse. En effet cette famille présente des phases bien plus compliqués dû à de nombreux polytypes ou phases métastables. Pour WTe₂, notre objectif est d'étudier les propriétés électroniques de sa phase or-

thorhombique T_d , par chance c'est sa phase stable à température ambiante. Pour WTe_2 comme pour $MoTe_2$, le tungstène et le molybdène purs ont un point de fusion bien supérieur à celui de l'antimoine, à savoir 3422°C et 2623°C respectivement. Il est donc impossible dans des conditions de fours de chimie classique, de les faire fondre dans un creuset pour un alliage, comme pour Sb_2Te_3 (à noter que la céramique utilisée est d'ailleurs déconseillée au delà de 1800°C , cette option n'est donc même pas à considérer). Dans le cas de W ou Mo, ces composés ont une grande réactivité avec Te, il est donc nécessaire de les mettre en conditions et d'apporter une énergie suffisante pour provoquer cette réaction. Elle est possible de deux manières différentes, par flux en phase solide ou liquide et par un intermédiaire gazeux. Nous verrons que ces deux méthodes ont été utilisées durant cette synthèse et nous allons détailler leur déroulement.

Une première tentative a donc été réalisée par transport chimique en phase vapeur à partir de poudre de tungstène W (Sigma - Aldrich, powder, 99.9% trace metals basis) et de poudre de tellure Te (Alfa Aesar, ingot, 99.99 % trace metals basis). Les poudres ont été placées dans une ampoule de quartz sous atmosphère d'argon en présence de poudre de I_2 comme agent de transport (en quantité de poudre pour ne pas dépasser $4 - 6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans l'ampoule). L'ampoule a été placée dans un four à deux zones de chaleur sous un gradient de température de 100°C entre 750°C et 850°C pour le puits et la source respectivement. Le résultat révélait une réaction incomplète et la présence de poudre au niveau de la zone de nucléation. La synthèse est donc trop peu favorable à partir des poudres pures, le transport a eu lieu mais il y a une réaction incomplète entre W et Te avant ou pendant la nucléation.



FIGURE 3.7 – Ampoule et Cristaux de WTe_2

Nous avons donc abordé le problème avec une seconde approche, l'idée était de partir de poudre polycristalline de WTe_2 pour favoriser la croissance avec des points de nucléations cristallisés. Nous avons réalisé un mélange stœchiométrique de W et de Te à partir de poudres pures dans le but de créer un mélange. Ce mélange a été ensuite introduit dans un creuset en alumine dans une ampoule de quartz scellée sous atmosphère d'argon et placée dans un four classique à 750°C pour 96 heures. Cela a permis de provoquer une réaction en phase solide grâce à une augmentation lente de la température du réacteur. Arrivé autour de 450°C , les réactifs ne sont plus sous forme de poudre pure mais d'un intermédiaire $W + 2Te$, ce qui empêche ainsi la fusion du Tellure. La température atteinte de 750°C permet une réaction complète pour obtenir un composé WTe_2 polycristallin grâce à cette étape solide. Une autre méthode, moins documentée et moins précise consiste à réaliser cette synthèse par flux avec un excès de Te pour dissoudre le Tungstène et pouvoir obtenir, avec un temps de réaction et de refroidissement plus longs, des monocristaux. Nous avons cependant décidé d'utiliser la méthode de CVT bien plus documentée, et fiable dans le domaine de la production de monocristaux. L'intérêt des précurseurs polycristallins est de favoriser la formation de points de nucléation lors du transport de vapeur. Nous avons moulu les cristaux en une poudre fine pour le transport

chimique de vapeur. Nous avons placé une ampoule de quartz scellée contenant 3 g de poudre et 250 mg de I_2 comme agent de transport dans un four à deux zones chauffées respectivement à 750°C et 850°C . Le four a été placé sous chauffage pendant 24h pour atteindre ces températures respectives. La réaction s'est ensuite déroulée pendant 10 jours et s'en est suivi un refroidissement lent de 24h. Un temps plus long favorise la formation et l'organisation du cristal, aussi il aurait été possible de laisser cette réaction sur plusieurs mois et peut-être observer une différence significative entre les monocristaux obtenus. Les conditions d'une thèse ne laissant pas la possibilité de miser sur ce facteur, nous avons décidé de réduire chaque réaction au "minimum" estimé pour obtenir des monocristaux de grande qualité.

3.2.3 Le cas particulier de MoTe_2

MoTe_2 étant également un dichalcogénure de métal de transition, sa synthèse est elle aussi particulière et requiert des méthodes similaires à la synthèse de WTe_2 . Contrairement à ce dernier, MoTe_2 cristallise en phase hexagonale (2H) à température ambiante et il existe une transition 2H- $1T'$ en température autour de 900° . La phase 2H stable à température ambiante est semi-conductrice avec une bande interdite indirecte d'une valeur de 1 eV tandis que la phase $1T'$, stable à haute température est semi-métallique. C'est cette dernière qui nous intéresse dans un premier temps car elle présente les propriétés topologiques que nous souhaitons étudier. Pour une formation efficace de la phase $1T'$ nous avons également choisi l'approche du transport chimique de vapeur. La synthèse de $1T'$ - MoTe_2 doit donc être réalisée au dessus de la température de transition 2H- $1T'$.

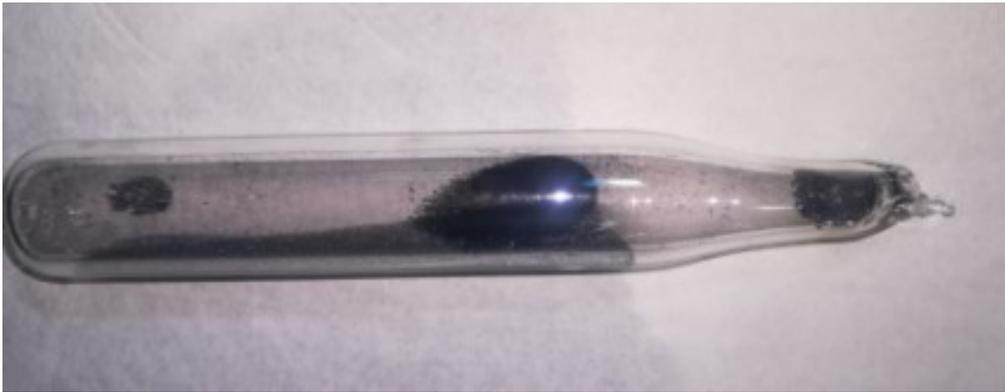


FIGURE 3.8 – Ampoule et Cristaux de $1T'$ - MoTe_2

Les résultats de WTe_2 à partir de poudres pures étant peu concluants nous avons directement procédé à la synthèse à partir de poudres polycristallines. De la même manière que pour WTe_2 , le matériau polycristallin a été obtenu par phase solide stœchiométrique dans un creuset d'alumine pendant 96 heures. Une première synthèse a été réalisée par transport de vapeur chimique entre 900°C et 1000°C . Contrairement à WTe_2 cette fois-ci, la phase qui nous intéresse est celle stable à haute température, nous ne pouvons donc pas faire de refroidissement lent sous peine d'induire la transition de $1T'$ vers 2H. Nous avons donc réalisé une trempe dans de l'eau à 0°C pour figer la phase $1T'$. Cette trempe a consisté à plonger l'ampoule de quartz dans l'eau directement à la sortie du four pour arrêter brusquement la réaction. Cette étape a dû être réalisée à la main. Cette première synthèse a résulté en une réaction incomplète de $1T'$ - MoTe_2 et des cristaux de très petite taille, nous avons donc réalisé une seconde synthèse. Cette dernière a été réalisée entre 1000°C et 1100°C suivie d'une trempe qui cette fois-ci a résulté sur des monocristaux pur de $1T'$ - MoTe_2 d'une taille suffisante pour l'exfoliation. L'augmentation de la température a permis la stabilisation de la réaction et favorisé la croissance. La trace de la trempe est d'ailleurs visible directement sur l'ampoule, qui laisse supposer un arrêt brutal de la synthèse.

Dans un second temps au cours de cette thèse nous avons eu besoin de réaliser des expériences sur

la phase 2H-MoTe₂. La synthèse a donc été reproduite cette fois-ci entre 800°C et 900° sans trempe avec un refroidissement lent pour stabiliser la phase 2H. Cette fois ci la synthèse par transport chimique en phase vapeur avec I₂ comme agent de transport n'a pas été concluante. La synthèse a donc été réalisée avec TeBr₄ comme agent de transport comme présenté dans la littérature[50].

3.3 Caractérisation de Monocristaux

La pureté chimique et la qualité de cristallisation de 1T'-MoTe₂, 2H-MoTe₂ et T_d-WTe₂ ont été vérifiées par diffraction des rayons X (diffractomètre Bruker D8, radiation Cu K α), diffusion Raman et par spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X à l'aide d'un microscope électronique à balayage (ZEISS GeminiSEM 500).

3.3.1 T_d-WTe₂

T_d-WTe₂ cristallise dans le réseau de Bravais orthorhombique de groupe d'espace Pnm2₁ (N°31). Ses paramètres de maille à température et pression ambiantes sont a=6,303 Å, b=3,488 Å et c=14,069 Å[8]. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.3.9(a) les cristaux de WTe₂ obtenus se clivent parallèlement aux plans [ab] et on observe uniquement les pics de diffraction (00l).

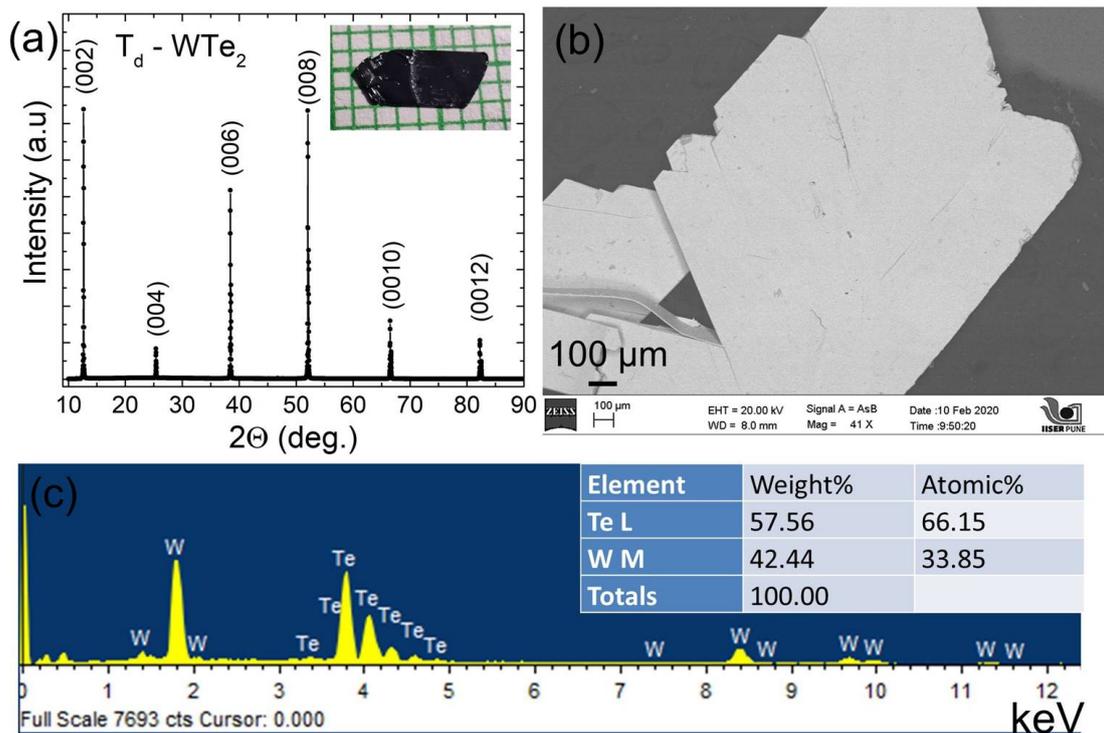
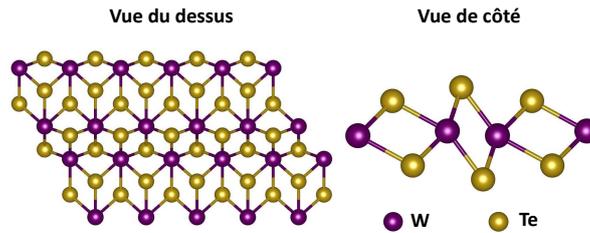
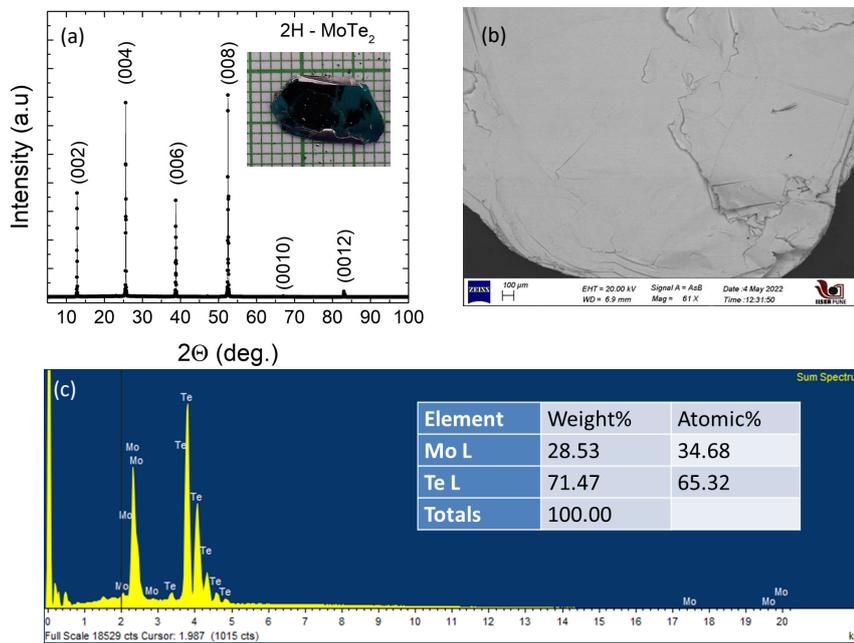


FIGURE 3.9 – Caractérisation de T_d-WTe₂. (a) Diffraction des rayons X sur poudre et photo de cristal. (b) Image au microscope électronique détecteur AsB. (c) Spectroscopie à dispersion des rayons X (EDX) et stœchiométrie.

On peut confirmer visuellement la synthèse d'un matériau lamellaire grâce à l'image en Fig.3.9(b) réalisée au microscope électronique à balayage à effet de champ sur un cristal. La Fig.3.9(c) montre l'analyse spectroscopique à dispersion des rayons X sur ce même cristal. On peut y constater la présence de Tungstène et de Tellure et aucune trace de pollution d'Iode ou d'Oxygène. On constate également le respect de la stœchiométrie à 0.5% près en pourcentage atomique : Te 66,15%, W 33.85%.

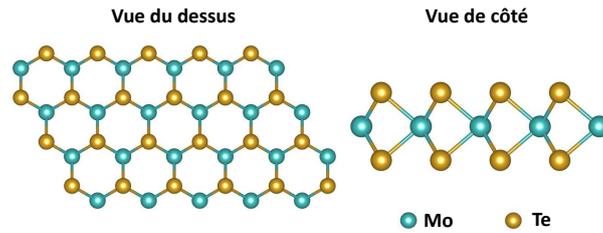
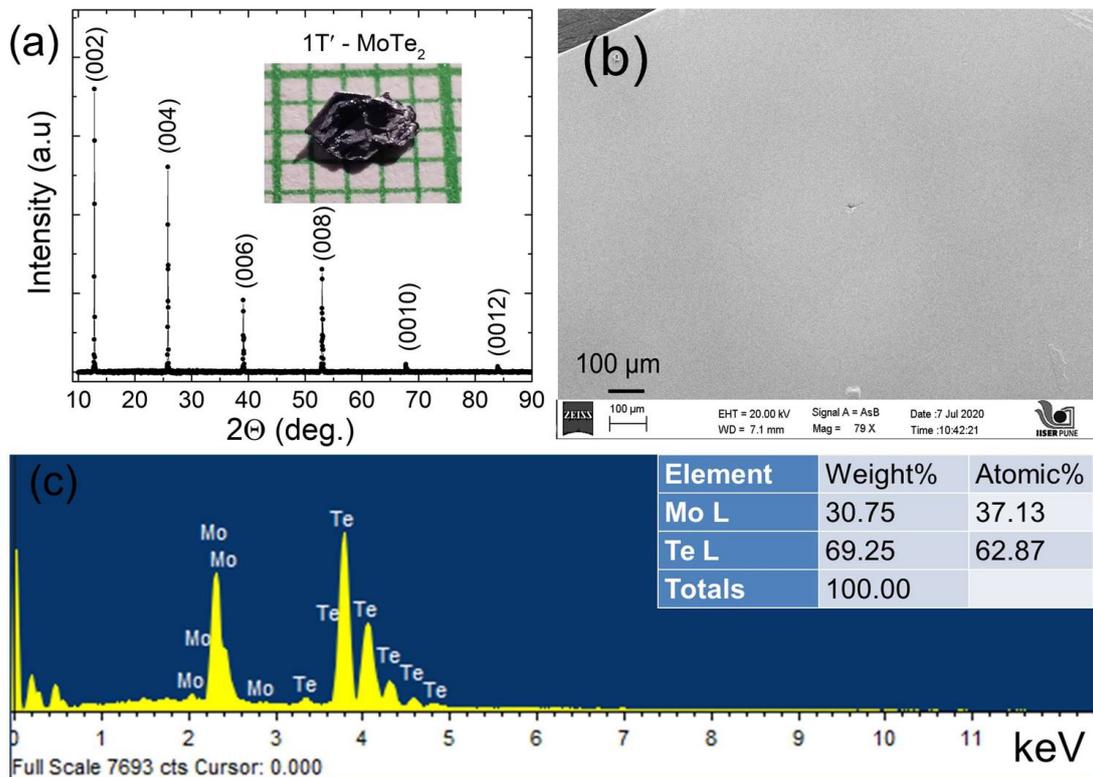
FIGURE 3.10 – Système cristallin orthorhombique de T_d - WTe_2

3.3.2 2H-MoTe₂

FIGURE 3.11 – Caractérisation de 2H-MoTe₂. (a) Diffraction des rayons X sur poudre et photo de cristal. (b) Image au microscope électronique détecteur AsB vue du dessus, InLens pour coupe de profil. (c) Spectroscopie à dispersion des rayons X (EDX) et stœchiométrie.

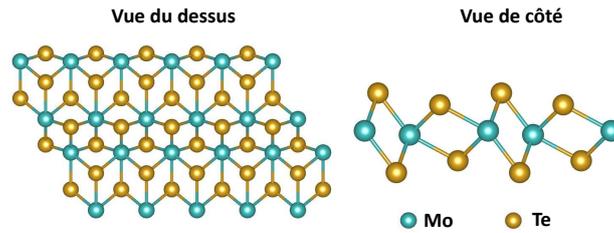
2H-MoTe₂ cristallise dans le réseau de Bravais hexagonal de groupe d'espace $P6_3/mmc$ comme une grande partie des matériaux 2D (graphène, hBN) et particulièrement des dichalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WS₂). Comme nous allons le voir, certains de ces composés, notamment MoTe₂, possèdent une phase différente à haute température. Les paramètres de maille de 2H-MoTe₂ à pression et température ambiantes sont $a = b = 3,519 \text{ \AA}$ et $c = 13,964 \text{ \AA}$. Comme pour la Fig.3.9(a) nous pouvons remarquer sur la Fig.3.11(a) la présence des pics (00l) uniquement, trace d'un clivage [ab]. Les cristaux de 2H-MoTe₂ obtenus sont cependant bien plus larges et épais comme on peut le voir sur la photo dans l'encart de la Fig.3.11. Nous observons à nouveau très bien le caractère lamellaire de 2H-MoTe₂ à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ sur la Fig.3.11(b) vue de haut au détecteur AsB et également en coupe de profil au détecteur InLens.

La coupe de profil montre très bien l'empilement de couches présent dans le cristal. La Fig.3.11(c) présente la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie où l'on peut à nouveau constater l'absence de pollution, cependant la stœchiométrie n'est pas complètement respectée. Pour Mo 34,68% et Te 65,32% en pourcentage atomique, on a une erreur liée à un surplus de Mo de 1 à 2% ce qui induit une déviation de composition chimique de 0,03 et 0,06 soit $Mo_{1,03 \pm 0,02}Te_{1,94 \pm 0,02}$.

FIGURE 3.12 – Système cristallin 2H-MoTe₂3.3.3 1T'-MoTe₂FIGURE 3.13 – Caractérisation de 1T'-MoTe₂. (a) Diffraction des rayons X sur poudre et photo de cristal. (b) Image au microscope électronique détecteur AsB. (c) Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et stœchiométrie.

1T' est la phase cristalline stable à haute température de MoTe₂ mais est métastable à température ambiante en étant figée énergétiquement grâce à une trempe. Là où 2H-MoTe₂ est un semi-conducteur, 1T'-MoTe₂ est lui un semi-métal qui cristallise dans le réseau de Bravais monoclinique de groupe d'espace P2₁/m[8, 50]. Ses paramètres de maille cristalline à température et pression ambiantes sont a=6,303 Å, b=3,462 Å, c=14,069 Å et β = 93,9°. La phase 1T' est liée à une légère distorsion de l'octaèdre de coordination MoTe₆.

Comme on peut le voir sur la Fig.3.13(a) les cristaux réalisés sont eux aussi lamellaires mais de petite taille. En effet, ce qui pouvait se voir sur la photo de l'ampoule à la sortie du four, est que la trempe brutale n'a probablement pas permis une bonne formation de cristaux conséquents malgré la réaction complétée. Cependant les petits cristaux obtenus restent d'une très bonne qualité comme on peut le voir sur la surface Fig.3.13(b) au microscope électronique. Néanmoins nous remarquons un léger écart à la stœchiométrie avec un excès de Molybdène de 3-4% malgré un composé purement

FIGURE 3.14 – Système cristallin $1T'$ -MoTe₂

Mo-Te.

3.3.4 Diffusion Raman

La diffusion Raman est fondamentale dans l'étude et la caractérisation des matériaux comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 2. La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle non destructive qui apporte une information sur les modes de vibrations caractéristiques d'un échantillon et ainsi la phase cristalline d'un composé. L'interprétation d'un spectre Raman est essentielle à la suite de la synthèse, ce dernier apporte des informations qui, couplées à la DRX et à l'EDX, nous permettent d'affirmer la bonne cristallisation du composé souhaité. Une comparaison avec les spectres Raman présents dans la littérature ainsi que des différents modes de vibrations calculés à partir du nombre d'atomes par maille est nécessaire pour s'assurer de la présence des modes de vibration correspondants. Tous les spectres ont été acquis avec une excitation de 638 nm et à température ambiante. Chacun des composés révèle une anisotropie en diffusion Raman, ces spectres ont été réalisés avec une polarisation parallèle.

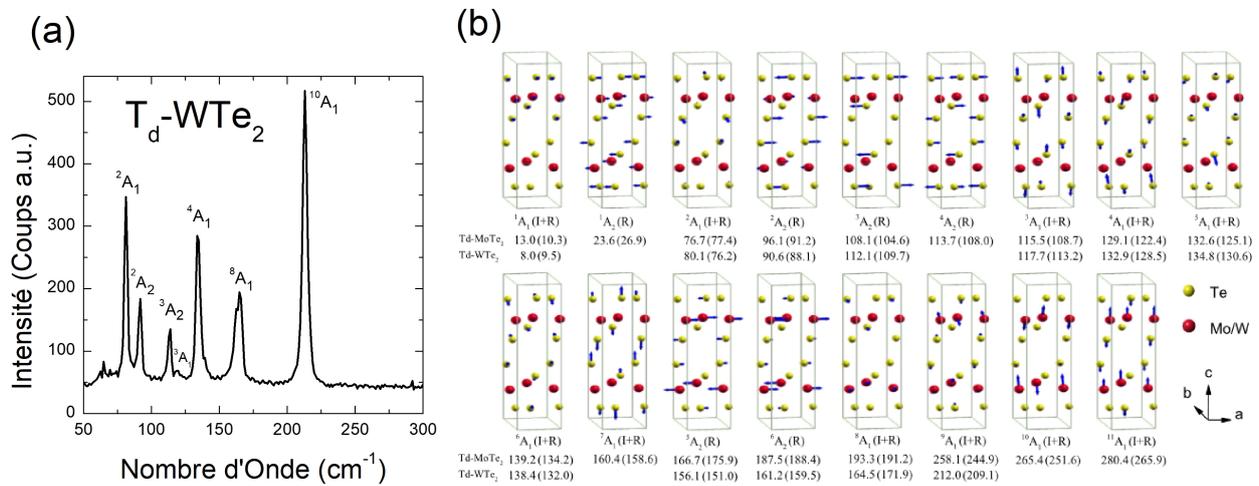


FIGURE 3.15 – (a) Diffusion Raman d'un cristal massif de T_d -WTe₂ entre 50 et 300 cm^{-1} . (b) Ma *et al.*[60] Déplacements atomiques et vibrations dans T_d -WTe₂

La Fig.3.15(a) montre le spectre Raman d'un cristal de T_d -WTe₂ entre 50 et 300 cm^{-1} . Nous observons sept modes de vibrations principaux actifs en Raman, cinq de symétrie A_1 (² A_1 , ³ A_1 , ⁴ A_1 , ⁸ A_1 , ¹⁰ A_1) et deux de symétrie A_2 (² A_2 , ³ A_2). Ces derniers sont à 81 cm^{-1} , 92 cm^{-1} , 114 cm^{-1} , 120 cm^{-1} , 134 cm^{-1} , 165 cm^{-1} et 213 cm^{-1} respectivement. Sur la Fig.3.15(b) nous pouvons observer les déplacements atomiques responsables des modes de vibration de T_d -WTe₂ calculés par Ma *et al.*[60].

La Fig.3.16(a) présente le spectre Raman d'un cristal de 2H-MoTe₂ entre 150 et 300 cm^{-1} . Nous observons trois modes de vibration principaux de symétrie E_{2g}^1 , A_{1g} et B_{2g}^1 à 172 cm^{-1} , 231 cm^{-1} et 286 cm^{-1} respectivement. Sur la Fig.3.16(b) nous pouvons voir les déplacements correspondants

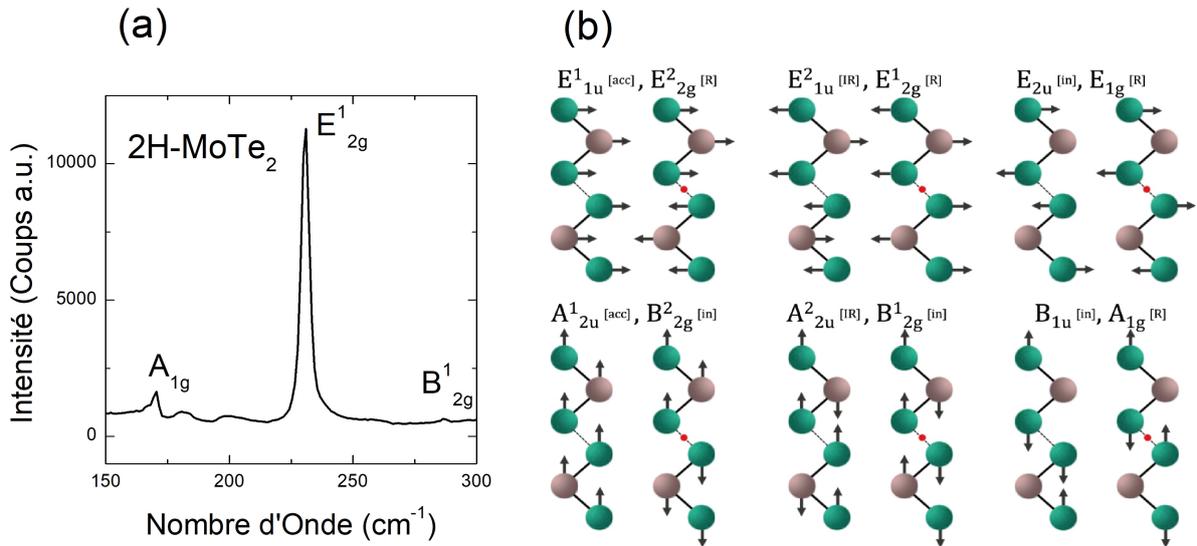


FIGURE 3.16 – (a) Diffusion Raman d'un cristal massif de 2H-MoTe₂ entre 150 et 300 cm⁻¹. (b) Déplacements atomiques et vibrations dans 2H-MoTe₂ massif[61]

mais également les modes calculés théoriquement que nous n'observons pas dans nos conditions présentés par Grzeszczyk *et al.*[61].

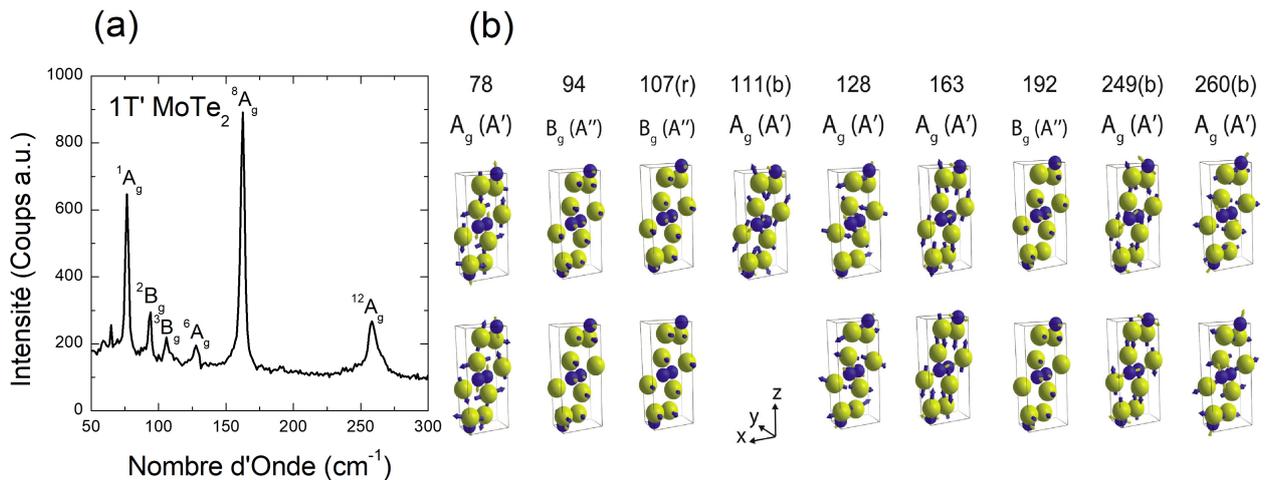


FIGURE 3.17 – (a) Diffusion Raman d'un cristal massif de 1T'-MoTe₂ entre 150 et 300 cm⁻¹. (b) Déplacements atomiques et vibrations dans 1T'-MoTe₂ massif[62]

La Fig.3.17(a) montre le spectre Raman de 1T'-MoTe₂ avec ses six modes principaux actifs en Raman. Quatre de symétrie A_g (1A_g , 6A_g , 8A_g et $^{12}A_g$) et deux de symétrie B_g (2B_g , 3B_g). Nous pouvons observer les déplacement atomiques correspondant dans la Fig.3.17(b) calculés par Beams *et al.*[62].

3.4 Conclusions de Synthèses

Les caractérisations de cristaux par DRX, MEB-EDX et spectroscopie Raman nous prouvent que nous avons synthétisé avec succès les composés que nous souhaitions. L'étude et la caractérisation de Sb₂Te₃ ont été mises de côté au profit des autres composés à cause de la difficulté à exfolier ce composé, dues à une forte cohésion des plans, même en utilisant le collage anodique avec des paramètres poussés à l'extrême. Les cristaux de 1T'-MoTe₂ et T_d-WTe₂ ont pu être synthétisés par transport chimique en phase vapeur par un un réactif polycristallin obtenu par fonte par arc

électrique et dissolution de Mo (resp. W) dans Te dans un creuset. Les caractérisations ont prouvé le succès de la synthèse de la phase $1T'$ - MoTe_2 métastable à température ambiante, obtenue grâce à une trempe pour stopper la réaction. $2H$ - MoTe_2 a également été synthétisé par transport chimique en phase vapeur en utilisant un agent de transport différent que pour les autres composés, TeBr_4 .

On remarque un écart à la stœchiométrie dans ces composés suite à leur synthèse. L'écart de $<0,5\%$ dans T_d - WTe_2 peut être difficilement pointé comme résultant de réelles lacunes de Tellure dans la structure cristalline de part sa valeur très faible et acceptable expérimentalement. Elle peut résulter d'une incertitude lors de la pesée, du transfert des poudres ou encore de l'impact du faisceau électronique du Microscope Électronique à Balayage utilisé pour les mesure EDX qui a un effet relativement inconnu sur la structure étudiée. Les écarts observés dans $2H$ - MoTe_2 et $1T'$ - MoTe_2 sont quant à eux plus significatifs, de 1 à 2 % et 3 à 4 % respectivement. Ces derniers représentent des lacunes en Tellure dans les deux cas, et c'est une tendance que l'on observe pour MoTe_2 [63]. Certaines prédictions présentent les lacunes de Te comme responsables de la stabilisation de $1T'$ - MoTe_2 pour une valeur $>2\%$ [64]. Une explication à cet écart à la stœchiométrie est donnée par la faible différence d'électronégativité entre Mo et Te (0,3 eV) qui résulterait sur des courtes liaisons Mo-Te et ainsi favoriserait la création de lacunes[65]. Nos résultats ne nous permettent pas de conclure sur la raison de cet écart, ni de son origine ou de l'impact sur les propriétés de nos cristaux, seulement que nous observons un écart qui suit la tendance présentée dans la littérature. Comme nous l'avons vu, les déplacement des modes Raman de nos cristaux sont cohérents avec la littérature, ce qui nous laisse supposer de la grande qualité de ces derniers. Ce que nous présenterons dans les chapitres suivants sera néanmoins impacté par ces lacunes de Te, et par son caractère mobile. Cela peut amener à une idée de conclusion sur la stabilité relative de ces composés en règle générale, soit de leur difficulté à êtres synthétisés, puis manipulés.

Les trois composés synthétisés pourront êtres exfoliés et caractérisés en couches fines. Nous proposerons des études de transitions de phases $1T'$ - T_d et $2H$ - $1T'$ dans MoTe_2 induites par température et dopage électrostatique qui seront présentées dans le Chapitre 4. Également, nous présenterons une étude de magnéto-transport dans T_d - WTe_2 en couche fine, qui présente une Énorme Magnéto-résistance (EMR) en cristal massif, dans le Chapitre 5.

Chapitre 4

Transitions de Phase dans $1T'$ - MoTe_2 , $2H$ - MoTe_2 et T_d - WTe_2

Dans ce chapitre nous présenterons l'étude des transitions de phases $1T'$ - T_d en température, $2H$ - $1T'$ et sa réversibilité induites par dopage électrostatique dans MoTe_2 , ainsi que le comportement de T_d - WTe_2 soumis à un dopage électrostatique fort. La méthode de dopage électrostatique utilisée pour réaliser ces expériences est détaillée dans le Chapitre 2 à la section 2.23. Cette méthode de dopage par charge d'espace est permise grâce aux substrats de verre sur lesquels sont maintenus nos échantillons par collage anodique. La préparation des échantillons est détaillée dans le Chapitre 2 section 2.3, les synthèses et caractérisations des cristaux de $2H$ - MoTe_2 , $1T'$ - MoTe_2 et T_d - WTe_2 sont présentées dans le Chapitre 3.

4.1 Les polytypes dans les dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) forment une famille de matériaux lamellaires qui possèdent de multiples phases stables et métastables à température ambiante [8, 50, 66]. Pour une majorité d'entre eux, la phase théoriquement stable, soit la plus faible énergétiquement, est la structure hexagonale $2H$ (MoS_2 , MoTe_2 , WS_2 etc... [50, 14, 67]) à température ambiante. Ces composés sont semi-conducteurs à gap indirect (MoTe_2 1,1 eV [68], MoS_2 1,29 eV, WS_2 1,35 eV [69]) dans le cristal massif et qui devient direct pour la monocouche dans le cas de MoS_2 [14] et $2H$ - MoTe_2 [16]. Cependant, un grand intérêt a émergé des phases métastables à petit gap des TMDCs pour les propriétés électroniques et topologiques que ces dernières pourraient posséder [33, 34].

4.1.1 $2H$, $1T'$ et T_d - MoTe_2

La phase stable de MoTe_2 à température et pression ambiantes est hexagonale ($2H$) et semi-conductrice. Ce composé possède également deux phases métastables, $1T'$ et T_d , respectivement monoclinique et orthorhombique, qui sont semi-métalliques. L'intérêt de ces phases à petit gap autres que la phase hexagonale réside dans leurs propriétés électroniques surprenantes. La phase T_d - MoTe_2 est non-centro symétrique et possède des propriétés topologiques. Les niveaux électroniques singuliers de cette dernière ont classé MoTe_2 comme un semi-métal de Weyl de type II [27, 28, 29, 30, 31, 32]. $1T'$ - MoTe_2 a également été observé comme supraconducteur en monocouche à plus haute température que dans le cristal massif [38, 37].

Kim *et al.* [70] se sont intéressés théoriquement à la différence entre les phases $1T'$ et T_d dans MoTe_2 et WTe_2 , et ont supposé qu'il était possible d'observer une transition en dopant électrostatiquement. En effet les deux phases étant relativement similaires avec une différence de 4° pour l'angle β , les transitions de phases seraient dictées par les forces inter-couches. La seule différence entre les deux composés MoTe_2 et WTe_2 viendrait de la composante de couplage spin-orbite qui agirait sur la séparation des bandes présentes autour du point Γ de la première zone de Brillouin,

responsables de la condition de semi-métal de T_d -WTe₂. Les auteurs stipulent donc qu'il serait possible d'observer cette transition dans MoTe₂ induite par dopage électrostatique. Il faudrait doper p pour la transition T_d - $1T'$ et n pour la transition $1T'$ - T_d , avec un fort dopage pouvant induire des densités de charges de l'ordre de 10^{14} cm⁻².

La possibilité de transiter d'une phase à une autre, du semi-conducteur vers le semi-métal et du semi-métal vers l'isolant topologique, sous l'effet d'un paramètre externe et de manière réversible, ouvre de très nombreuses possibilités d'applications. De récentes études ont montré l'existence d'une transition $1T'$ - T_d en température aisément atteignable dans un cristal massif [71, 68, 72], puis dans des échantillons de quelques couches [26]. Nous montrerons dans cette section que la température de transition $1T'$ - T_d dépend de l'épaisseur de couches d'un échantillon, et nous pourrions ainsi établir un diagramme de phase. Des méthodes ont été proposées pour réaliser les transitions de la phase semi-conductrice vers les phases semi-métalliques, notamment en couches fines [73]. Ainsi, il a été montré l'existence d'une transition $2H$ - $1T'$ induite par dopage électrostatique dans une monocouche [74, 51], puis dans un échantillon proche d'un cristal massif [52] et aussi qu'elle était réversible. Cette dernière a été présentée comme une potentielle application comme switch électronique. Les deux études expérimentales qui présentent cette transition l'induisent grâce à un dopage par liquide ionique et l'observent en spectroscopie Raman.

Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 3, nous avons réussi à synthétiser différents cristaux et notamment deux phases différentes de MoTe₂ : 2H stable et $1T'$ métastable par trempé. La synthèse était très similaire et nous avons uniquement eu besoin de réaliser la cristallisation au dessus de la température de transition ($\approx 900^\circ\text{C}$) pour $1T'$ -MoTe₂. Nous avons exfolié nos échantillons par collage anodique sur verre, et nous proposons une expérience de dopage électrostatique grâce à une méthode différente que celle du liquide ionique. Nous avons ainsi pu réaliser un dopage électrostatique par charge d'espace et observer la transition par mesure de spectroscopie Raman.

4.1.2 T_d et $1T'$ -WTe₂

WTe₂ est un peu différent des autres composés que nous avons évoqué car son polytype stable à température ambiante est T_d , d'où sa cristallisation orthorhombique en refroidissement lent présentée dans le Chapitre 3. Cette phase présente des propriétés électroniques très intéressantes comme des états de bords topologiques [42], l'effet Hall Quantique de Spin [35, 36] ou encore la supraconductivité induite [39, 47, 41, 40]. Plus récemment des études ont suggéré la présence de fermions neutres exotiques dans la monocouche de T_d -WTe₂ [75, 76]. Le Chapitre 5 est entièrement dédié à un autre phénomène résultant de la condition de semi-métal compensé en charge de T_d -WTe₂, son Énorme Magnétorésistance (EMR) non saturée [77].

Il existe une phase $2H$ -WTe₂ instable à température ambiante obtenue par intercalation de Lithium lors de la synthèse de WTe₂ [78]. Il existe également une transition T_d - $1T'$ induite par l'application de pression, observée entre 7 et 20 GPa [79]. En effet la transition T_d - $1T'$ représente une simple distorsion de l'octaèdre MX_6 , la pression permet donc de contraindre le système dans la configuration $1T'$.

Dans ce Chapitre nous présentons une section 4.6 proposant une expérience de dopage électrostatique par charge d'espace dans T_d -WTe₂ en couches fines. Les échantillons sont exfoliés par collage anodique sur verre à partir de cristaux massifs dont la synthèse est détaillée dans le Chapitre 3. Le but de cette expérience est d'observer, grâce à la spectroscopie Raman, l'influence d'un dopage sur la phase T_d et sur une potentielle transition T_d - $1T'$ qui n'a pas été reportée dans la littérature. De la même manière que pour MoTe₂, cette dernière pourrait représenter des applications en nano-électronique.

4.2 Evolution Raman en fonction de l'épaisseur

La spectroscopie par diffusion Raman est un outil de caractérisation non-destructif très sensible à la variation d'épaisseur de couches dans les dichalcogénures de métaux de transition. En effet, la spectroscopie Raman résulte d'une interaction entre un faisceau de lumière et les phonons d'un

matériau comme expliqué dans le Chapitre 2. Dans le Chapitre 3 nous avons pu constater de l'importance de la spectroscopie Raman dans la caractérisation chimique d'un composé sous la forme d'un cristal massif grâce à son empreinte vibrationnelle. Dans cette section nous montrerons l'importance de la spectroscopie Raman dans la caractérisation de couches fines de MoTe_2 et WTe_2 , ainsi que dans la détermination de leurs épaisseurs de couches.

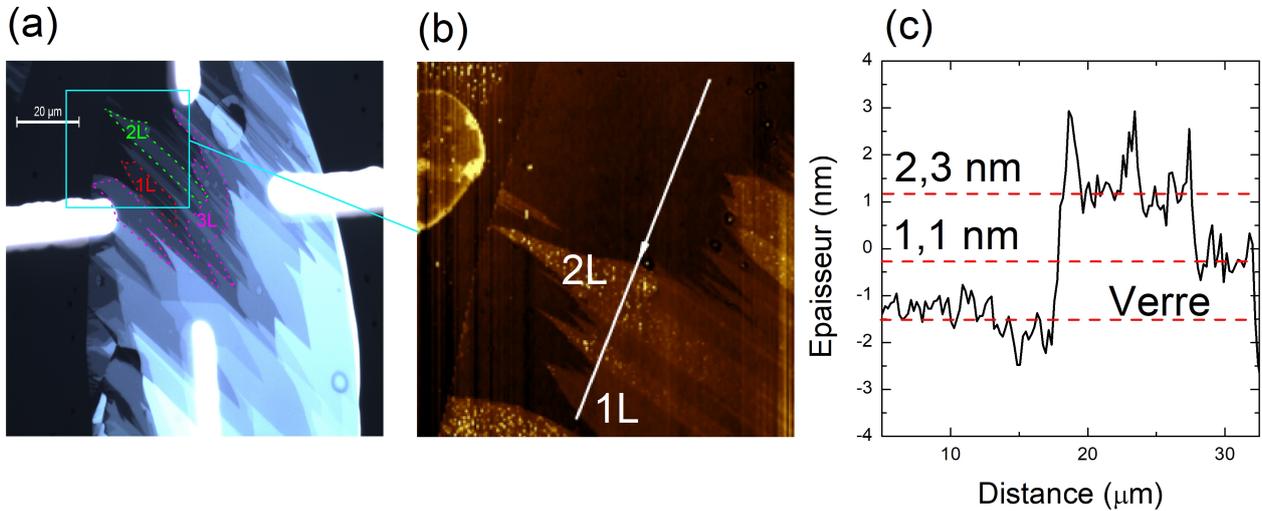


FIGURE 4.1 – Échantillon multi-couches de 2H-MoTe_2 utilisé dans la section 4.4 pour dopage électrostatique. (a) Photographie réalisée au microscope optique sur laquelle sont localisées les zones de une unique couche (rouge), deux couches (verte) et trois couches (magenta). Les quatre contacts d'or se dénotent grâce à leur luminosité. (b) Topographie AFM zoomé sur la zone décrite par le carré Cyan de (a) couvrant les zones de la monocouche et bi-couche. (c) Profil de l'épaisseur au niveau de la coupe indiquée par la flèche blanche sur (b).

MoTe_2 et WTe_2 sont deux dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) lamellaires. L'étude des propriétés de ces matériaux en couche fine repose sur l'épaisseur de ces dernières, et même de son nombre exact de couches. Comme nous l'avons vu, la microscopie à force atomique permet de mesurer la topographie d'une surface, et donc l'épaisseur de couche d'un échantillon sans tenir compte de sa composition chimique. La Fig.4.1 montre la photographie prise au microscope optique (a) d'une zone multi-épaisseur d'un échantillon exfolié par collage anodique sur verre, ainsi que sa topographie AFM (b) et (c). La spectroscopie Raman en est complémentaire car elle dépend de la composition chimique et du nombre de couches d'un échantillon. Les TMDCs lamellaires présentent des modes de vibrations dépendants de leur structure de phase et de leur épaisseur [80, 81]. Dans un cristal lamellaire organisé en plans, ces derniers sont maintenus entre eux par des forces de van der Waals, bien moins fortes que les liaisons covalentes des plans. On distingue donc plusieurs types de modes de vibration : les modes intra-plans, les modes inter-plans, et les modes respiratoires et de cisaillement. Ces deux derniers sont visibles en Raman basse fréquence, surtout dans les échantillons de quelques couches et nous en discuterons dans le paragraphe suivant. D'une manière générale, les modes de vibration parallèles aux plans seront favorisés par rapport aux modes perpendiculaires lorsqu'on diminue en épaisseur. Aussi, le nombre de modes total d'un composé dépendant de son nombre d'atomes par maille, le passage de trois couches à deux, puis une seule couche est souvent marquée par la disparition de certains modes liés à la diminution d'atomes par maille [80]. Le chiffre devant la lettre qui désigne la structure du polytype du TMDC comme 2H-MoTe_2 correspond d'ailleurs au nombre de couches par maille élémentaire, soit deux couches pour ce dernier composé. Ainsi, réduire un cristal à l'état de monocouche aura un impact direct sur la maille élémentaire de ce dernier, et sur son spectre Raman. Le cas de $1\text{T}'$ est sensiblement le même car nous avons pu observer que ce composé avait bien deux couches par maille élémentaire et non une, la dénomination $1\text{T}'$ ayant été proposée avant cette observation. Certaines études justifient que la dénomination correcte serait donc $2\text{T}'$ [50], mais par soucis de cohérence avec le reste de la

littérature, la dénomination $1T'$ perdure. L'impact du nombre de couches sur les vibrations visibles par spectroscopie Raman reste tout de même significatif sur ces composés comme nous allons pouvoir l'observer par la suite.

L'évolution des modes de vibration Raman dans les TMDC [80, 81] a été étudié de nombreuses fois pour de nombreux composés comme MoS₂ [82, 83, 84, 85], WS₂ [85, 83, 86, 87], 2H-MoTe₂ [88, 61, 89, 16, 90], $1T'$ -MoTe₂ [60, 62, 91, 92] ou encore T_d -WTe₂ [60, 93, 94, 95, 96, 97]. Dans cette section nous présenterons les mesures par spectroscopie Raman de 2H-MoTe₂, $1T'$ -MoTe₂ et T_d -WTe₂ en fonction de l'épaisseur mesurés sur nos propres échantillons. Nous pourrons ainsi comparer nos résultats au grand nombre d'informations présentes dans la littérature.

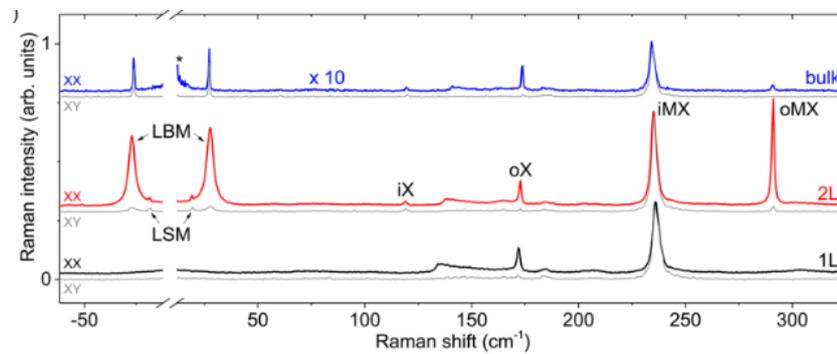


FIGURE 4.2 – Froehlicher *et al.* [89] Évolution des modes basse fréquence en Raman en fonction du nombre de couches

Une méthode que nous n'avons pas utilisé mais qui mérite d'être mentionné est la spectroscopie Raman basse fréquence. Comme nous l'avons évoqué, le Raman basse fréquence fait références aux modes de cisaillement et respiratoires. De faible énergie, on considère les modes basse fréquence en dessous de 100 cm^{-1} , résultants de phonons optiques purement inter-planaires. Ceux-ci sont particulièrement sensibles au nombre de couches, il a même été montré qu'ils étaient plus fiables que les modes "classiques" dans la détermination de l'épaisseur d'un cristal [98]. Nous pouvons voir sur la Fig.4.2 les spectres Raman du cristal massif, d'une bi-couche et d'une monocouche de 2H-MoTe₂. Nous pouvons remarquer deux modes visibles en Stokes et Anti-Stokes entre -50 et 50 cm^{-1} très intenses à deux couches et totalement absents dans la monocouche. Cette disparition est caractéristique d'une monocouche en basse fréquence, car quel que soit le matériau, les modes respiratoires et de cisaillement nécessitent au minimum deux couches pour vibrer. Observer ces modes basse fréquence reste néanmoins délicat et requiert des filtres spécifiques (Bragg, Bandpass) à cause de la proximité de la diffusion Rayleigh. Dans notre cas nos équipements ne nous permettent pas de mesurer de modes en dessous de 50 cm^{-1} pour notre laser à 638 nm et en dessous de 100 cm^{-1} pour notre laser à 532 nm . Dans le cas de nos matériaux nous n'avons pas eu recours à cette technique car nous observions des indicateurs suffisants pour déterminer le nombre de couches de nos échantillons. En effet, nous avons déjà présenté nos méthodes de détermination par contraste optique et AFM dans le Chapitre 2, auxquelles vient s'ajouter la spectroscopie Raman en fonction de l'épaisseur.

4.2.1 Raman et épaisseur : $1T'$ -MoTe₂ et T_d -WTe₂

Les structures $1T'$ et T_d , respectivement monoclinique et orthorhombique, sont très similaires, la distorsion de la première par rapport à la seconde correspondant à une différence de 4° de l'angle β . Nous avons fait le choix de les traiter simultanément bien que leurs modes Raman ne soient pas équivalents. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.4.1(a), les échantillons que nous obtenons grâce à la méthode de collage anodique sont généralement multi-épaisseurs et organisés comme un escalier. Cela nous permet de réaliser des spectres Raman sur différentes épaisseurs sans tenir compte de la polarisation de notre mesure lors de la comparaison des spectres.

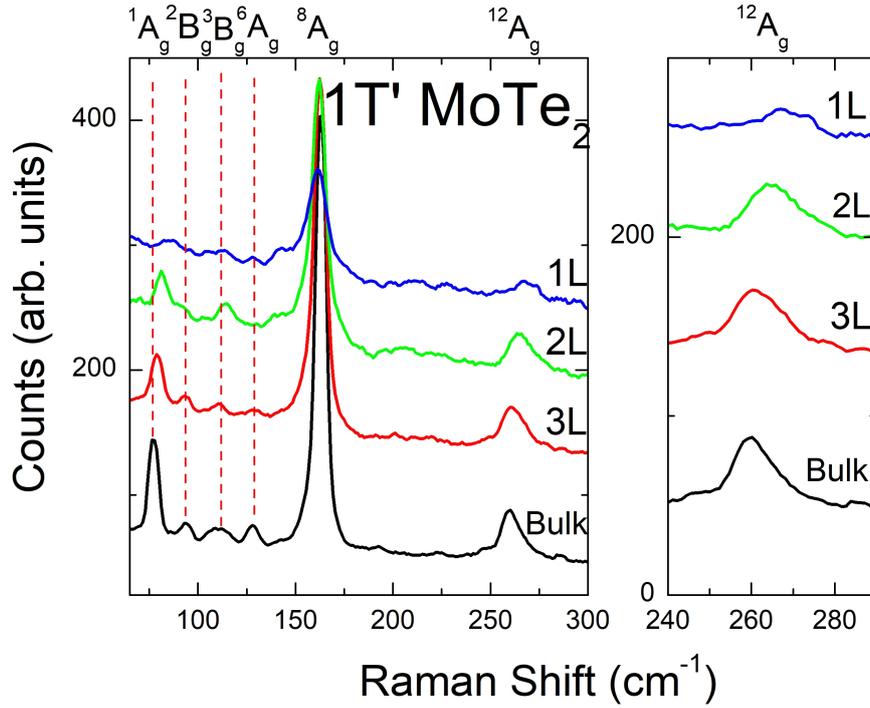


FIGURE 4.3 – Spectres Raman d'un échantillon de $1T'$ -MoTe₂ à épaisseurs multiples, les pointillés rouges sont une aide pour la lecture. Un zoom sur $^{12}A_g$ à droite.

Les figures 4.3 et 4.4 présentent les spectres Raman respectivement d'échantillons de $1T'$ -MoTe₂ et de T_d -WTe₂ à épaisseurs multiples. Nous pouvons y observer les conséquences de la réduction d'épaisseur sur les modes de vibration des matériaux respectifs. Dans les deux cas nous observons une variation d'intensité relative de certains modes, notamment la majorité de ceux se trouvant entre 100 et 150 cm^{-1} , à savoir 2B_g , 3B_g et 6A_g pour $1T'$ -MoTe₂ et 3A_2 , 3A_1 et 4A_1 pour T_d -WTe₂. On peut voir le mode 2B_g disparaître en dessous de trois couches dans $1T'$ -MoTe₂ suivi de 3B_g et 6A_g pour la monocouche, accompagnés d'une forte diminution de 1A_g . Le marqueur de diminution d'épaisseur le plus flagrant dans $1T'$ -MoTe₂ est le décalage énergétique de $^{12}A_g$ qui accompagne la diminution de l'épaisseur à un nombre faible de couches, observé de nombreuses fois dans la littérature [88, 62, 91]. Pour T_d -WTe₂ nous pouvons d'abord observer une diminution de 3A_2 et 3A_1 dès que l'épaisseur diminue significativement, jusqu'à une totale disparition accompagnée de 4A_1 en dessous de trois couches. Nous pouvons également remarquer une superposition des deux modes 2A_1 et 2A_2 entre deux couches et la monocouche. Cette superposition est due à la diminution de symétrie lorsque l'on passe en dessous des trois couches, elle a été attribuée à une séparation de Davydov dans la transition monocouche bi-couche la littérature [70, 97, 94, 93]. Les positions des pics Raman que nous avons mesurés dans $1T'$ -MoTe₂ et T_d -WTe₂ sont reportés dans la Fig.4.5 en fonction de l'épaisseur. Nous pouvons y observer le décalage progressif de $^{12}A_g$ pour $1T'$ -MoTe₂ de $\approx 260 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal massif à $\approx 269 \text{ cm}^{-1}$ pour la monocouche. On remarque également que les décalages énergétiques sont similaires dans $1T'$ -MoTe₂ et T_d -WTe₂ excepté pour le mode 2A_2 .

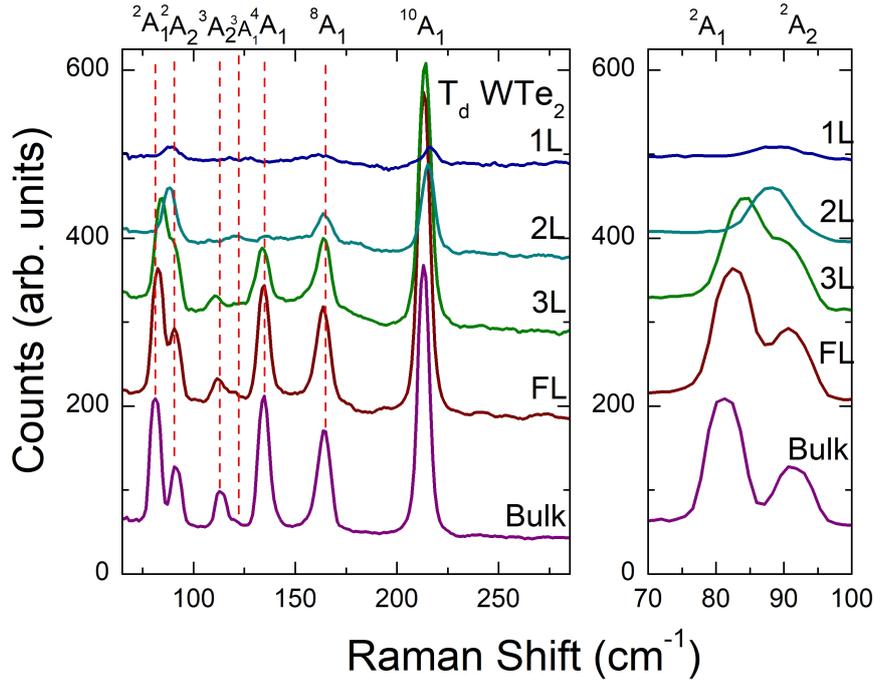


FIGURE 4.4 – Spectres Raman d'un échantillon de T_d -WTe₂ à épaisseurs multiples, les pointillés rouges sont une aide pour la lecture. Un zoom sur 2A_1 et 2A_2 à droite.

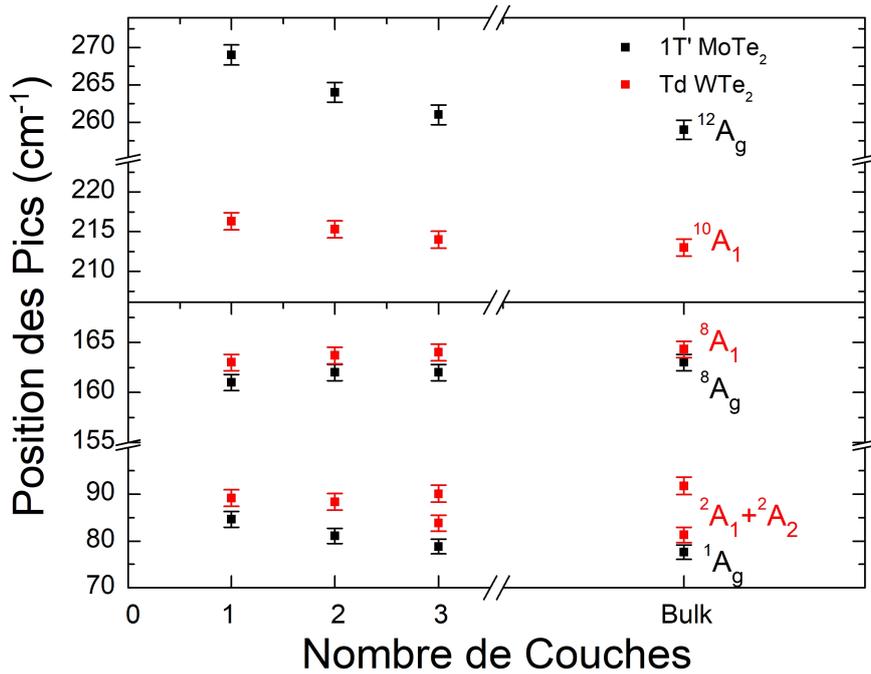


FIGURE 4.5 – Position énergétique des modes Raman 1A_g , 8A_g , ${}^{12}A_g$ de $1T'$ -MoTe₂ et 2A_1 , 2A_2 , 8A_1 , ${}^{10}A_1$ de T_d -WTe₂ en fonction du nombre de couches

4.2.2 Raman et épaisseurs : 2H-MoTe₂

$1T'$ -MoTe₂ et T_d -WTe₂ sont deux structures très similaires malgré quelques différences. La structure de 2H-MoTe₂ est en revanche éloignée, ce qui se traduit par un spectre Raman différent. En effet, nous n'observons que trois modes principaux, qui sont dus à un nombre de modes actifs en Raman. Ces derniers sont d'ailleurs très similaires aux modes de MoS₂ qui a une structure 2H également [82, 83, 84, 85]. Ils sont néanmoins suffisants pour déterminer l'épaisseur du cristal

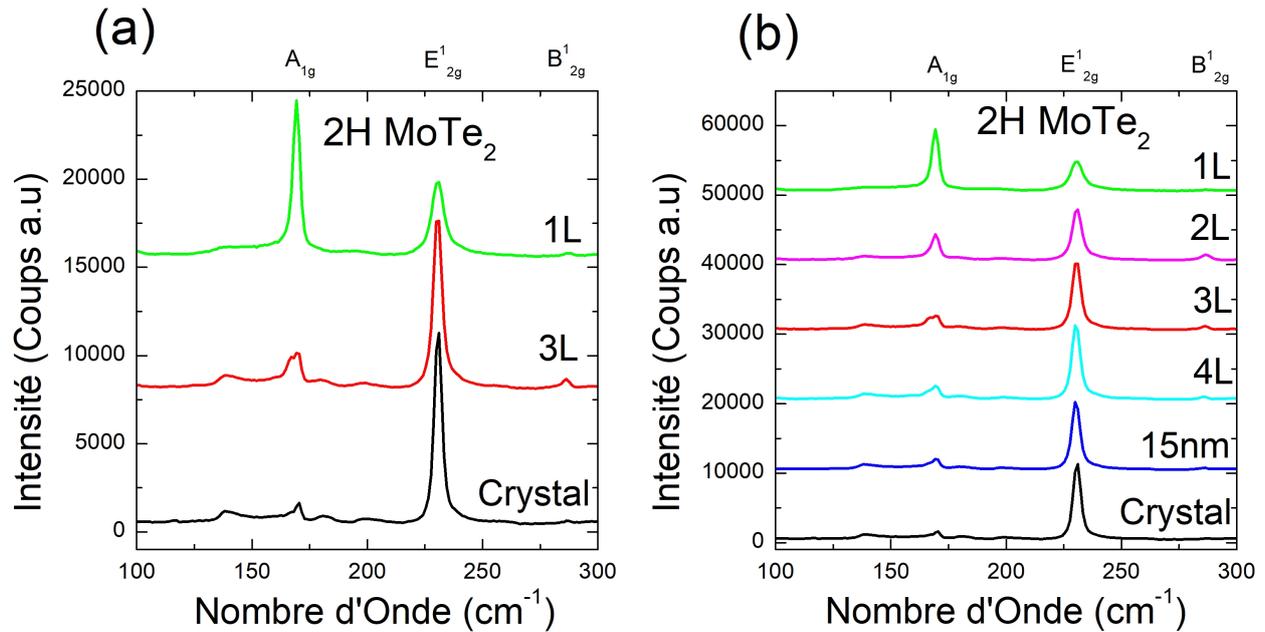


FIGURE 4.6 – Spectres Raman de plusieurs épaisseurs d’un échantillon de 2H-MoTe₂, à gauche une focalisation détaillée du cristal massif, tri-couches et monocouche. À droite plusieurs autres épaisseurs.

grâce à quelques indications. Tout d’abord la plus évidente est la variation d’intensité relative entre les modes A_{1g} et E¹_{2g} pour la bi-couche et la monocouche. Le rapport à deux couches est d’environ $I(A_{1g})_{2L} \approx \frac{1}{2} I(E_{2g}^1)_{2L}$, tandis que pour la monocouche le rapport est d’environ $I(A_{1g})_{1L} \approx 2 I(E_{2g}^1)_{1L}$. Comme nous l’avons évoqué, on peut voir dans la Fig.3.16(b) que A_{1g} est un mode intra-planaire tandis que E¹_{2g} est un mode inter-planaire. Ce dernier est d’ailleurs quasiment unique dans le cristal massif car extrêmement favorisé par les interactions de la superposition des couches, là où A_{1g} est favorisé par une liberté de vibration parallèle lorsqu’une couche n’est pas contrainte par une superposition [88, 61, 15]. Ceci est accompagné d’un décalage de 1 à 2 cm⁻¹ de E¹_{2g} entre le cristal et la monocouche. Un autre bon indicateur de l’épaisseur de 2H-MoTe₂ est le mode B¹_{2g} dont l’intensité est maximale à deux couches et diminue lorsque l’épaisseur augmente, mais disparaît dans la monocouche ce qui témoigne de sa nature purement inter-plan [15]. B¹_{2g} est un mode propre à 2H-MoTe₂ et qui n’est pas visible dans 2H-MoS₂, cela résulte de la rupture de symétrie de translation de MoTe₂, qui a déjà été observé dans WSe₂ [99]. L’explication de la présence de ce mode dans 2H-MoTe₂ viendrait de la polarisabilité du nuage électronique de l’atome de Te[88]. Pour terminer, un effet un peu moins visible mais qui est également complètement dépendant du nombre de couches, est la séparation du mode A_{1g} en deux. Cet évènement a été observé et expliqué comme résultant de changement de symétries de dix à trois couches, créant des résonances entre atomes équivalents [89, 61].

4.2.3 Spectroscopie Raman polarisée

La spectroscopie par diffusion Raman polarisé est un outil expérimental très utilisé dans l’étude des dichalcogénures de métaux de transition [60, 61, 93, 62, 92, 89, 100, 96, 101]. En effet, les structures adoptées par les TMDC 2H, 1T’ ou encore T_d possèdent des symétries qui impliquent une anisotropie des modes de vibrations [60]. Ainsi, les modes de spectroscopie Raman sont impactés par l’orientation du cristal et nous retrouvons cette anisotropie sur les échantillons. La spectroscopie Raman polarisée permet donc d’observer cette orientation et ainsi témoigner de cette symétrie, caractéristique d’une phase ou d’une autre.

La Fig.4.7 présente les mesures de spectroscopie Raman selon les orientations Z(XX) \bar{Z} parallèle (soit le rayon incident et le rayon diffusé de même polarisations) et Z(XY) \bar{Z} perpendiculaire (soit

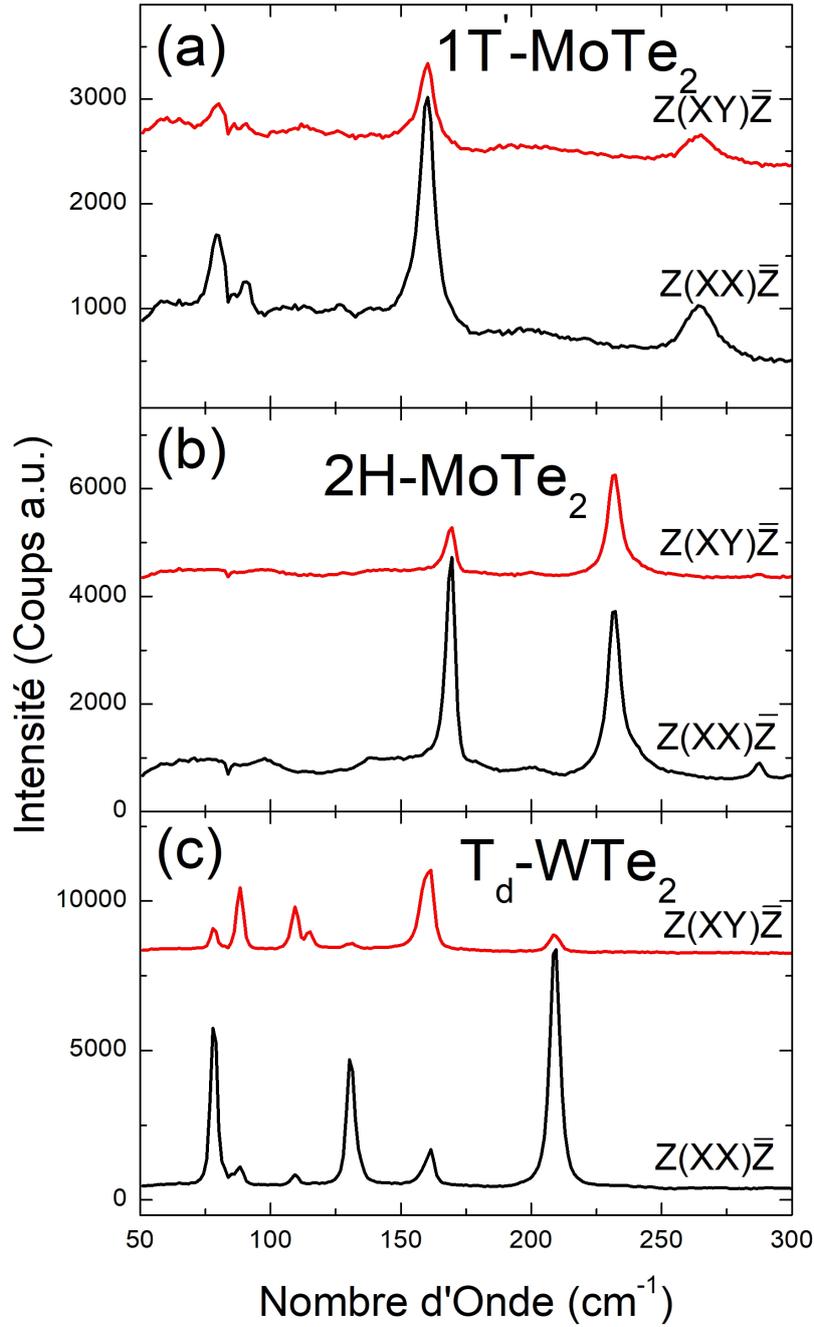


FIGURE 4.7 – Mesures par spectroscopie Raman polarisée selon les orientations exprimés par la notation de Porto $Z(\text{XX})\bar{Z}$ parallèle et $Z(\text{XY})\bar{Z}$ perpendiculaire des échantillons (a) $1T'$ - MoTe_2 bi-couche (b) 2H-MoTe_2 monocouche (c) T_d - WTe_2 en couche fine.

le rayon incident et le rayon diffusé de polarisation perpendiculaire, équivalente à un angle de 90° en notation de Porto [102] sur des échantillons de (a) $1T'$ - MoTe_2 , (b) 2H-MoTe_2 et (c) T_d - WTe_2 . L'orientation perpendiculaire dans $1T'$ - MoTe_2 présente une diminution d'intensité relative entre les modes 8A_g et $^{12}A_g$ qui est accompagnée d'une quasi disparition des modes 1A_g et 2B_g . Pour 2H-MoTe_2 sur la Fig.4.7(b) nous pouvons remarquer une inversion des intensités relatives des modes A_{1g} et E_{2g}^1 , avec $I(A_{1g})_{Z(\text{XX})\bar{Z}} > I(E_{2g}^1)_{Z(\text{XX})\bar{Z}}$ et $I(A_{1g})_{Z(\text{XY})\bar{Z}} < I(E_{2g}^1)_{Z(\text{XY})\bar{Z}}$. Sur la Fig.4.7 nous observons également des inversions d'intensités relatives pour les modes $^{10}A_1$ et 8A_1 , 2A_1 et 2A_2 , accompagnés de la disparition du mode 4A_1 et l'émergence du mode 3A_2 .

4.3 Transition $1T'$ - T_d dans MoTe_2 induite par la température

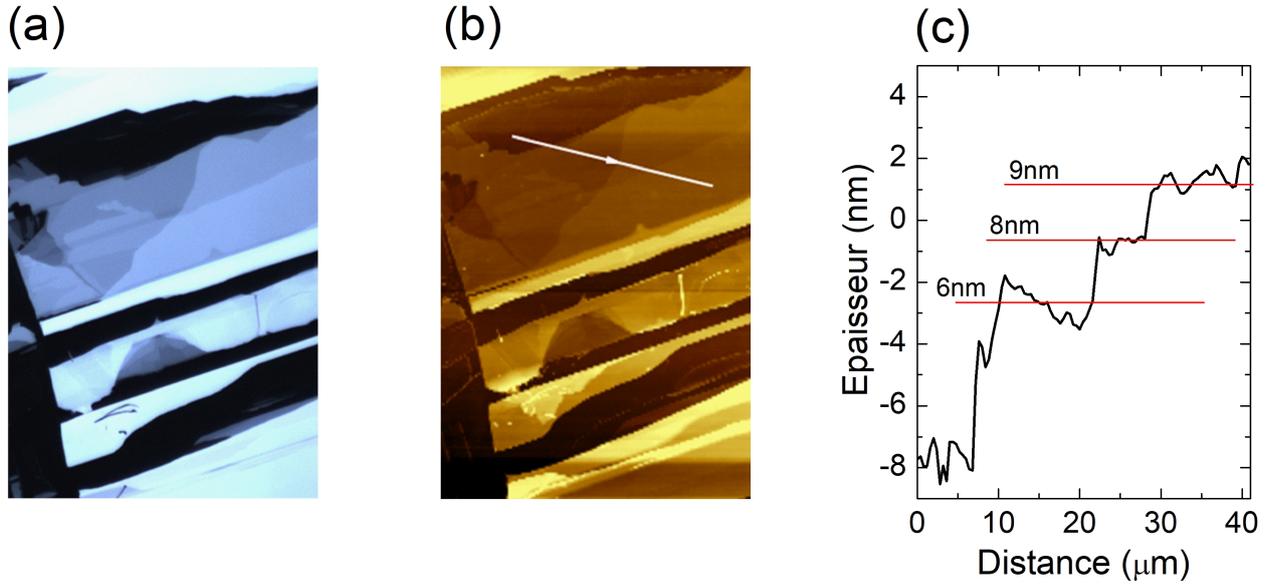


FIGURE 4.8 – Échantillon $1T'$ - MoTe_2 multi-épaisseur. (a) Photographie microscope optique. (b) Topographie de l'échantillon de $1T'$ - MoTe_2 réalisé par microscopie à force atomique, la flèche blanche représente la zone de coupe. (c) Épaisseurs de la zone de coupe.

La transition de phase $1T'$ - T_d en température dans MoTe_2 a été prédite et observée dans un cristal massif [71, 68, 72]. D'abord considérée comme exclusive aux échantillons d'une épaisseur supérieure à 12 nm [71], il a été montré qu'elle pouvait apparaître à plus faible épaisseur mais sous certaines conditions [26]. Nous avons donc réalisé des mesures Raman en faisant varier la température d'un échantillon multi-épaisseur de $1T'$ - MoTe_2 sur verre présenté sur la Fig.4.8. Ce dernier permet d'observer les spectres Raman de plusieurs zones d'épaisseur sous les mêmes conditions en simultané : 6 nm, 9 nm, 20 nm, 30 nm, 50 nm et sur un cristal massif clivé juste avant l'expérience pour présenter une surface plane.

4.3.1 Un réarrangement structural visible par diffusion Raman

La phase T_d - MoTe_2 n'est pas centro-symétrique, la transition $1T'$ - T_d représente un intérêt pour l'observation d'états topologiques dans le composé [68]. Elle consiste en un réarrangement structural de l'angle β de 94° à 90° lors de la transition entre les structures $1T'$ monoclinique et T_d orthorhombique. La phase $1T'$ est en général appelée "distordue" par rapport à T_d . Cette faible différence se traduit par une séparation du mode 6A_g en deux modes distincts espacés de 1 à 2 cm^{-1} . Nous pouvons constater sur les spectres de la Fig.4.9 un déplacement énergétique constant résultant de l'expansion thermique et qui est à dissocier de la séparation du mode 6A_g . Les phases $1T'$ et T_d possèdent le même nombre de modes de vibration, cependant T_d possède deux modes actifs en spectroscopie Raman de symétrie A_1 (13 cm^{-1} et 130 cm^{-1}), qui sont uniquement actifs en IR pour la phase $1T'$ [68]. Comme on peut le voir sur la Fig.4.9 nous observons bien cette séparation autour de 130 cm^{-1} lorsque l'on descend en température. Les spectres présentés sont les mesures par spectroscopie Raman du cristal massif Fig.4.9(a) et des échantillons de 50 nm Fig.4.9(b), 30 nm Fig.4.9(c), 9 nm Fig.4.9(d) respectivement. Comme nous l'avons énoncé nous avons réalisé cette expérience sur les échantillons de 20 nm et de 6 nm également, seulement la transition en température n'était pas visible sur ces derniers. L'échantillon de 6 nm possède probablement une transition à une température que nous n'avons pas atteint, et celui de 20 nm est potentiellement un empilement d'échantillons trop fins également pour observer leur transitions. Nous remarquons tout de même que la transition $1T'$ - T_d s'observe à différentes températures selon l'épaisseur de l'échantillon.

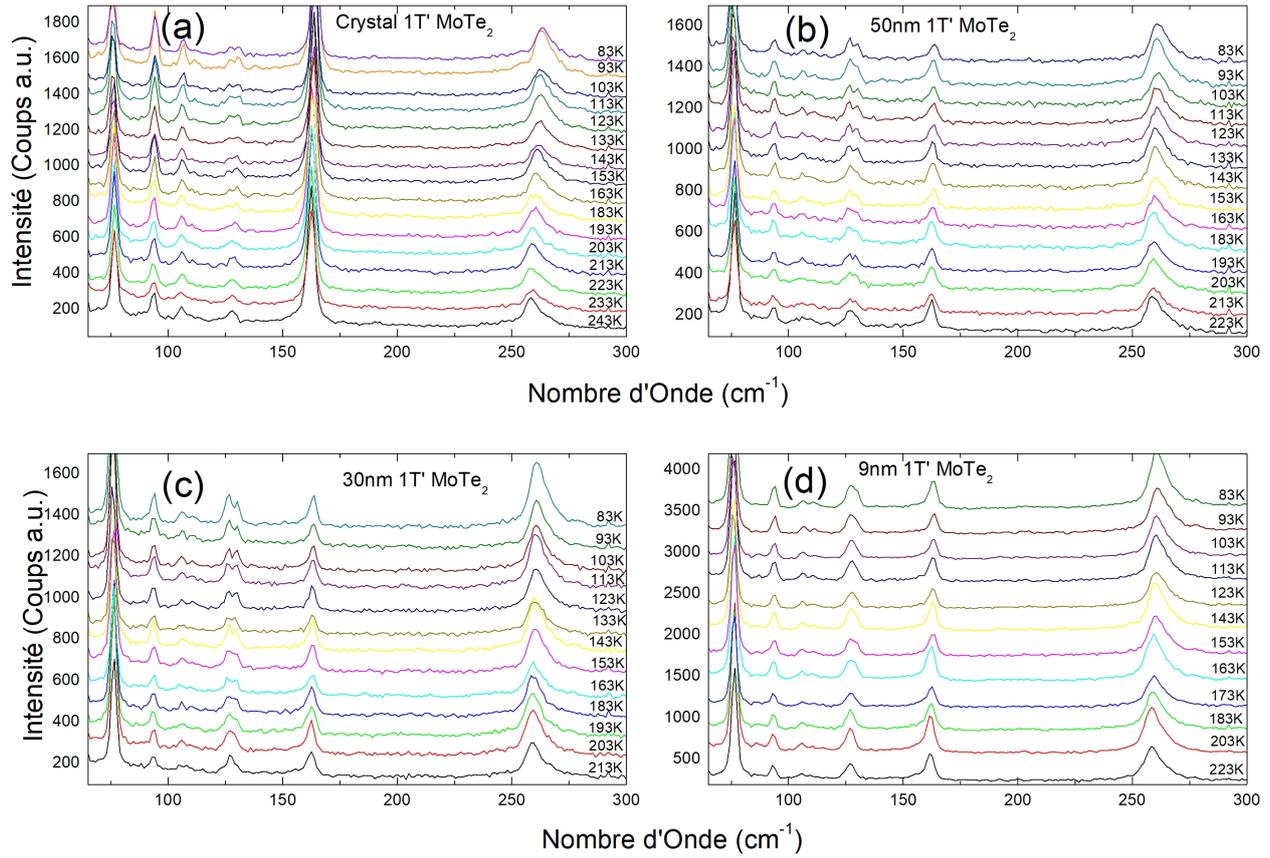


FIGURE 4.9 – Diffusion Raman de $1T'$ -MoTe₂, suivi de la température. (a) Cristal massif clivé. (b) Échantillon de 50 nm sur verre. (c) Échantillon de 30 nm sur verre. (d) Échantillon de 9 nm sur verre.

4.3.2 Une transition induite par température dépendante de l'épaisseur

Comme nous pouvons le voir sur la Fig.4.10, les températures de transitions $1T'$ - T_d dépendent de l'épaisseur de l'échantillon. Sur la Fig.4.10(a) nous présentons les spectres Raman entre 100 et 150 cm^{-1} centrés au niveau du mode 6A_g , témoin de la transition $1T'$ - T_d . Nous avons regroupé les spectres correspondant aux températures auxquelles nous pouvons commencer à observer une séparation des modes (rouge), la température qui la précède (noir), celle qui la succède (vert) et la température minimale de l'expérience (bleue) à 83 K où la séparation est la plus nette. Nous remarquons une réelle différence pour les épaisseurs, à savoir $T_{\text{cristal}} \approx 223\text{K}$, $T_{50\text{nm}} \approx 213\text{K}$, $T_{30\text{nm}} \approx 203\text{K}$, $T_{9\text{nm}} \approx 163\text{K}$. Les séparations sont plus claires sur les échantillons les plus épais. La transition pour 9 nm est plus subtile, mais nous décelons tout de même un élargissement significatif du mode 6A_g associé à la transition. La transition complète doit être légèrement en dessous de la température minimale 83 K et ce que nous observons est l'amorce de cette dernière. Nous pouvons donc constater que la température de transition $1T'$ - T_d dans MoTe₂ décroît avec une diminution de l'épaisseur. Sur la Fig.4.10(b) nous avons représenté un diagramme de phase empirique avec une zone de transition grâce aux résultats obtenus sur les différents échantillons.

Notre expérience montre qu'il est possible d'observer la transition $1T'$ - T_d en dessous de 12 nm d'épaisseur dans MoTe₂. La transition sur l'échantillon de 6 nm n'est probablement pas visible car nous n'avons pas soumis ce dernier à une température assez basse pour la provoquer. Une autre hypothèse qui a déjà été avancée [26] est que la qualité de l'échantillon influe sur la possibilité d'observer cette transition. Aucune transition n'a été observée en dessous de 6 nm dans la littérature entre 50 et 60 K. L'hypothèse la plus probable qui expliquerait la non transition de l'échantillon de 20 nm est que ce dernier est en réalité un empilement de plusieurs échantillons plus fins et qu'il ne se comporte donc pas comme un échantillon de cette épaisseur. La microscopie à force atomique

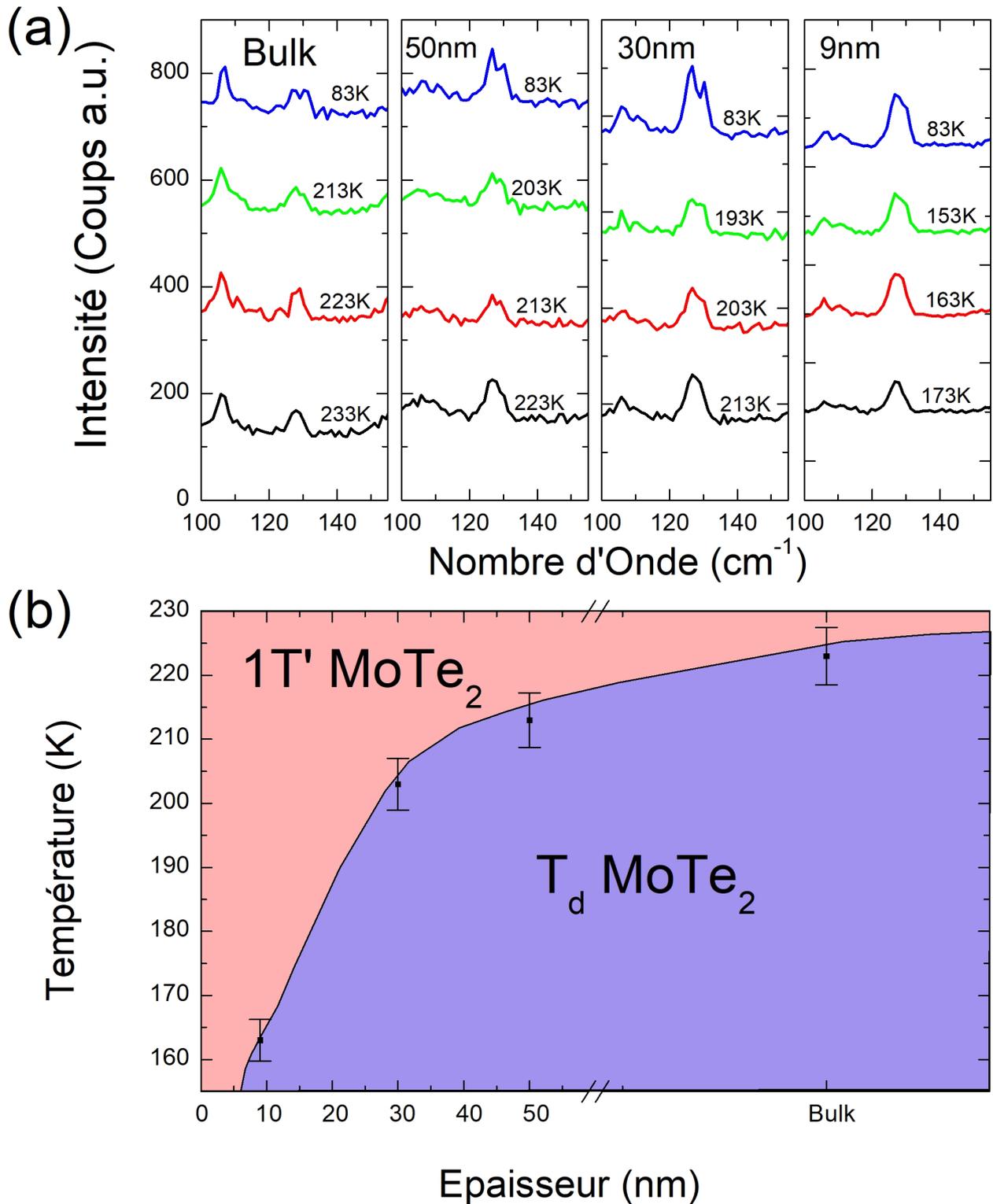


FIGURE 4.10 – (a) Focalisation sur les zones de transition visibles en diffusion Raman pour chacune des épaisseurs cristal massif, 50 nm, 30 nm, 9 nm. (b) Diagramme de transition de phase $1T'$ - T_d en température dépendant de l'épaisseur dans MoTe_2 . Frontière de transition empirique présentée à titre indicatif.

ne permet pas de déceler ces amoncellements qui parfois surviennent lors de l'exfoliation, ni la spectroscopie Raman qui au dessus de cinq couches n'indique pas un changement clair, comme nous pouvons le voir dans la section.4.2.

4.4 Transition 2H-1T' dans MoTe₂ induite par dopage électrostatique

2H-MoTe₂ est le polytype stable à température et pression ambiantes. Il cristallise en phase hexagonale grâce à un refroidissement lent, similairement à d'autres TMDCs comme MoS₂. Contrairement à 1T'-MoTe₂, c'est un semi-conducteur à gap indirect de 1 eV [15, 88] qui devient direct de 1.1 eV pour la mono-couche [61].

Brumme *et al.* [103] ont réalisé une étude sur l'effet du dopage électrostatique sur les dichalcogénures en couche fines. Cette dernière a permis de conclure qu'en dessous une charge induite de 0,35 électrons par maille élémentaire, il n'y pas de transition de phase structurale possible dans les dichalcogénures de Molybdène et de Tungstène. Pour MoTe₂, cela correspond à une densité induite de porteurs de $3,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, une valeur proche de la limite atteignable par une expérience de dopage électrostatique dans ce type de matériau. Ils estiment également que la transition 2H-1T' dans MoS₂ peut être observée au dessus d'une densité induite de porteurs d'une valeur de $5,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. L'énergie nécessaire à la transition 2H-1T' induite par dopage électrostatique n dans une structure monocouche a été prédite par des calculs dans une autre étude [73]. Leur estimation pour la densité induite de porteurs nécessaire pour provoquer la transition 2H-1T' dans MoTe₂ est bien plus basse, d'une valeur de $0,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Ainsi, les estimations théoriques récentes des densités de charges induites électrostatiquement nécessaires pour provoquer une transition de phase structurale dans MoTe₂ diffèrent d'un ordre de grandeur.

4.4.1 Dopage par charge d'espace dans 2H-MoTe₂ monocouche

Deux études que nous avons évoqué précédemment présentent une transition 2H-1T' observée expérimentalement dans une monocouche [51] et dans un échantillon proche du cristal massif [52] dans MoTe₂. Ces deux études utilisent un liquide ionique comme méthode de dopage.

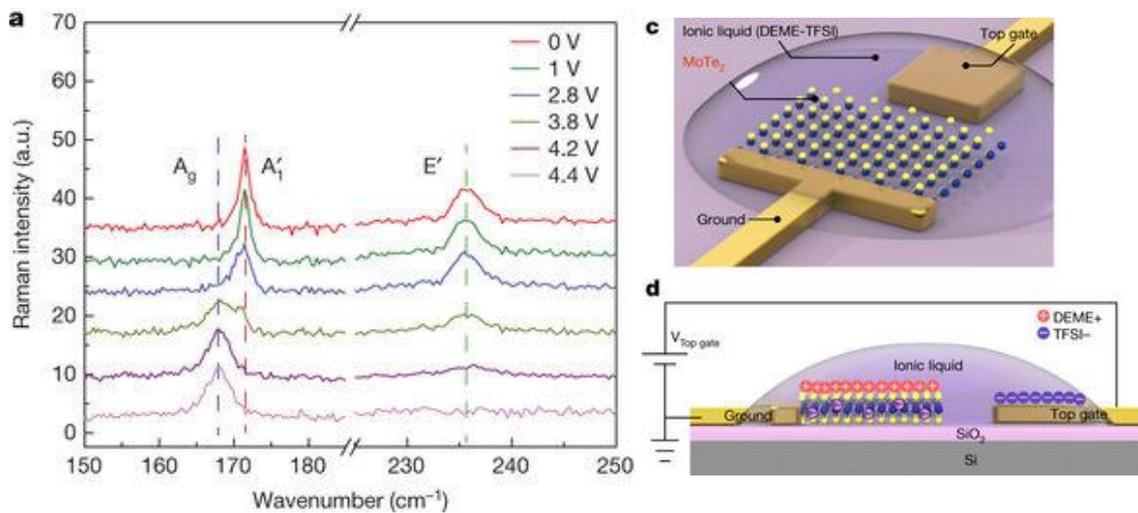


FIGURE 4.11 – Wang *et al.* [51] dopage électrostatique d'une monocouche de 2H-MoTe₂ et observation par mesure de spectroscopie Raman de la transition 2H-1T' grâce au décalage de A_{1g} et schématisation de la méthode de dopage par liquide ionique

L'observation principale de ces études est le décalage énergétique du mode A_{1g} de 2H-MoTe₂ sous l'effet d'une tension de grille. Ce mode avec un nombre d'onde de 172 cm^{-1} se décale jusqu'à 168 cm^{-1} sous l'effet d'un dopage- n , et retrouve sa position d'origine lors de la suppression du dopage. La phase 1T'-MoTe₂ présente un mode 8A_g avec un nombre d'onde de 163 cm^{-1} dans le

crystal massif et 161 cm^{-1} comme nous l'avons observé dans la section 4.2. Pour que cela corresponde effectivement à la phase 1T', il faudrait donc que le mode A_{1g} se décale sous l'effet du dopage de 9 cm^{-1} dans le cristal massif et de 11 cm^{-1} dans la monocouche. Les deux études présentent cependant un décalage maximum de 5 cm^{-1} , et revendiquent cette observation comme témoignant de la transition 2H-1T' dans MoTe₂, ce que nous remettons en question. La première étude a été réalisée sur une monocouche [51] et la seconde sur une couche de 70 nm justifiant l'action du dopage à quelques couches de surface uniquement [52]. Un dopage électrostatique ne devrait effectivement pas agir sur des couches de plus de quelques nanomètres, les auteurs justifient néanmoins son action par l'apparition d'agrégats de Tellure. Ceux-ci sont détectés par la présence des modes A_1 (125 cm^{-1}) et E_{TO} (140 cm^{-1}) actifs en spectroscopie Raman et très intenses.

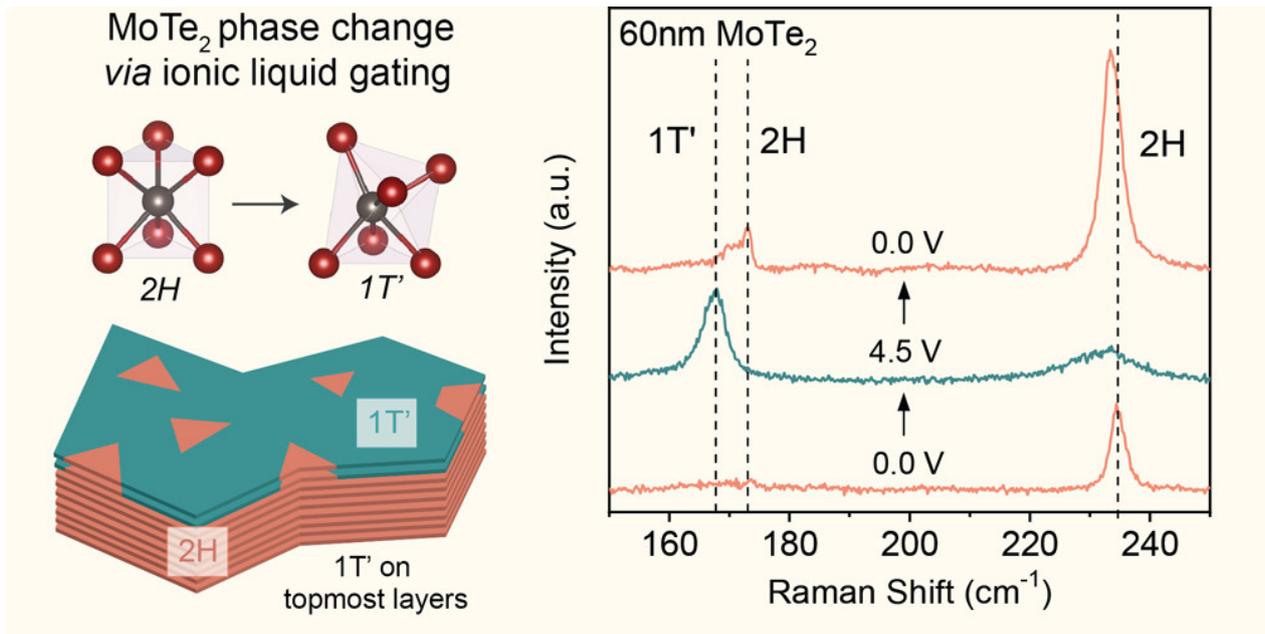


FIGURE 4.12 – Zakhidov *et al.* [52] dopage électrostatique par liquide ionique d'un échantillon proche du cristal massif (70 nm) de 2H-MoTe₂ et observation de la transition 2H-1T' grâce au décalage de A_{1g} . Preuve de la réversibilité de la transition lors de la neutralisation du dopage

Nous avons donc mis en place une série d'expériences de dopage sur 2H-MoTe₂ et 1T'-MoTe₂ qui remettent en question les observations d'une transition 2H-1T' dans MoTe₂ induite par dopage électrostatique présentée dans la littérature [51, 52]. Dans cette section seront présentés les résultats de mesures par spectroscopie Raman d'échantillons de 2H-MoTe₂ uniquement. Nous avons dopé électrostatiquement nos échantillons exfoliés par collage anodique sur verre grâce à la méthode de dopage par charge d'espace présentée en section 2.23. Nous avons développé cette méthode et l'avons utilisée dans de nombreuses expériences concluantes auparavant [57, 104, 105, 106]. Cette dernière permet d'éviter toute confusion en spectroscopie Raman qui pourrait provenir des intercalations du liquide ionique utilisé dans ces autres études. Nous pouvons comparer cette méthode de dopage [57] au liquide ionique [107] grâce aux résultats obtenus sur un autre TMDC : MoS₂. Des densités de porteur induites de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} ont permis l'observation des transitions métal-isolant et supraconductrice de MoS₂ pour des valeurs de densités similaires grâce aux deux méthodes. Avec le dopage par charge d'espace, il a été possible de déterminer par mesure d'effet Hall une densité maximale de porteurs induite à $3,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour une tension de grille de $\pm 200 \text{ V}$ dans MoS₂. Il est utile de rappeler qu'un résultat théorique prédit la transition 2H-1T' dans MoTe₂ à $0,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [73], qui est une valeur atteignable, et l'autre [103] à $3,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ qui est au delà de la limite maximale observée.

Trois dispositifs de mesure similaires de 2H-MoTe₂ ont été préparés sur verre et contactés par évaporations d'or. Les échantillons sont tous composés d'une monocouche et d'autres zones avec des épaisseurs variables, la différence s'effectue aisément grâce aux modes Raman décrits dans la

section.4.2. Toutes les courbes ont été mesurées à une température de 100°C nécessaire au dopage par charge d'espace, cela ne fait pas exception pour les courbes non dopées. Un décalage constant de la totalité des modes de 2 à 3 cm^{-1} est donc présent par rapport aux courbes présentées dans la section.4.2, ce dernier n'influe cependant pas sur l'expérience de dopage électrostatique.

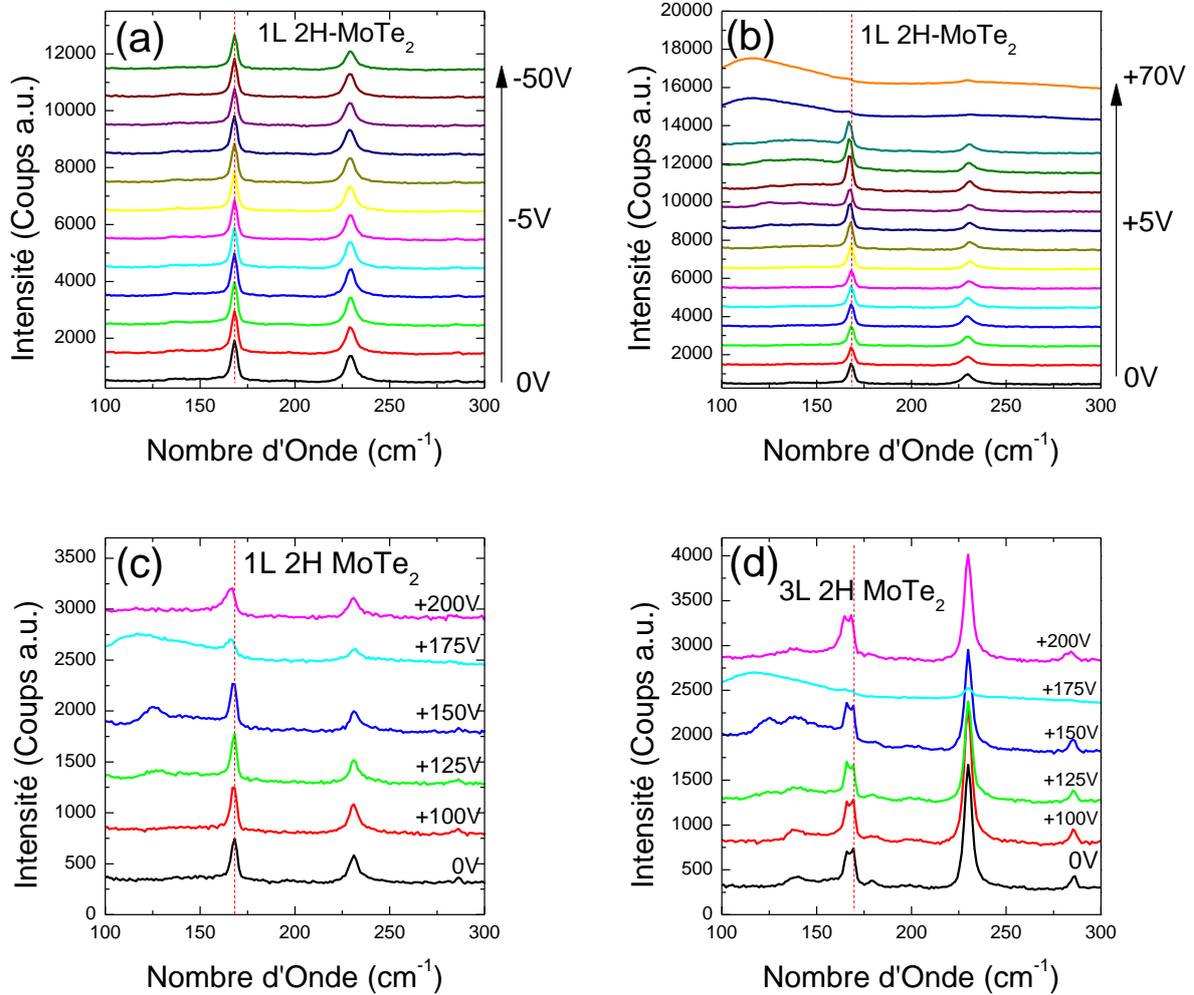


FIGURE 4.13 – Spectroscopie Raman lors du dopage électrostatique par charge d'espace d'un échantillon de 2H-MoTe₂ sur verre. (a) Dopage *p* sur la partie monocouche. (b) Dopage *n* sur la partie monocouche. (c) Dopage *n* sur la partie tri-couche. (d) Focalisation sur le mode A_{1g} de l'échantillon tri-couche pendant le dopage.

La Fig.4.13 montre les spectres Raman des dopages progressifs de 2H-MoTe₂. Les Fig.4.13(a) et (b) montrent des dopages modérés respectivement *p* et *n* d'une monocouche de 2H-MoTe₂. Le dopage-*p* ne présente aucun changement visible sur les modes Raman observés. Le dopage-*n* ne présente aucun changement non plus sur les modes de 2H-MoTe₂, cependant nous pouvons remarquer l'apparition d'un mode très étendu de 100 à 150 cm^{-1} à partir de +60 V. Ce dernier est identifié comme l'apparition d'agrégats de Tellure [108]. Nous présentons également sur les Fig.4.13(c) et (d) un dopage fort sur la totalité de la gamme de tension de grille possible de 0 à +200 V, potentiellement suffisant pour observer la transition 2H-1T', respectivement sur une monocouche et sur une tri-couche de 2H-MoTe₂ de manière simultanée. Nous pouvons observer l'apparition du même mode très étendu entre 100 et 150 cm^{-1} attribué au Tellure, et la constance des modes de 2H-MoTe₂. Nous pouvons cependant remarquer un léger décalage de 3 cm^{-1} du mode A_{1g} entre les mesures réalisées

à 0 V et +200 V, les pointillées rouges sont une aide à l'observation. Ce léger décalage est réversible avec le dopage lorsque la tension de grille est ramenée à 0. Nous pouvons remarquer l'apparition des agrégats de Tellure de manière simultanée à +150 V dans la monocouche et la tri-couche, et sa disparition au delà de +175 V.

Ces expériences mettent en évidence l'absence de transition 2H-1T' dans MoTe₂ induite purement par dopage électrostatique. Tout d'abord nous n'observons aucun changement en dopant-*p* une monocouche de 2H-MoTe₂. Les deux modes principaux A_{1g} et E_{2g} de 2H-MoTe₂ sont visibles et quasi-constants de 0 à +200 V lors du dopage-*n* d'une monocouche et d'une tri-couche. Le léger décalage de 3 cm⁻¹ observé sur le mode A_{1g} avec le dopage est un effet que nous pouvons relier purement au dopage grâce à une analogie à une séparation de Davydov [109, 110, 89] que nous développerons plus bas. L'effet concret du dopage sur 2H-MoTe₂ en couches fines suite à ces expériences est l'apparition d'agrégats de Tellures à fort dopage-*n*. La forme du mode qui apparaît à +60 V sur la Fig.4.13(b) et +150 V sur les Fig.4.13(c) et (d) est cependant différente des modes Raman A₁ et E_{TO} normalement bien définis. Cette dernière suppose une migration du Tellure sous l'effet d'un dopage-*n* et d'une température de 100° et de la formation d'agrégats amorphes. Nous verrons que la forme de ces agrégats évolue en fonction du dopage et des recuits de 2H-MoTe₂ après dopage.

4.4.2 Dopages et recuits dans 2H-MoTe₂ monocouche et tri-couches

Contrairement aux précédentes études expérimentales [51, 52], nous avons vu qu'un fort dopage-*n* ne provoque pas de transition 2H-1T' dans MoTe₂ dans le cas d'une monocouche ou d'une tri-couche. L'effet que nous pouvons cependant observer est la migration du Tellure provoquée par un dopage-*n* quelle que soit l'épaisseur de la couche fine.

Dans la Fig.4.14 nous montrons l'effet de dopages et de recuits répétés sur une monocouche et une tri-couche de 2H-MoTe₂ grâce aux mesures de spectroscopie Raman. Toutes les courbes sont normalisées. Le tableau supérieur contient les mesures sur une monocouche et le tableau inférieur celles d'une tri-couche. Les courbes sont organisées en couleurs équivalentes avec : 2H-MoTe₂ originelles sans dopage (noires), 1T'-MoTe₂ originelles sans dopage (rouges). Les courbes vertes sont obtenues après un dopage-*n* supérieur à +70 V provoquant la migration du Tellure et la formation d'agrégats, puis recuit à 100°C pendant vingt-quatre heures. Les courbes bleues sont obtenues après la répétition d'un dopage supérieur à +70 V suivi d'un recuit à 100°C pendant vingt-quatre heures. Le recuit est réalisé pour neutraliser le verre et supprimer la charge d'espace et le dopage de l'échantillon, nous remarquons qu'il a également une influence sur la migration du Tellure et de ses agrégats. Sur la monocouche nous pouvons observer les modes A₁ et E_{TO} du Tellure bien définis, ainsi que la disparition des modes de 2H-MoTe₂ dès le premier dopage-*n* suivi d'un recuit, le second dopage-*n* suivi d'un recuit ne semble avoir aucun effet supplémentaire. Sur la tri-couche, nous pouvons observer un effet surprenant des dopages et recuits répétés. Suite au premier recuit le spectre vert ne présente plus aucun des deux modes de 2H-MoTe₂, mais à la place nous pouvons observer l'apparition de deux nouveaux modes autour de 159 cm⁻¹ et 265 cm⁻¹, ainsi qu'un mode mal défini autour de 120 cm⁻¹ que nous attribuerons au Tellure. Le second dopage suivi d'un recuit confirme la présence de ces nouveaux modes, ainsi que celle du Tellure dont les modes ont gagné en intensité.

Nous pouvons ainsi comparer les courbes verte et bleue du panneau du bas qui correspondent à la tri-couche de 2H-MoTe₂ respectivement dopée une fois suivi d'un recuit, puis dopée une seconde fois à nouveau suivi d'un recuit. Les lignes pointillées verticales sont un guide pour la position des pics, noires pour les modes de 2H et rouges pour les modes de 1T'. Nous remarquons que les nouveaux modes observés après dopage-*n* et recuit sur la tri-couche de 2H-MoTe₂ correspondent étrangement aux modes principaux de 1T'-MoTe₂. Dans cet échantillon, nous pouvons supposer que la transition 2H-1T' dans MoTe₂ a bel et bien eu lieu grâce aux comparaisons avec nos propres échantillons de 1T'-MoTe₂. La monocouche ayant subi les mêmes dopages et recuits ne présente quant à elle plus aucun modes de 2H-MoTe₂ ni de 1T'-MoTe₂, seulement du Tellure pur. Cette transition 2H-1T' dans MoTe₂ apparaît cependant comme un événement isolé, et qui n'est pas induit purement par un dopage électrostatique. Elle n'a été observée que sur un seul échantillon et malgré un dopage-*p*

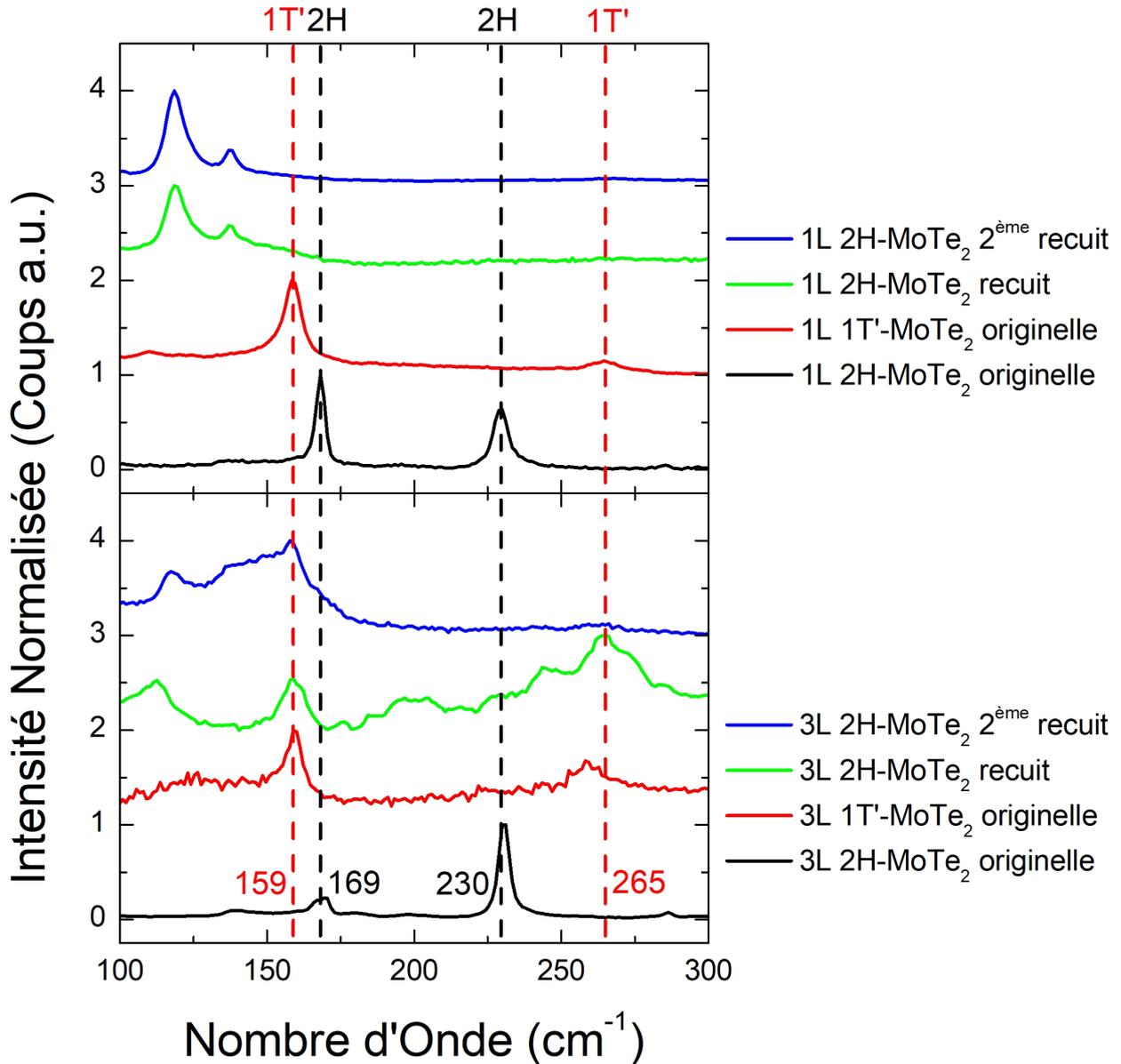


FIGURE 4.14 – Comparaison des spectres Raman de 2H-MoTe₂ originel et 1T'-MoTe₂ originel et des mesures par spectroscopie Raman obtenues après un premier dopage suivi d'un recuit (vertes) et un second dopage suivi d'un recuit (bleues). Échantillon monocouche sur la partie supérieure et tri-couches sur la partie inférieure. Les pointillés sont des guides pour situer les différents modes observables : en rouge les modes 8A_g et $^{12}A_g$ de 1T'-MoTe₂, en noir les mode A_{1g} et E_{2g}^1 de 2H-MoTe₂.

et d'autres recuits, nous n'observons aucune réversibilité de cette transition.

Nous pouvons remarquer un autre fait surprenant à la suite de cette transition, la tri-couche de 2H-MoTe₂ semble présenter les modes d'une monocouche de 1T'-MoTe₂. En effet, comme nous l'avons évoqué dans la section.4.2, l'épaisseur de 1T'-MoTe₂ peut se déterminer grâce à la position du mode $^{12}A_g$ en dessous de quatre couches. Nous observons que le nouveau mode apparut correspondant au mode $^{12}A_g$ se situe à 265 cm⁻¹, ce qui correspond en réalité à la monocouche de 1T'-MoTe₂ dans les mêmes conditions de température. Nous pouvons ainsi supposer qu'une seule et unique couche de 1T'-MoTe₂ serait formée grâce à cette transition, sur les trois couches de 2H-MoTe₂ de départ. Cette observation nécessite néanmoins des expériences supplémentaires à son explication.

4.4.3 Le dopage et la séparation de Davydov

Nous nous concentrons désormais sur la transition 2H-1T' présentée dans la littérature. Nous avons montré que cette transition n'était pas provoquée par un dopage électrostatique pur, qu'elle n'est apparue que dans un échantillon sur trois et qu'elle n'était pas réversible. Les deux études qui présentent la transition 2H-1T' dans une monocouche [51] et dans une couche de 70 nm [52] de MoTe₂, la justifient par l'observation d'un décalage du mode A_{1g} de 3 à 5 cm⁻¹. Ils interprètent le décalage de 172 cm⁻¹ à 168 cm⁻¹ comme la transition du mode A_{1g} de 2H-MoTe₂ vers le mode ⁸A_g de 1T'-MoTe₂. Or, comme nous l'avons déjà évoqué, ce dernier est localisé à 163 cm⁻¹ pour le cristal massif et 161 cm⁻¹ pour la monocouche. Le décalage qu'ils observent est également réversible avec l'annulation du dopage. Nous préciserons également plus tard que nous avons réalisé une expérience de dopage sur 1T'-MoTe₂ dans laquelle nous n'avons pas non plus observé de transition 1T'-2H. La phase 2H-MoTe₂ présente également un mode E_{2g} qui devrait disparaître lors de la transition 2H-1T', accompagné de l'apparition du mode ¹²A_g de 1T'-MoTe₂. Cette preuve supplémentaire d'une transition 2H-1T' dans MoTe₂ est absente de ces deux études. Dans la transition mesurée par spectroscopie Raman que nous présentons dans la section.4.4.2, nous apportons la preuve de la transition 2H-1T' dans la tri-couche de MoTe₂ avec la transformation des deux modes principaux de 2H-MoTe₂ en modes de 1T'-MoTe₂.

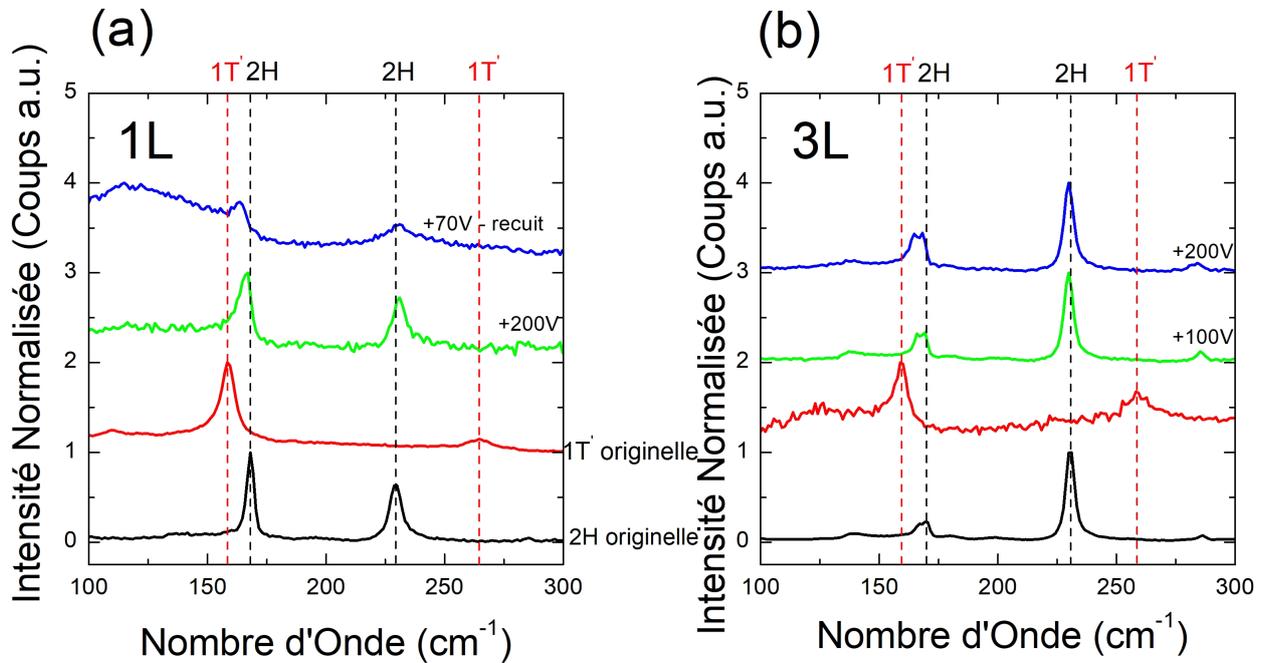


FIGURE 4.15 – Comparaison entre les courbes Raman de 2H-MoTe₂ (noires) originelles et 1T'-MoTe₂ (rouge) originelles avec les courbes de 2H-MoTe₂ dopés sans observer de transition pour (a) la monocouche et (b) la tri-couche.

Dans la Fig.4.15 nous examinons l'effet du dopage-*n* électrostatique pur sur une monocouche (a) et une tri-couche (b) de MoTe₂. Pour les deux épaisseurs nous avons introduit les mêmes courbes de références que pour la Fig.4.14 en noire 2H-MoTe₂ originelle et en rouge 1T'-MoTe₂ originelle. Les courbes vertes et bleues montrent 2H-MoTe₂ soumis à un dopage électrostatique sans observer de transition 2H-MoTe₂. Toutes les courbes sont normalisées. Nous pouvons remarquer que dans le cas de la monocouche comme dans celui de la tri-couche, nous observons un décalage de 3 à 5 cm⁻¹ du mode A_{1g} sous l'application d'un champ électrostatique. Ce décalage est réversible et le mode A_{1g} reprend sa position de départ lors de la suppression du champ. Ces caractéristiques sont celles que nous retrouvons dans les études précédentes [51, 52] et ont été interprétés comme témoignant d'une transition 2H-1T' réversible induite par dopage électrostatique. Nous pouvons cependant observer sur la Fig.4.15 que ce décalage ne correspond pas à la transformation du mode A_{1g} de 2H-MoTe₂

en 8A_g de 1T'-MoTe₂ comme nous l'avons observé dans la Fig.4.14, grâce à la comparaison avec les courbes témoins de 1T'-MoTe₂. Le décalage du mode A_{1g} qui devrait être observé serait de 10 cm^{-1} , et également nous devrions observer une disparition du mode E_{2g} transformé en ${}^{12}A_g$. Nous pouvons ainsi en conclure que le décalage observé dans les études précédentes [51, 52] et dans la Fig.4.15 correspond à un décalage de A_{1g} généré par le champ électrostatique et non à la transition 2H-1T'.

Cette conclusion s'accompagne de deux remarques. La première concerne la polarisation des modes Raman. Si le mode décalé induit par le champ présentait des caractéristiques différentes de celles du mode A_{1g} , cela apporterait une preuve supplémentaire à la transition 2H-1T'. Wang *et al.* [51] mesurent un changement avec la rotation de l'échantillon qu'ils interprètent comme un signe de transition. Zakhidov *et al.* [52] n'ont pas pu reproduire ce changement, le justifiant par la création de nanocristaux désorientés. Cela pose la question de l'utilisation de la spectroscopie Raman polarisée dans cette transition de phase. Comme nous l'avons montré sur la Fig.4.7 grâce à des mesures avec une orientation parallèle et perpendiculaire sur nos propres échantillons, les modes 1A_g de la phase 2H et 8A_g de la phase 1T' ont les mêmes caractéristiques de polarisation, ils sont tous les deux affaiblis dans l'orientation perpendiculaire [89, 92].

La seconde remarque concerne les décalages de 3 à 5 cm^{-1} du mode A_{1g} de 2H-MoTe₂. Nous avons montré que ce décalage était simplement dû à l'application d'un champ et non à une transition. Une étude très similaire existe pour MoS₂ [111], dans laquelle nous pouvons observer de légers décalages de modes de 3 à 4 cm^{-1} , qui apparaît particulièrement sur A_{1g} , lié à l'utilisation de liquide ionique comme méthode de dopage électrostatique. Le champ altère de manière asymétrique l'environnement direct de l'échantillon et induit des variations dans les fréquences de vibrations des couches fines. Ces dernières impliquent des vibrations inter-couches. Dans 2H-MoTe₂, MoS₂ et dans d'autres TMDCs, le mode A_{1g} peut se séparer dans un échantillon en couches fines. Cette séparation de Davydov [109, 110, 89, 112], qui n'est pas à l'origine des décalages induits par le champ, est du même ordre de grandeur (3 à 5 cm^{-1}). Ces derniers sont créés par des interactions inter-couches faibles, caractéristiques de ces matériaux. La séparation de Davydov et le décalage induit par champ électrostatique sont observés pour le mode A_{1g} dans des échantillons en couche fine. Ils ne concernent cependant pas le mode E_{2g} , qui n'a pas la même symétrie de vibration. Pour conclure, ce décalage de 3 à 5 cm^{-1} n'indique pas une transition réversible 2H-1T' dans MoTe₂. Pour résumer, le champ électrostatique créé par une couche d'ions en solution à la surface de l'échantillon ou par une charge d'espace à l'interface entre le verre et l'échantillon, provoque un dérèglement de l'environnement de ce dernier. En effet, ces couches sont si fines que l'application de ce dopage impacte directement l'environnement des atomes de 2H-MoTe₂, et ainsi provoque une modification de leurs vibrations visible par spectroscopie Raman sur le mode A_{1g} . Nous faisons l'analogie avec une séparation de Davydov qui est une perturbation de l'environnement des atomes liée à la diminution d'épaisseur et la perte de cohérence de la superposition de couches. Cet effet n'apparaît qu'en dessous d'un certain nombre de couches sur le mode A_{1g} , et a une valeur énergétique similaire au décalage que nous observons lors de l'application d'un champ électrostatique.

Nous avons montré une transition complète et non réversible dans un échantillon de trois couches, avec un mécanisme hasardeux impliquant une migration du Tellure et la création de lacunes dans la structure de MoTe₂.

4.5 Absence de Transition 1T'-2H dans MoTe₂ induite par dopage électrostatique

Dans la section précédente nous avons montré l'observation de la transition non réversible 2H-1T' dans un échantillon tri-couches de MoTe₂ induite par plusieurs dopages suivis de recuits et faisant intervenir la migration du Tellure et la création de lacunes. Dans cette section nous présenterons une expérience de dopage sur un échantillon de 1T'-MoTe₂. Les études qui observent la transition 2H-1T' dans une monocouche [51] et une tri-couche [52] de MoTe₂ la présentent comme réversible. Bien que nous ayons démontré que cette observation concerne un décalage de A_{1g} provoqué par une perturbation de l'environnement de 2H-MoTe₂ induit par champ électrostatique[111], nous

appuierons cette affirmation en montrant l'absence de transition $1T'$ - $2H$ induit par dopage dans $MoTe_2$.

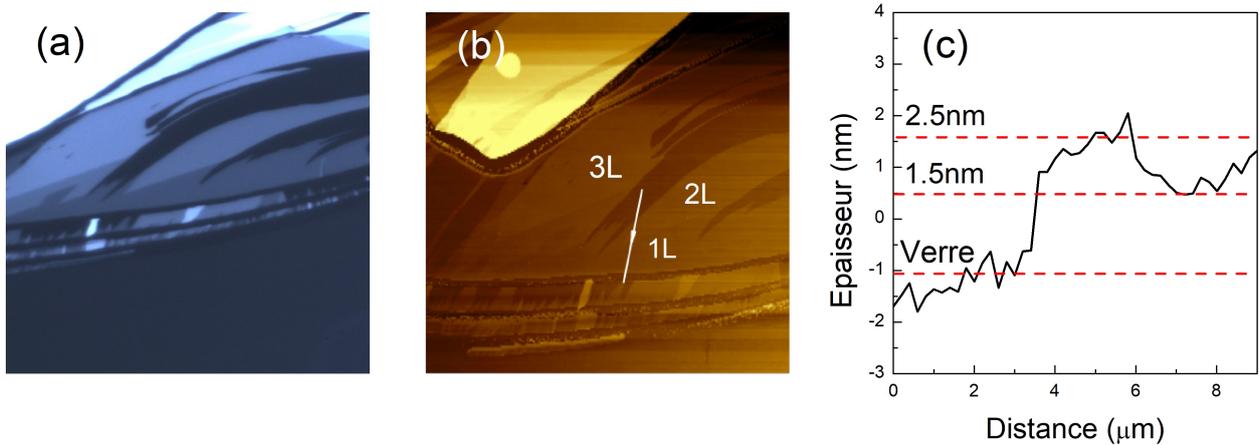


FIGURE 4.16 – Échantillon multicouche de $1T'$ - $MoTe_2$. (a) Photographie au microscope optique. (b) Topographie de l'échantillon de $1T'$ - $MoTe_2$ multicouches réalisé au microscope à force atomique, la flèche blanche représente la zone de coupe. (c) Épaisseurs au niveau de la coupe.

Deux échantillons de $1T'$ - $MoTe_2$ ont été exfoliés sur verre par collage anodique et contactés par évaporation d'or. Un des échantillons est présenté sur la Fig.4.16 où l'on peut voir sa photographie prise au microscope optique agrandi 100x (a), la topographie réalisé par AFM où l'on peut distinguer les zones d'une, de deux et de trois couches (b) et enfin le profil de la coupe AFM faite au niveau de la monocouche et de la bi-couche (c).

4.5.1 Dopage p et n par charge d'espace

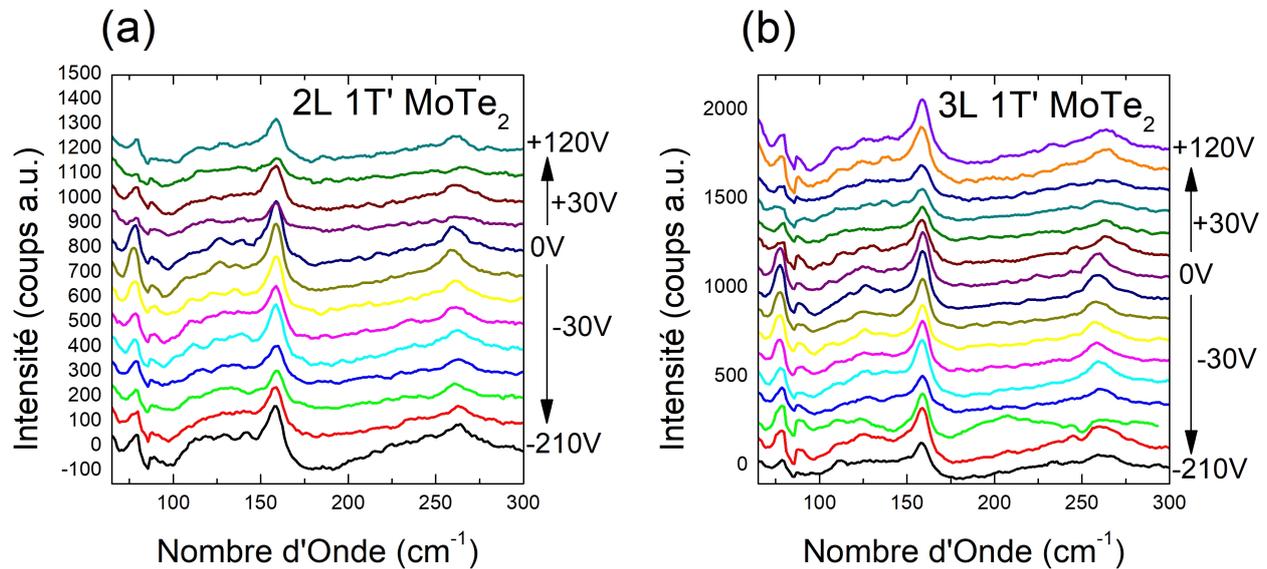


FIGURE 4.17 – Spectroscopie Raman lors du dopage électrostatique par charge d'espace de 0 à -210 V (dopage- p) puis de 0 à +120 V (dopage- n). (a) Échantillon bi-couches. (b) Échantillon tri-couches.

Nous avons réalisé un dopage électrostatique par charge d'espace sur un échantillon bi-couche et tri-couche de $1T'$ - $MoTe_2$ sur verre. La transition $2H$ - $MoTe_2$ présentée dans la littérature est induite par un dopage- n , et sa réversibilité lors de la neutralisation du dopage. Si la transition dans ces conditions existe réellement, alors nous nous attendons à observer la transition inverse $1T'$ - $2H$

induite par un dopage- p . Nous avons réalisé un dopage- p sur tous les échantillons en premier lieu avant un dopage- n .

Sur la Fig.4.17 nous pouvons observer le dopage d'un échantillon (a) bi-couche et (b) tri-couche de $1T'$ -MoTe₂ mesuré par spectroscopie Raman. Nous avons dopé- p jusqu'à une tension de grille de -210 V puis n jusqu'à +120 V en réalisant une mesure tous les 30 V. Nous n'observons que les modes de $1T'$ -MoTe₂ ne sont pas modifiés par l'application du dopage- p , soit aucun signe d'une transition $1T'$ -2H. De la même manière pour le dopage- n , hormis des variations d'intensités, nous n'observons aucun effet du dopage sur les modes de $1T'$ -MoTe₂. Nous avons prématurément interrompu le dopage- n à cause d'un changement visuel sur l'échantillon, que nous avons attribué à l'apparition d'agrégats de Tellure.

4.5.2 Migration du Tellure par dopage- n

Phénomène que nous avons déjà observé dans 2H-MoTe₂, un fort dopage- n provoque la migration du Tellure. Nous l'avons observé grâce à l'apparition des modes A_1 et E_{TO} du Tellure. Dans l'expérience de dopage sur $1T'$ -MoTe₂ en plus de l'observer en spectroscopie Raman, cela coïncide avec l'apparition de "taches" noires très reconnaissables sur l'échantillon.

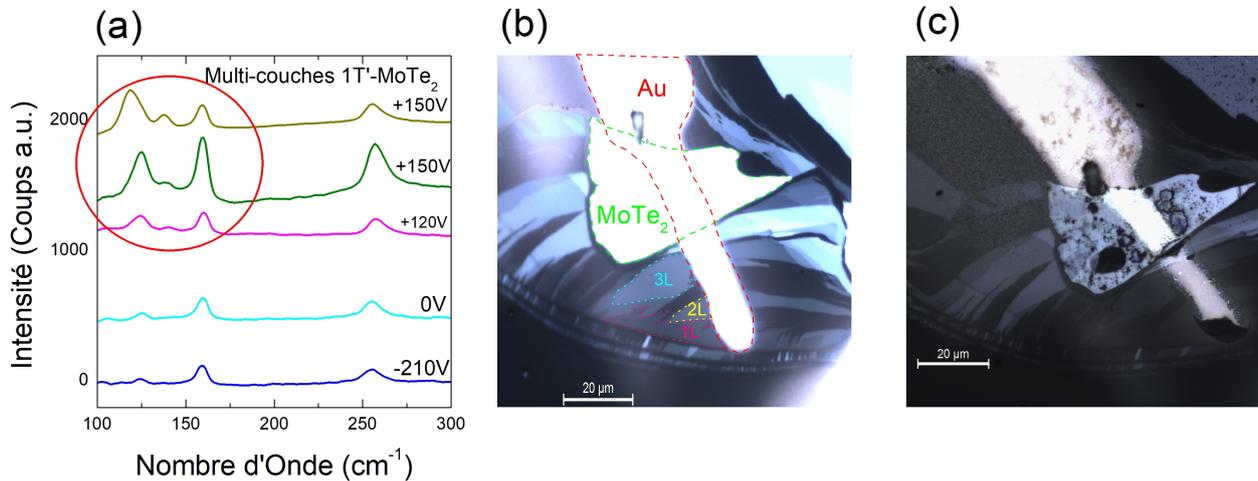


FIGURE 4.18 – Apparition de la migration du Tellure et d'agrégats en "taches" noires visibles par diffusion Raman et optiquement. (a) Mesures par spectroscopie Raman de dopage- p et n fort sur un échantillon multi-couches de $1T'$ -MoTe₂, le cercle rouge montre la zone d'apparition des modes principaux du Tellure superposés aux modes de $1T'$ -MoTe₂. (b) Photographie optique avant dopage, les zones du contact en or et des différentes épaisseurs de couches sont mises en valeur par des pointillés de couleur (c) Photographie optique après dopage.

La Fig.4.18(a) montre les mesures réalisées par spectroscopie Raman sur une zone plus épaisse, reliée au même contact en or, de l'échantillon $1T'$ -MoTe₂ étudié dans la section.4.5.1. Nous pouvons observer l'absence d'effet du dopage- p sur cette partie de l'échantillon également. Nous observons l'apparition progressive d'un mode autour de 120 cm⁻¹ suivi d'un second autour de 140 cm⁻¹ encerclés en rouge. Abordés précédemment, nous pouvons les attribuer aux modes A_1 et E_{TO} du Tellure. Sur la Fig.4.18(b) est présentée une photographie au microscope optique de l'échantillon avant le dopage électrostatique. Les zones correspondant au contact en or et aux différentes épaisseurs de $1T'$ -MoTe₂ sont mises en valeur par des délimitations par pointillés. La Fig.4.18(c) montre une photographie prise au microscope optique de la même zone après avoir subit un dopage électrostatique. Nous pouvons remarquer la présence de nombres "taches" noires sur l'ensemble de l'échantillon et du contact en or.

Pour conclure, nous n'observons pas de transition $1T'$ -2H induite par dopage électrostatique p dans MoTe₂ de plusieurs épaisseurs différentes, allant de la bi-couche à un échantillon multi-couche. Cette observation est cohérente avec l'absence de transition 2H- $1T'$ induite purement par dopage

électrostatique n que nous avons observé dans la section.4.4, remettant en question la littérature récente [51, 52]. Cette section remet en question l'aspect réversible de cette transition, en n'observant pas la transition inverse. Néanmoins, un effet notable de cette expérience est l'observation de la migration de Tellure et de la formation d'agrégats visibles sur les échantillons sous forme de "taches" noires induites par dopage- n .

4.6 Absence de transition T_d-1T' dans WTe_2 induite par dopage électrostatique

WTe_2 cristallise en phase orthorhombique T_d , son polytype stable à température ambiante. Il existe une transition de phase T_d-1T' induite par pression qui a été observée expérimentalement [79]. Il est également prédit qu'une transition T_d-1T' induite par dopage électrostatique est observable dans les dichalcogénures de métaux de transition en grande majorité, mais WTe_2 a la particularité d'avoir ses deux phases stabilisées en dessous de l'énergie de Fermi [70].

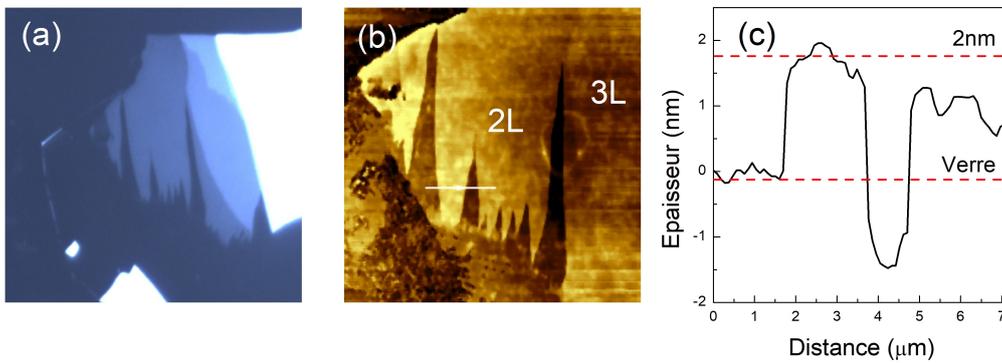


FIGURE 4.19 – Échantillon multicouche de T_d-WTe_2 . (a) Photographie au microscope optique. (b) Topographie de l'échantillon de T_d-WTe_2 multicouches réalisé au microscope à force atomique. (c) Épaisseurs le long de la ligne de coupe montrée sur le panneau (b).

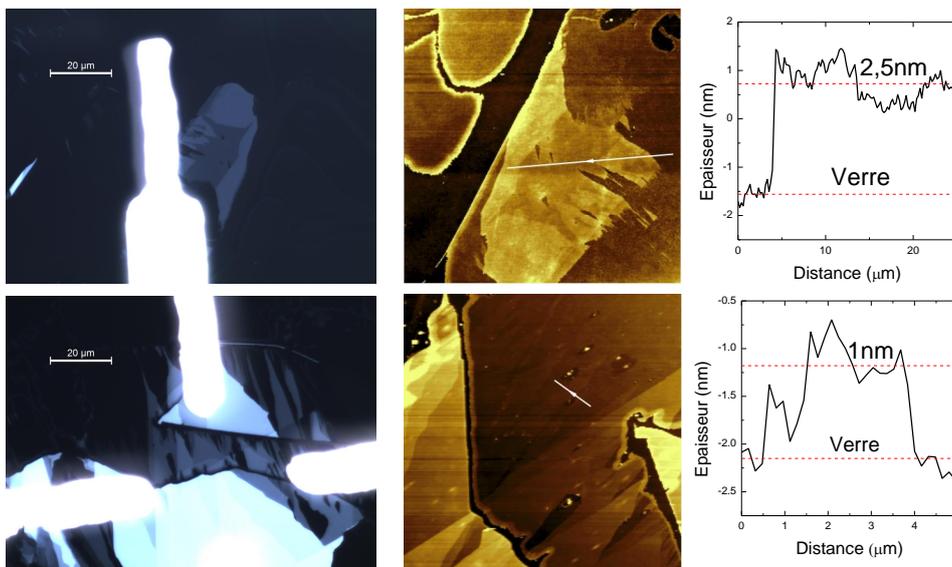


FIGURE 4.20 – Échantillons de T_d-WTe_2 vus par microscopie optique et AFM.

Dans cette section nous présenterons une expérience de dopage électrostatique sur trois échantillons de T_d-WTe_2 exfoliés par collage anodique sur verre et contactés par évaporation d'or. Ces derniers ainsi qu'une topographie AFM et une mesure d'épaisseur sont présentés sur la Fig.4.19

pour l'échantillon dont les résultats seront présentés, et sur la Fig.4.20 pour les échantillons qui ont été utilisés pour réitérer l'expérience. La transition T_d - $1T'$ observée dans la littérature par application de pression [79] consiste un en réarrangement structural de 4° de l'angle β . Nous avons réalisé successivement des dopages- p puis n sur les zones bi-couches et tri-couches de WTe₂, pour étudier l'effet du dopage sur la phase T_d et des transitions évoquées dans la théorie [70].

4.6.1 Dopage p sans transition

Nous avons d'abord réalisé un dopage- p sur T_d -WTe₂ bi-couche et tri-couche simultanément. Les expériences de dopage sur 2H-MoTe₂ et $1T'$ -MoTe₂ présentées en sections.4.4 et 4.5 respectivement, nous ont montré une migration du Tellure et la formation d'agrégats induits par dopage- n dans la totalité des cas. Nous commençons donc par le dopage- p pour éviter la détérioration directe de notre échantillon.

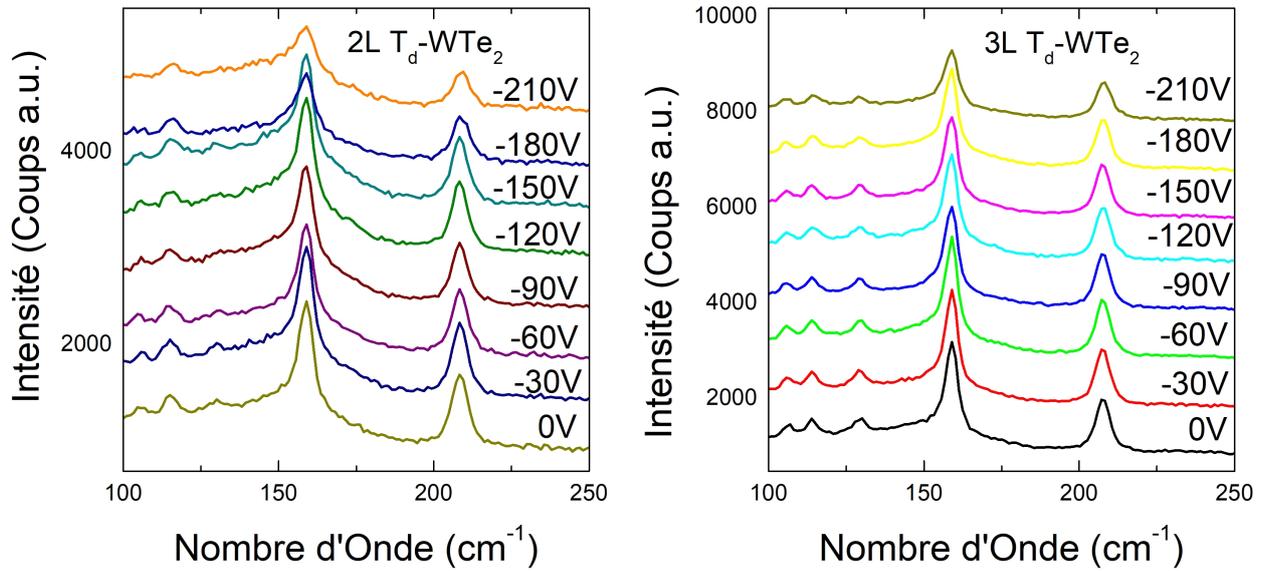


FIGURE 4.21 – Mesure par spectroscopie Raman du dopage électrostatique par charge d'espace p de 0 à -210 V sur T_d -WTe₂ (a) Échantillon bi-couches. (c) Échantillon tri-couches.

La Fig.4.21 présente les mesure de spectroscopie Raman en fonction du dopage sur (a) la bi-couche et (b) la tri-couche. Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Raman pour des tensions de grille de 0 V à -210 V tous les -30 V. Nous n'observons pas d'effet du dopage- p sur la position des modes principaux 8A_1 et $^{10}A_1$ de T_d -WTe₂. Nous observons cependant une diminution de l'intensité de ces modes provoqué par le dopage, qui n'implique cependant aucune transition, et semble témoigner d'une dégradation de la qualité de l'échantillon.

4.6.2 Dopage n avec pollution et sans transition

Nous avons ensuite réalisé un dopage- n mesuré par spectroscopie Raman sur les échantillons bi-couches et tri-couches de T_d -WTe₂.

La Fig.4.22 présente les mesures par spectroscopie Raman en fonction du dopage n des bi-couche et tri-couche de T_d -WTe₂. Le dopage- n est réalisé de 0 V à +92 V sur la bi-couche (a) et de 0 V à +55 V sur la tri-couche (b). Nous pouvons remarquer que les modes de T_d -WTe₂ ne subissent aucun décalage énergétique, seulement une diminution en intensité similaire au dopage- p .

Nous remarquons également l'apparition de "taches" noires visibles au microscope présentées sur les Fig.4.22(c) et (d). Ces dernières sont accompagnées de l'apparition des modes du Tellure sur la Fig.4.22(b) tri-couche au dessus de +45 V. Nous pouvons relier ce phénomène à la migration du Tellure et la formation d'agrégats induits par dopage- n déjà observé dans 2H-MoTe₂ et $1T'$ -MoTe₂.

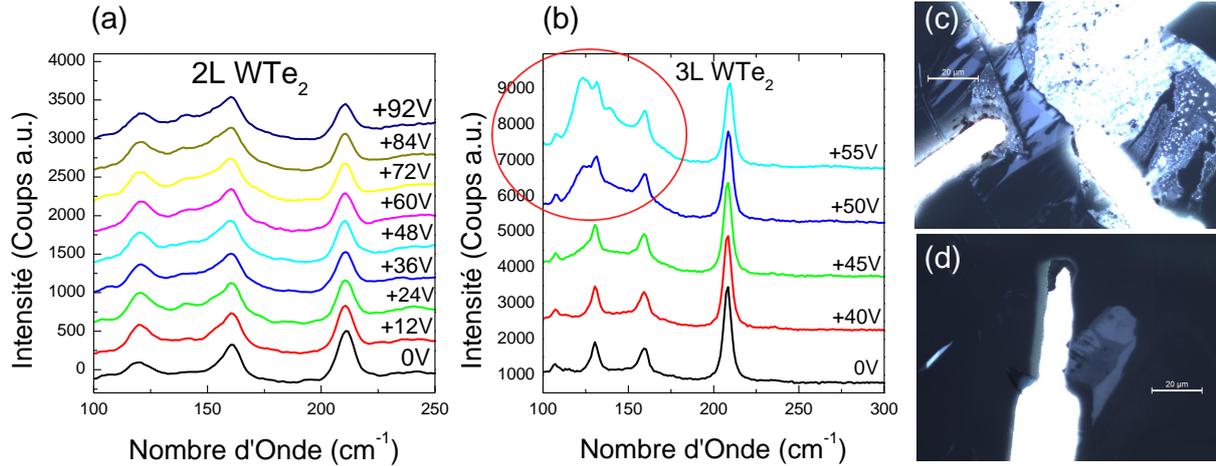


FIGURE 4.22 – Mesure par spectroscopie Raman du dopage électrostatique par charge d'espace n sur T_d -WTe₂ (a) Échantillon bi-couche de 0 à +92 V. (b) Échantillon tri-couche de 0 à +55 V, le cercle rouge indique la zone d'apparition des modes Raman du Tellure qui se superposent avec ceux de T_d -WTe₂. (c) et (d) Échantillons de T_d -WTe₂ après dopage par charge d'espace.

Ces derniers semblent distribués sur toute la surface des couches de WTe₂ en contact avec l'or, et concentrés autour de ces derniers.

La transition T_d - $1T'$, prédite comme induite par dopage-p [70] dans les TMDCs, n'est pas observée dans T_d -WTe₂ sous l'effet d'un dopage électrostatique par charge d'espace. Le dopage- n n'a également pas d'effet structural observable par spectroscopie Raman, nous pouvons ainsi conclure sur l'absence de transition induite par dopage dans T_d -WTe₂.

4.7 Le comportement du Tellure sous dopage électrostatique

Le Tellure est un élément qui est connu comme étant mobile dans les composés même à température ambiante. Le signal du Tellure métallique est très intense et reconnaissable, nous l'avons observé durant tout ce Chapitre, il apparaît sous la forme de deux modes principaux localisés entre 100 et 150 cm^{-1} de symétrie A_1 et E_{T0} . Le point commun dans l'apparition de ces modes, parfois accompagné de "taches" noires à la surface d'échantillons, et un fort dopage- n subit par ces derniers. Ce phénomène n'est pas isolé et propre à notre méthode de dopage, Zakhidov *et al.* [52], une des deux études présentant la transition $2H$ - $1T'$ induite par dopage par liquide ionique dans MoTe₂ dans un échantillon proche du cristal, observent cette même apparition et présentent des spectres Raman similaires. De plus, c'est un phénomène qui a été observé dans de nombreux matériaux tellurés tels que CdTe [113], PbSnTe [114] ou encore GeTe [115].

4.7.1 Le rôle du Tellure dans la transition $2H$ - $1T'$ dans MoTe₂

Dans la transition $2H$ - $1T'$ que nous avons observée induite par dopages- n électrostatiques multiples suivis de recuits la migration du Te semble jouer un rôle particulièrement important. En effet, nous avons observé la transformation des modes A_{1g} et E_{2g}^1 de $2H$ -MoTe₂ en 8A_g et $^{12}A_g$, respectivement, uniquement après avoir induit une migration du Tellure par dopage- n . Cette étape, présentée dans la Fig.4.4.1 est visible par l'apparition d'un mode évasé entre 100 et 150 cm^{-1} . À ce moment là, le Tellure semble amorphe de par la forme de son signal Raman, et le spectre de $2H$ -MoTe₂ est toujours présent. Ce n'est que suite au premier recuit que nous observons l'apparition de pic définis du Tellure métallique, ainsi que la disparition des modes $2H$ dans la monocouche et la transformation en modes de $1T'$ dans la tri-couche. Cet effet est d'avantage confirmé dans la tri-couche après un second dopage et un second recuit. Une question se pose donc : ces deux évènements sont ils

dissociés ? Tout laisse à penser qu'ils ne le sont pas, et que la dissociation d'une partie du Tellure de la matrice de 2H-MoTe₂ provoque la transition 2H-1T'. Selon Zakhidov *et al.* [52], la perte de 2 à 3% de Te dans 2H-MoTe₂ favoriserai la stabilisation de 1T'-MoTe₂, basé sur l'observation de la diminution de la température de transition 2H-MoTe₂ dans des conditions de lacunes en Tellure [91].

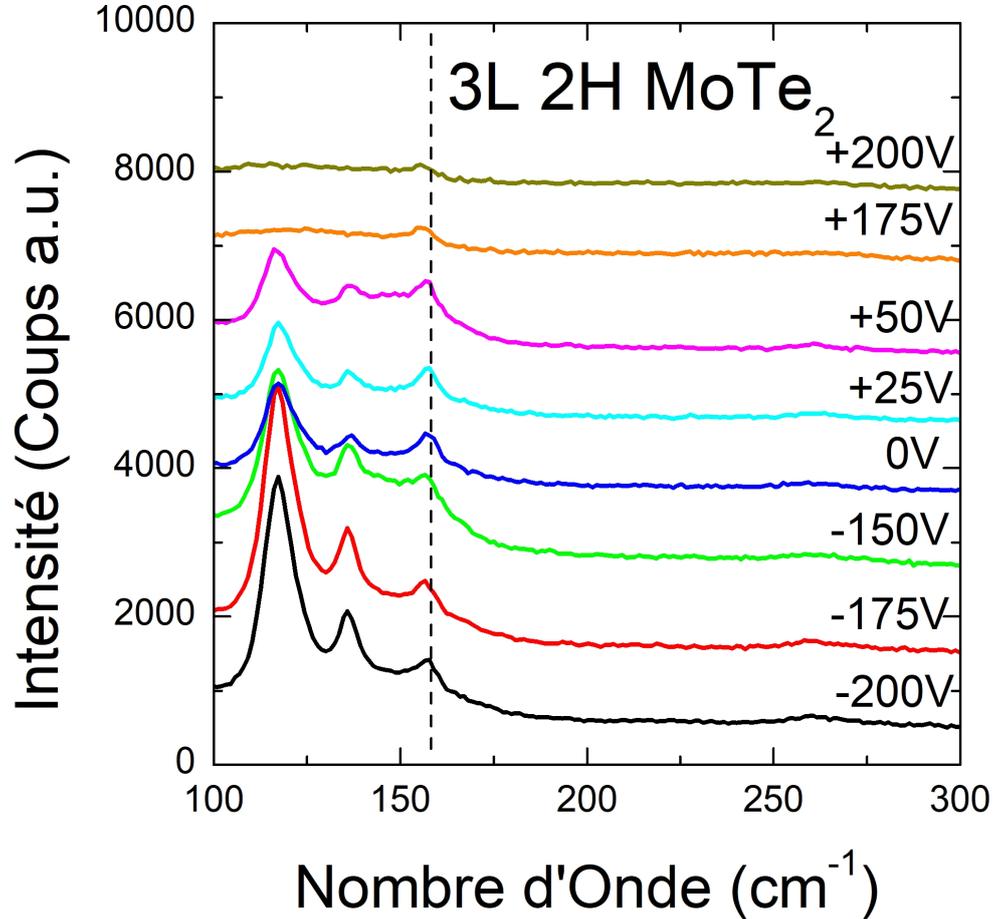


FIGURE 4.23 – Dopage- n de 0 V à +200 V puis p de 0 V à -200 V sur la tri-couche de 2H-MoTe₂ sur laquelle la transition 2H-1T' induite par dopage- n . La ligne de pointillés noirs est centrée sur le mode 8A_g

Une observation qui reste d'avantage de la supposition est la signification de la position du pic $^{12}A_g$ suite à la transformation de E_{2g}^1 . Ce déplacement à 265 cm^{-1} correspond au positionnement de $^{12}A_g$ dans une monocouche de $1T'$ -MoTe₂ et non à une tri-couche. Dans la section.4.2 nous avons insisté sur l'importance du positionnement de ce mode dans la détermination de l'épaisseur de $1T'$ -MoTe₂. Une question qui reste très ouverte et qui nécessiterai de nouvelles études est la potentielle stabilisation d'une transition 2H-1T' incomplète par un environnement de Tellure dans MoTe₂.

La Fig.4.23 présente un dopage- n de 0 V à +200 V de tension de grille suivi d'un dopage- p de 0 V à -200 V, avec un recuit entre les deux pour neutraliser le dopage, sur l'échantillon 2H-MoTe₂ tri-couche sur lequel nous avons observé la transition 2H-1T'. Le but de cette expérience était de montrer la non réversibilité de la phase 1T' formée. Nous observons effectivement que les deux modes de la phase 1T' ne subissent aucune transition inverse sous l'effet d'un fort dopage- n ou p , seulement un léger décalage du mode 8A_g lié au dopage développé dans la section.4.4.3. Cependant, ce que nous avons pu observer grâce à cette expérience, est le comportement du Tellure métallique déjà formé sous effet de dopage électrostatique. Nous pouvons remarquer la disparition totale des modes A_1 et E_{TO} du Tellure métallique à fort dopage- n au dessus de +175 V de tension de grille, tandis que

nous observons une grande augmentation de leur intensité sous fort dopage- p . La disparition de ces modes à fort dopage- n après leur apparition est un phénomène que nous avons déjà observé dans la Fig.4.13, cependant leur augmentation en intensité à dopage- p est quelque chose de nouveau. Cette observation suggère que le Tellure métallique est mobilisé par un dopage- n tandis qu'un dopage- p le fixe complètement.

4.7.2 La dissociation du Tellure dans les matériaux tellurés

La Fig.4.24(a) montre les différentes observations de l'apparition des modes du Tellure métallique sur des échantillons de $2H-MoTe_2$, $1T'-MoTe_2$ et T_d-WTe_2 . Ce phénomène ne semble pas dépendre de la composition du matériau mais uniquement du dopage- n subit. Une expérience de quantification de la densité de porteurs induits dans un échantillon telluré par dopage électrostatique apporterait des réponses sur le mécanisme d'apparition.

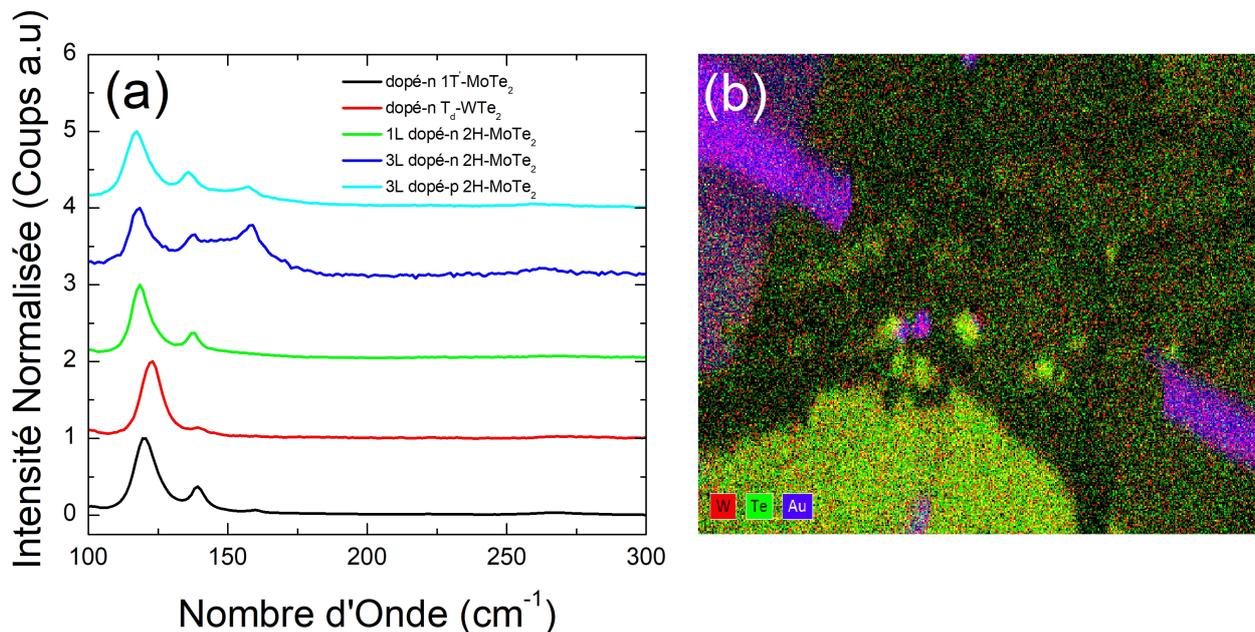


FIGURE 4.24 – (a) Différents échantillons de $2H-MoTe_2$, $1T'-MoTe_2$ et T_d-WTe_2 présentant les modes A_1 et E_{TO} du Tellure ayant pour seul point commun d'avoir subi un dopage électrostatique n (b) Mapping EDX réalisé grâce à un MEB sur un échantillon de T_d-WTe_2 ayant subi un dopage- n avec les éléments dénotés W (rouge) Te (vert) Au (violet)

La Fig.4.24(b) montre une cartographie EDX réalisé au MEB ne prenant en compte que les éléments W, Te et Au (Si et O du substrat ont été volontairement supprimés). Nous pouvons remarquer une répartition homogène de W sur l'échantillon, ainsi que les signaux de Au très localisés au niveau des contacts. Cependant, nous pouvons remarquer des îlots verts de Tellure à certains endroits, coïncidant avec les "taches" noires observées visuellement au microscope optique, ainsi qu'une énorme concentration au niveau du contact inférieur. Cette cartographie permet de visualiser la migration du Tellure et la formation d'agrégats induits par un dopage- n électrostatique.

4.8 Conclusions

La spectroscopie Raman est un outil efficace dans l'étude des transitions de phase dans les dichalcogénures de métaux de transition. Grâce à cette dernière nous avons pu observer la transition $1T'-T_d$ en température dans $MoTe_2$ à différentes épaisseurs. Nous avons constaté de la différence de température de transition grâce à la séparation du mode 6A_g en deux, et ainsi nous avons pu établir un diagramme de phase.

Nous avons également pu observer la transition 2H- $1T'$ pour la première fois dans MoTe₂ et prouvé que son mécanisme n'était pas purement induit par dopage électrostatique, remettant en question les études présentées dans la littérature. Nous avons donné une explication au décalage de 3 à 5 cm⁻¹ du mode A_{1g} de 2H-MoTe₂, revendiqué par ces études comme témoignant de la transition 2H- $1T'$. Ce décalage serait dû à un effet du dopage électrostatique que nous observons également dans des échantillons n'ayant pas montré de transition, ainsi qu'un effet de séparation de Davydov. Le décalage de 3 à 5 cm⁻¹ du mode A_{1g} n'étant pas suffisant pour correspondre au mode 8A_g de $1T'$ -MoTe₂, pour lequel il est nécessaire d'observer un décalage de 10 cm⁻¹. De plus, la constance du mode E_{2g}^1 de 2H-MoTe₂ ainsi que l'absence du mode $^{12}A_g$ est une preuve supplémentaire de l'absence de transition 2H- $1T'$. Le fait que nous ayons mis en évidence ces transitions de modes aux positions exactes renforce notre remise en question de l'observation de la littérature. Nous avons appuyé notre expérience grâce à un dopage sur un échantillon de $1T'$ -MoTe₂ qui n'a présenté aucune transition, réfutant ainsi le postulat de la réversibilité de la transition 2H- $1T'$ dans MoTe₂.

T_d -WTe₂ ne présente aucune transition induite par dopage électrostatique non plus.

Enfin, l'étude du comportement du Tellure et de sa migration induite par dopage électrostatique reste à étudier par de futures expériences, pouvant apporter une explication au mécanisme exact de la transition 2H- $1T'$ dans MoTe₂, ainsi que du rôle du Tellure métallique dans cette dernière.

Ce n'est donc pas le dopage qui induit directement la transition 2H- $1T'$ mais les lacunes en Tellure dans la matrice de MoTe₂. L'environnement d'agrégats de Tellure apportent probablement une stabilité à la formation de la phase $1T'$, ce qui expliquerait la non transition de la monocouche de 2H-MoTe₂.

La pseudo-phase $1T'$ -MoTe₂ à partir de 2H semble gelée énergétiquement de la même manière que pour la phase méta-stable $1T'$ -MoTe₂ synthétisée à haute température et gelée thermiquement par trempe (Chapitre 3).

D'une manière logique, le dopage n augmente la mobilité du Tellure comme nous l'observons dans chaque expérience de dopage. Ce que nous avons observé uniquement dans la Fig.4.14(b) est que le dopage p favorise la stabilisation de ces agrégats, davantage qu'un recuit. Cette observation montre la difficulté à doper électrostatiquement des échantillons de matériaux Tellurés. Dans nos conditions, la température (100°C) nécessaire au dopage par charge d'espace peut avoir un rôle favorisant la mobilité du Tellure, mais cette apparition d'agrégats a néanmoins été observée par Zakhidov *et al.* [52] avec une méthode de dopage différente, à température ambiante. Le dopage doit être précautionneux lorsqu'il s'agit de matériaux Tellurés, en particulier le dopage- n .

Chapitre 5

Transport et magnétorésistance dans WTe_2 en couches minces

En 1966 Brown[8] détaillait la structure cristallographique de $T_d\text{-WTe}_2$, tandis que Kabashima[9] s'intéressait aux propriétés de transport de ce dernier. Prédissant déjà une structure de bande complexe, il évoque un modèle à trois bandes, une d'électrons et deux de trous, pour concilier les mesures d'effet Hall montrant une domination électronique avec les mesures thermoélectriques indiquant une densité de trous supérieure. Plus tard, en 2000, Augustin *et al.*[116] se sont re-penchés sur le cas intéressant de WTe_2 en confrontant expérience et théorie. Grâce à des calculs de DFT-LDA (Density Functional Theory - Local Density Approximation) et à des expériences d'ARPES (Spectroscopie Photoélectronique Résolue en Angle) ils ont pu proposer pour la première fois une structure de bande pour $T_d\text{-WTe}_2$. Leurs résultats théoriques révèlent un caractère semi-métallique ainsi que métallique, le caractère semi-métallique venant d'un recouvrement $\text{Te-}5p/\text{W-}5d$ direct de 0.5 eV, tandis que le caractère métallique est dû à deux bandes métalliques classiques. Pour ces raisons, les auteurs ont classé WTe_2 comme un intermédiaire entre métal et semi-métal, un métal avec une faible densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Cependant une partie de ces résultats ne pouvaient être confirmés par les mesures ARPES par manque de précision.

Notons que ces premières études ne mentionnent pas le caractère topologique des bandes qui n'ont été prises en compte que plus récemment. En effet, La phase orthorhombique $T_d\text{-WTe}_2$, stable en conditions ambiantes, est une version distordue de la phase 1T et très proche de la phase $1T'$. C'est cette dernière qui le rend si intéressant car prédite comme créant la possibilité d'aspects topologiques, comme $1T'\text{-MoTe}_2$. Ainsi $T_d\text{-WTe}_2$ a été prédit comme étant un semi-métal de Weyl de Type-II[27, 66] possédant donc des nœuds de Weyl, ce qui en a donc fait un excellent candidat pour la recherche sur les modes de Majorana, sur les propriétés des matériaux topologiques et notamment de la topologie 2D car WTe_2 est exfoliable et mesurable en couches minces. Il a d'ailleurs été montré que la monocouche de WTe_2 possédait un courant de bords tandis que son intérieur devenait isolant en dessous de 100 K[42]. Prédit comme un isolant à effet Hall quantique de spin (QSH)[35, 36], il a également été montré qu'il existait une transition supraconductrice pouvant être induite par proximité avec un supraconducteur 2D NbSe_2 [47], ou par dopage électrostatique[39] ou encore par intercalation de potassium[40]. De manière non conventionnelle, la supraconductivité dans WTe_2 semble être favorisée par l'application d'un champ magnétique[41].

D'autres propriétés électroniques intéressantes ont également été découvertes pendant la dernière décennie, en particulier en couches minces. Nous allons présenter ces derniers ainsi que les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre.

5.1 Propriétés électroniques de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$

5.1.1 Énorme Magnétorésistance (EMR) dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ massif

Dans le contexte de la caractérisation du matériau et de ses propriétés intrinsèques, une caractéristique particulière découlant de la condition de semi-métal de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ a été observée : l'énorme magnétorésistance (EMR) de WTe_2 massif [Comme nous l'avons énoncé dans l'introduction de cette thèse, le choix de l'appellation "Énorme Magnétorésistance" (EMR) nous est propre. Toutes les citations que nous présentons parlent de "Giant Magnetoresistance" (GMR) ou "Extremely Large Magnetoresistance" (XRM) qui correspondent à l'EMR. Nous avons fait le choix de changer la dénomination pour éviter toute confusion avec un matériau magnétique présentant une GMR. Nous parlons bien ici d'une magnétorésistance non saturée de plusieurs ordres de grandeurs d'un semi-métal non magnétique, à différencier de la magnétorésistance saturée de quelques % d'un métal classique]. Ali *et al.*[77] présentent la magnétorésistance de WTe_2 massif, atteignant des valeurs "gigantesques" de 457 000% à 14,7 T et jusqu'à 13.10⁶% à 60 T (Fig.5.1(a)(b)(c)). La magnétorésistance MR s'exprime par :

$$MR(\%) = \frac{R(T) - R(0)}{R(0)} * 100 \quad (5.1)$$

Avec $R(T)$ la résistance observée en fonction du champ magnétique et $R(0)$ la résistance à champ nul. C'est la première fois qu'une telle magnétorésistance est observée dans un composé non magnétique et surtout, qu'il n'existe pas de point de saturation visible jusqu'au dessus de 60 T (soit la valeur maximale mesurée). Ali *et al.* proposent une explication, appuyée d'une structure de bande de WTe_2 massif, à cette EMR non saturée (Fig.5.1(d)) : la compensation électrons-trous au niveau de Fermi est pointée comme responsable de cette propriété. En effet, Ali *et al.* proposent un nouveau diagramme de bandes de WTe_2 massif, calculé par DFT GGA (Generalized Gradient Approximation), montrant un recouvrement indirect entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) au niveau de Fermi, dans la première zone de Brillouin entre Γ et X . Ainsi, comme le montre la représentation 3D des surfaces de Fermi de ce calcul, on peut remarquer deux paires de poches, une d'électrons et une de trous. D'après les auteurs, ces poches seraient d'une taille équivalente, ce qui leur permet de conclure sur une compensation électron-trou en accord avec les résultats d'EMR. Les auteurs laissent également entrevoir une anisotropie ainsi qu'une dépendance en température pour l'EMR dans WTe_2 massif, appuyé par une autre étude par la suite[117]. De plus, la qualité du matériau étudié joue un rôle visible dans les valeurs de magnétorésistances et pour le ratio de résistance résiduelle (RRR)[118, 119].

Plusieurs autres études ont proposé des structures de bandes électroniques pour WTe_2 massif dans le but d'expliquer ces propriétés d'EMR. Trois approches ont été abordées dans ce cadre, l'approche expérimentale qui se divise en deux avec l'étude des oscillations quantiques à basse température et haut champ magnétique, l'ARPES déjà évoqué, ainsi qu'une approche théorique via DFT.

Pletikosić *et al.*[120] ont réalisé une étude d'ARPES sur WTe_2 massif qui semble confirmer la thèse d'une structure à deux bandes de porteurs, et ont observé la compensation de charges dépendante de la température. Également, ils ont conforté l'importante anisotropie de la surface de Fermi de WTe_2 énoncée par Augustin *et al.*[116], qui serait selon eux une explication à l'anisotropie de la magnétorésistance. Lv *et al.*[121] présentent une étude théorique proposant une structure de bande électronique de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ également calculée par DFT-GGA. Cette dernière serait en faveur d'un modèle à deux bandes et confirmerait également la compensation électron-trou grâce à la taille équivalente des poches au niveau de Fermi, responsable de l'EMR. Lv *et al.* apportent également une quantification en densités de charges avec $n = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $p = 7,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, qui montre une compensation relative.

Plusieurs études approfondies des oscillations quantiques observables à haut champ magnétique

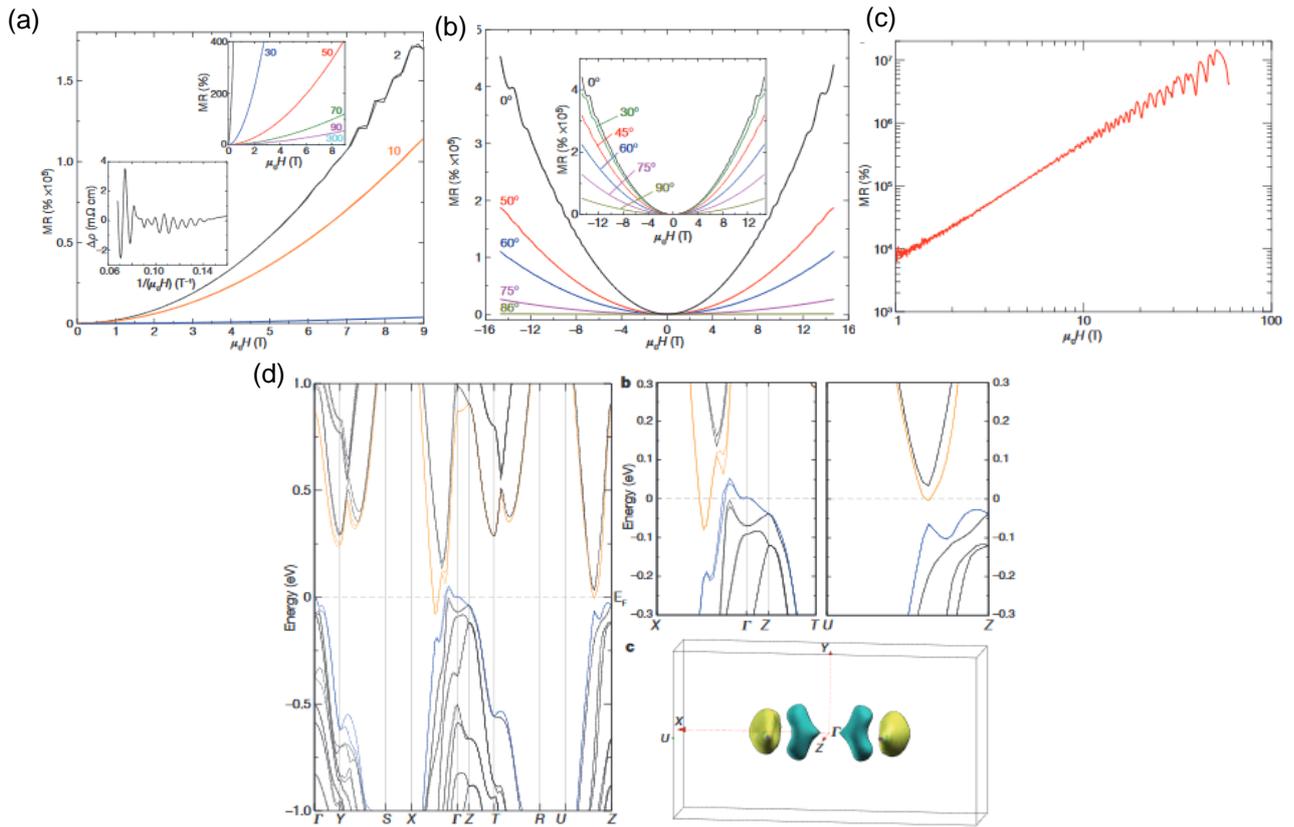


FIGURE 5.1 – Ali et al.[77] Magnétorésistances (MR(%)) de T_d -WTe₂ massif en fonction du champ magnétique mesurées (a) à différentes températures (b) à 4,5 K avec différentes orientations du champ magnétique par rapport à l'axe c du cristal (c) à 0.53 K jusqu'à 60 T. (d) Structure électronique de bandes de WTe₂ massif avec une focalisation sur les zones Γ -X et U -T, une représentation 3D des surfaces de Fermi montrant les poches d'électrons (jaunes) et de trous (bleues) centrées au point Γ .

dans WTe₂ massif ont révélé une structure électronique plus complexe mais similaire à celle proposée par Ali *et al.*, notamment par l'observation de trois [122] ou quatre fréquences d'oscillations [119, 123, 124]. Chaque fréquence correspondant en première approximation à une bande électronique, les auteurs respectifs avancent la présence de trois à quatre poches de porteurs, une d'électrons et deux de trous dans un cas, deux d'électrons et deux de trous dans l'autre, toujours entre Γ et X . Une étude en particulier avance la possibilité d'un changement dans la structure électronique en présence de champ magnétique par effet Zeeman et qui pourrait être à l'origine de l'EMR[124]. Dans une autre étude ARPES une poche supplémentaire centrée au point Γ à été observée, présentant ainsi un modèle à "neuf" bandes[125] dans la direction X - Γ - X (il faut ici comprendre deux fois quatre bandes par symétrie plus la bande centrée en Γ), qui ajoute la considération d'une texture de spin agissant directement sur la résistance du matériau, et où les auteurs proposent une contribution du couplage spin-orbite dans l'EMR. Il est cependant possible que la présence de la bande centrée en Γ soit sensible à la valeur du niveau de Fermi, ce qui expliquerait qu'elle n'apparaisse pas dans toutes les études ARPES. Une paire de bandes observée en ARPES ou par analyse d'oscillations quantiques de Shubnikov de Haas (QO SdH) est en réalité une bande séparée en deux. Dans une étude de transport, ces paires ne sont pas visibles et apparaissent comme une unique bande car les charges de ces dernières ont la même mobilité, ainsi elles se confondent et sont équivalentes en

transport. Un modèle à quatre bandes en ARPES ou QO SdH correspond donc à un modèle à deux bandes en transport, soit celui présenté par Ali *et al.*[77]. L'observation d'une bande supplémentaire dans le modèle à "neuf" bandes propose donc une alternative intéressante, soit un modèle à trois bandes en mesure de transport. Dans la section expérimentale qui va suivre, nous allons proposer une comparaison entre des modélisations à deux et trois bandes grâce à ces études.

Ces différentes études semblent *in fine* converger vers la présence de quatre bandes (deux trous, deux électrons) dont la compensation pourrait être à l'origine de l'EMR dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ massif, sans l'expliquer complètement. Plusieurs questions peuvent être soulevées. WTe_2 étant un matériau lamellaire, il est possible de l'exfolier jusqu'à la limite bi-dimensionnelle. Les propriétés 3D, en particulier l'EMR, sont-elles conservées à 2D ? La compensation électron-trou est-elle toujours présente en 2D ? Ou encore, l'étude en basses dimensions peut-elle aider à comprendre le comportement 3D ?

5.1.2 Évolution de l'EMR dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ en couches fines

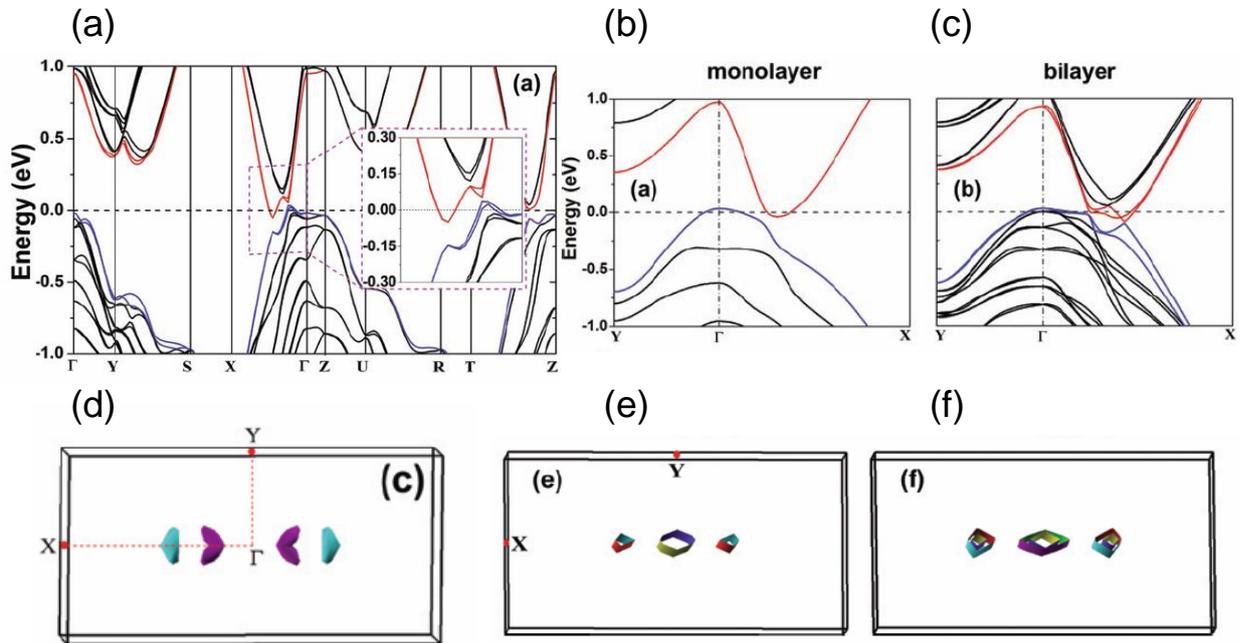


FIGURE 5.2 – Lv *et al.*[121] Structure de bandes électroniques de WTe_2 (a) Cristal massif avec l'encart focalisé sur la zone de recouvrement indirecte entre Γ -X (b) monocouche et (c) bicouche entre X- Γ -X. Les représentations des surfaces de Fermi de WTe_2 (d) Cristal massif (e) monocouche (f) bicouche.

Lv *et al.*[121] semblent justifier que l'anisotropie de la surface de Fermi de WTe_2 massif témoignerait du caractère 2D du cristal, du fait d'un empilement de plans. Cette étude crée un pont entre la 3D et la 2D en proposant les calculs de l'évolution de la structure de bande de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ massif (Fig.5.2(a)) jusqu'à la bi-couche (Fig.5.2(c)) et la monocouche (Fig.5.2(b)). Conformément à l'observation sur l'anisotropie, la monocouche semble posséder des propriétés semblables au cristal massif. La surface de Fermi (Fig.5.2(d)(e)(f)) confirme la conservation de la compensation électron-trou quantifiée avec $n = p = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour la monocouche et $n = p = 1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour la bi-couche. Cette dernière serait accompagnée d'une grande mobilité de charges soumise à l'anisotropie de la surface de Fermi. Toutes ces conditions justifieraient la présence de l'EMR quelle que soit l'épaisseur d'un échantillon de WTe_2 . Les calculs étant réalisés à 0 K, Lv *et al.*[121] précisent que l'EMR dans la monocouche pourrait n'être présente qu'à des températures extrêmement basses, et

diminuerait avec son augmentation.

Wang *et al.*[126] ont mesuré l'évolution de la magnétorésistance en fonction de l'épaisseur de T_d -WTe₂. L'expérience révèle deux choses, premièrement que l'épaisseur a un impact sur la magnétorésistance, deuxièmement qu'il existe une transition métal-isolant entre 6 et 4 couches. Les auteurs observent une diminution de la magnétorésistance de l'ordre de 9000% à 14 T pour un cristal massif, 500% à 14 T pour un échantillon de 33 nm jusqu'à une MR minimale de l'ordre de 20% à 12 T pour un échantillon de 6 couches à 0,25 K. Présentés dans la Fig.5.3(a) et (c), cette évolution est accompagnée d'une modélisation simultanée de la magnétorésistance et de l'effet Hall grâce à un modèle à deux bandes permettant de quantifier les densités de charges et leur mobilités. On remarque dans la Fig.5.3(f) un écart à la compensation entre $0,7 < p/n < 1,5$, cependant les auteurs pointent la diminution de la mobilité de charges comme responsable de la disparition de l'EMR. Ils soulèvent également la question de l'exposition à l'air et de la qualité de la surface de WTe₂ en couches fines, qui s'avérera être très sensible à l'oxydation[127]. Cette étude montre également l'apparition d'anti-localisation faible à basse température visible à partir de 10 couches. Ce phénomène complique considérablement la modélisation classique et requiert une attention particulière.

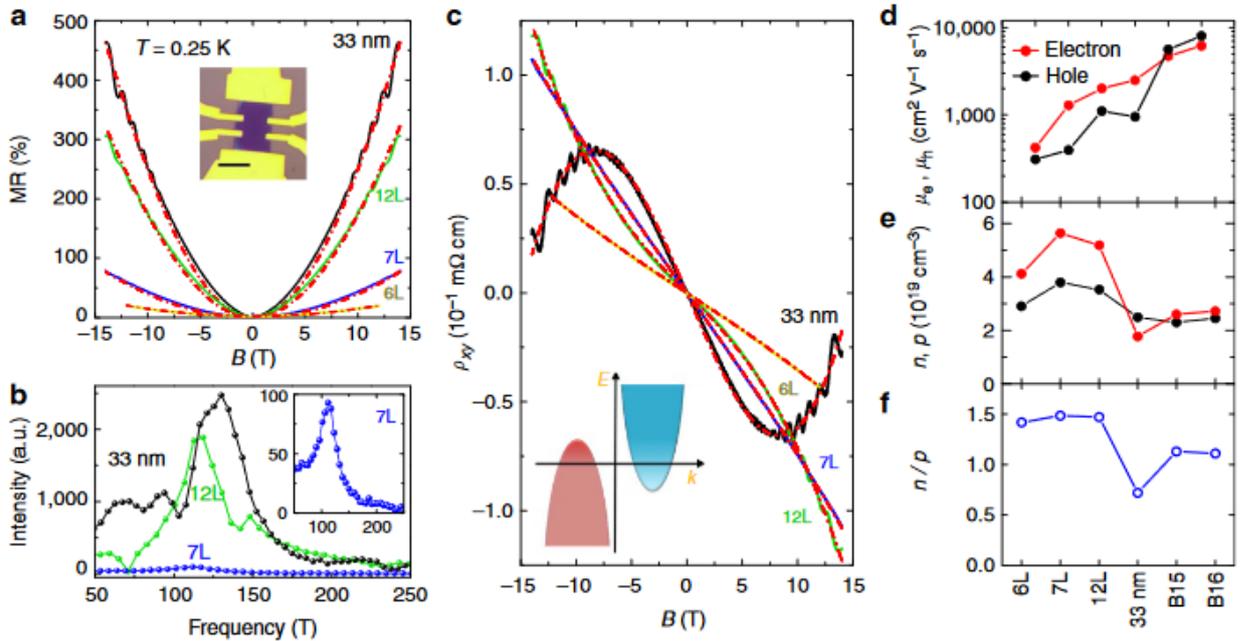


FIGURE 5.3 – Wang et al.[126] (a) Magnétorésistances (MR(%)) en fonction de l'épaisseur à 0,25 K (b) Fréquences Shubnikov de Haas (c) Mesures Hall en fonction de l'épaisseur. Évolutions en fonction des épaisseurs à 0,25 K (d) des mobilités de charges (e) des densités de porteurs (f) du rapport des densités n/p .

Une solution pour annuler cet écart à la compensation serait de pouvoir doper un échantillon 2D. Il existe plusieurs méthodes pour doper une couche mince, un dopage par intercalation au Lithium[128] a montré un certain contrôle sur la densité de porteurs, pouvant faire varier le rapport p/n de 0,84 à 1,08 dans un échantillon de 70 nm. Le dopage électrostatique dans WTe₂ s'avère intéressant car il a la capacité d'avoir un effet à longue portée[129]. Là où il est d'habitude contraint à quelques nanomètres d'épaisseur, un échantillon de 48 nm a montré des signes clairs de dopage électrostatique par effet de champ induit par une grille sur Si/SiO₂. Liu *et al.*[130] ont mesuré une évolution par dopage électrostatique de la magnétorésistance dans un échantillon de WTe₂ de 10 nm d'épaisseur. L'échantillon est dopé par le substrat de Si à travers une couche de SiO₂ et de h-BN. Les auteurs supposent que leurs échantillons, avec une magnétorésistance de 12% à 9 T à 2 K, sont intrinsèquement dopés n à cause de leurs conditions de fabrication et à l'exposition de leur surface.

Selon le modèle à deux porteurs utilisé pour modéliser leurs courbes, Liu *et al.*[130] parviennent à observer une augmentation de la magnétorésistance de l'ordre 150% entre des tensions de grilles de +80 V et -80 V correspondant à un changement de différence de charge de $n_e - n_h = 1, 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (notons ici que dans le texte les auteurs parlent d'un changement de 850% en comparant leur plus grande MR à 1.9 K et leur plus petite à 150 K ce qui n'est pas très utile, ni très légitime). Les auteurs évoquent également que, mathématiquement, il serait possible d'atteindre une augmentation de 8400% de la magnétorésistances dans les mêmes conditions en ayant une compensation électron trou $n_e - n_h = 0$ et une mobilité de charge de $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette extrapolation est cependant très simpliste.

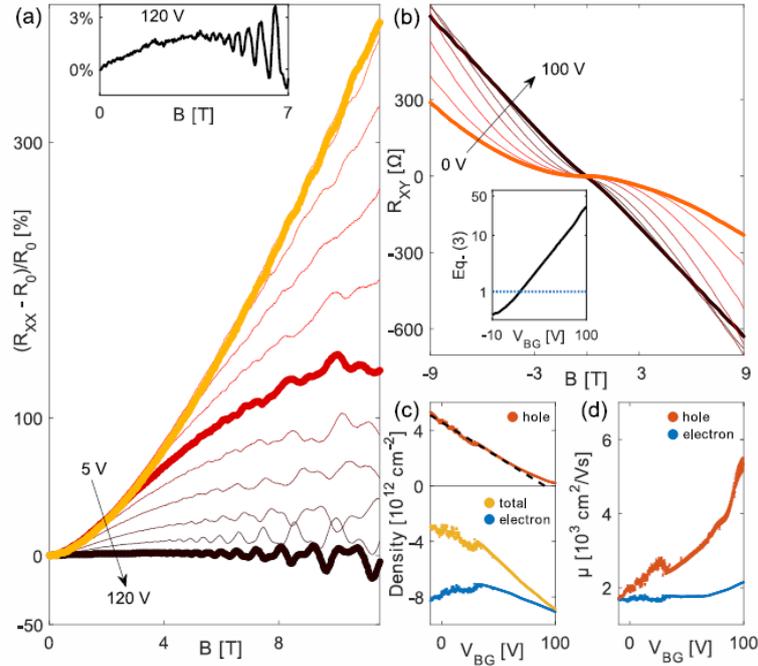


FIGURE 5.4 – Fatemi *et al.*[131] (a) Magnétorésistances (MR(%)) en fonction de la tension de grille à 0,03 K (b) Mesure Hall en fonction de la tension de grille à 0,3 K (c) Évolutions des densités de porteurs en fonction de la tension de grille (d) et des mobilités de charges.

Dans le contexte d'études de matériaux 2D, la qualité des couches fines est primordiale et leur condition de nano-matériaux rend cette dernière difficile à préserver. Si certains matériaux comme le graphène supportent aisément le contact de l'air, $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ devient très sensible en dessous de six couches[126]. Ainsi, Fatemi *et al.*[131] ont réalisé une prouesse expérimentale en fabriquant un dispositif de mesure de transport d'un échantillon de 3 couches de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ encapsulée par du h-BN en boîte à gants. Les contacts sont de plus fait par l'intermédiaire de couches minces de graphène en couches minces (Few Layer Graphene, FLG) également prises entre les deux couches de h-BN et contactées ensuite par des contacts standard en Cr/Au au bord du h-BN. Les précautions prises semblent être récompensées dès la mesure du RRR = 13 qui témoigne du caractère métallique de l'échantillon (Fig.5.4). De plus, les auteurs ont réalisé en parallèle la même expérience avec un échantillon de trois couches non encapsulé et observent un comportement isolant pour ce dernier en accord avec les études précédentes[126]. La magnétorésistance mesurée à 11,5 T et à 30 mK s'élève à 400% non saturée, et disparaît progressivement avec le dopage électrostatique (appliqué par l'intermédiaire du substrat SiO_2 sur Si dopé) jusqu'à atteindre 3% avec une saturation pour tension de grille de 87 V. La modélisation à deux porteurs révèle des mobilités relativement élevées ($\mu_e = \mu_h = 2.10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui se rapprochent de celles prédites par Lv *et al.*[121]. Si cette expérience de dopage semble prouver que la compensation électron-trou est primordiale pour l'EMR, on remarque que même à 0 V les charges ne sont pas réellement compensées, ce qui pourrait ex-

pliquer une magnétorésistance relativement faible de 400% comparée au cristal massif. Cependant, ces résultats montrent qu'un échantillon de trois couches de T_d -WTe₂ peut avoir un comportement proche d'un cristal massif, en accord avec la théorie[121], s'il n'est pas exposé à l'air.

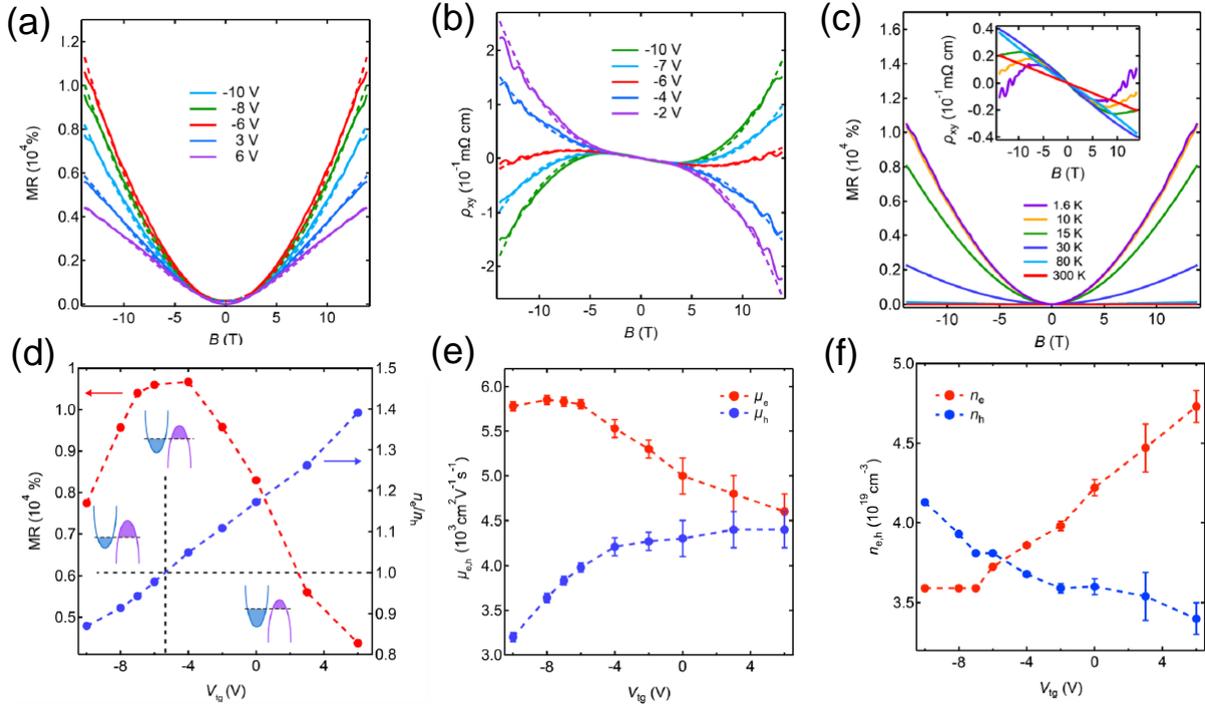


FIGURE 5.5 – Wang et al.[132] (a) Magnétorésistances (MR(%)) en fonction de la tension de grille à 1,6 K (b) Mesure Hall en fonction de la tension de grille (c) Magnétorésistances à -6 V en fonction de la température, l'encart mesure Hall à -6 V. Évolutions en fonction de la tension de grille pour 14 T à 1,6 K (d) de la MR(%) (e) des mobilités de charges (f) des densités de porteurs.

Wang *et al.*[132] proposeront en 2019 une expérience similaire sur un échantillon de T_d -WTe₂ de 10 nm d'épaisseur encapsulé entre SiO₂ et h-BN, avec un RRR = 64. Cette fois-ci, les auteurs utilisent une top-gate en graphite (FLG) pour le dopage électrostatique pour essayer d'atteindre le point de compensation et non de s'en écarter. Ils parviennent ainsi à observer un maximum de magnétorésistance (environ 10 600% à 14 T et 1,6 K) accompagné d'un changement de polarité de l'effet Hall en faisant varier la tension de grille (Fig. 5.5). Une modélisation à deux bandes, de la MR et de l'effet Hall en simultanés, leur a permis de déterminer que le maximum de magnétorésistance correspondant à la courbe Hall la plus horizontale coïncidait avec les valeurs de densités les plus proches de la compensation. Cela correspond à $n_e = n_h = 3,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour $\mu_h = 4\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_e = 5\,800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque les valeurs de densités s'écartent de la compensation, ils observent une décroissance rapide de la magnétorésistance. Les auteurs notent que les mobilités de charges ont une influence sur l'intensité de l'EMR non saturée, mais non sur son existence. La localisation faible et l'anti-localisation faible, observées en couche fines de WTe₂ [126, 130, 133, 134, 135, 136], ont donc un effet direct sur cette dernière, influençant la mobilité des charges. Il est important de constater que ni Fatemi *et al.*[131], ni Wang *et al.*[132] n'en observent dans leurs échantillons respectifs de trois couches et 10 nm, témoignant de leur qualités. Les conditions pour observer l'EMR restent donc délicates, c'est pourquoi de nombreux phénomènes comme la non stœchiométrie[135], l'exposition à l'air[126], la fabrication[130], la pression[123], la température[126, 130, 131, 36, 136] et l'orientation du champ magnétique[133, 134, 117] ont une influence sur les propriétés de magnéto-transport de T_d -WTe₂.

Les résultats de RRR et de magnétorésistance ainsi que les densités de porteurs et leurs mobilités (dans le cadre d'un modèle à deux porteurs) des études citées précédemment sont résumées dans

les tableaux 5.1 et 5.2.

Étude	Épaisseur	RRR	MR(%)	T (K)	B (T)
Ali et al.[77]	Cristal massif	370	452 000%	4,5 K	14,7 T
Ali et al.[118]	Cristal massif	1250	$1,75 \cdot 10^6\%$	2 K	9 T
Cai et al.[123]	Cristal massif	184	$1,25 \cdot 10^5\%$	0,3 K	14,5 T
Zhu et al.[119]	Cristal massif	1254	$3,1 \cdot 10^6\%$	0,74 K	10 T
Xiang et al.[122]	Cristal massif		1850%	2,5 K	8 T
Wang et al.[126]	33 nm		500%	0,25 K	14 T
	12 nm		300%	0,25 K	14 T
	6 nm		20%	0,25 K	12 T
Wang et al.[128]	70 nm	55	20 000%	2 K	14 T
Liu et al.[130]	10 nm		12%	2K	9T
Fatemi et al.[131]	3 couches (encaps.)	13	400%	30 mK	11,5 T
Gao et al.[135]	10 nm (PLD)	2	25%	2 K	14 T
Wang et al.[132]	10 nm (encaps.)	64	8000%	1,6 K	14 T
	10 nm (encaps.)		10 600%	1,6 K	14 T
Labracherie[137]	50 nm	23	440%	4,2 K	6 T
	100 nm	80	16 000%	4,2 K	12 T

TABLE 5.1 – Ensemble des valeurs relative au magnéto-transport et aux propriétés électroniques de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ de la littérature de 2014 à aujourd’hui. Avec RRR = ratio de résistance résiduelle, MR(%) défini à l’eq.5.1

Étude	Épaisseur	n_e	n_h	μ_e	μ_h
Ali et al.[118]			$1,67 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	
Lv et al.[121]‡	Cristal massif	$7,5 \cdot 10^{19}$	$7,7 \cdot 10^{19}$	$24,9 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^3$
	Monocouche	$1,6 \cdot 10^{13}\dagger$	$1,6 \cdot 10^{13}\dagger$	$7,1 \cdot 10^3$	$10,6 \cdot 10^3$
Zhu et al.[119]	Cristal massif	$6,64 \cdot 10^{19}$	$6,9 \cdot 10^{19}$		
Xiang et al.[122]	Cristal massif	$2,42 \cdot 10^{19}$	$1,79 \cdot 10^{19}$	1045	1164
Wang et al.[126]	33 nm	$2 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	2300	900
	12 nm	$5,5 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	2000	1000
	6 nm	$4,2 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{19}$	400	300
Wang et al.[128]	70 nm	$2,45 \cdot 10^{19}$	$2,45 \cdot 10^{19}$	4000	7700
Liu et al.[130]	10 nm			1000	1000
Fatemi et al.[131]	3 couches (encaps.)	$8,10 \cdot 10^{12}\dagger$	$4,10 \cdot 10^{12}\dagger$	2100	2100
Gao et al.[135]	10 nm (PLD)	$5,74 \cdot 10^{19}$	$3,04 \cdot 10^{19}$	730	730
Wang et al.[132]	10 nm (encaps.)	$4,2 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	5000	4200
	10 nm (encaps.)	$3,7 \cdot 10^{19}$	$3,8 \cdot 10^{19}$	5500	4000
Labracherie[137]	50 nm	$3,24 \cdot 10^{19}$	$3,13 \cdot 10^{19}$	2500	2300
	100 nm	$4,38 \cdot 10^{19}$	$4,43 \cdot 10^{19}$	7100	5600

TABLE 5.2 – Ensemble des valeurs relative au magnéto-transport et aux propriétés électroniques de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ de la littérature de 2014 à aujourd’hui. Avec n_e et n_h les densités en électrons et en trous respectivement données en cm^{-3} († sauf pour Lv et al.[121] monocouche et Fatemi et al.[131] en cm^{-2}). μ_e et μ_h respectivement les mobilités des électrons et des trous données en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les études marquées d’un ‡ sont des résultats purement théoriques.

Les considérations mentionnées précédemment ne concernent pas les échantillons monocouche et bicouche qui semblent être de nature différente. La prédiction théorique de Lv *et al.* concernant la compensation électron-trou semble pourtant indiquer que mono et bicouches pourraient avoir les mêmes propriétés que le WTe_2 massif. Cependant Wang *et al.*[126] évoquent une conductance trop faible pour être mesurée pour une monocouche. La micro-ARPES a permis d’observer une

transition métal-isolant entre trois et deux couches [138, 139] encapsulées dans du graphène. Fei et al. [42] montrent que pour leurs échantillons encapsulés : la tricouche est métallique, la bicouche est isolante, et la monocouche est un isolant topologique avec une conduction de bord. Aucune EMR n'a été reportée pour ces monocouches encapsulées, des oscillations quantiques ont cependant été observées[140], puis réfutées dans une étude prouvant que la source de ces oscillations provenait de la grille de graphite utilisée pour réaliser le dopage[76].

5.2 Résultats expérimentaux

Dans ce contexte, ce chapitre s'inscrit dans la compréhension des propriétés électroniques de T_d - WTe_2 en couches minces. Il sera proposé une étude de magnétorésistance et d'effet Hall comparative sur trois échantillons d'épaisseurs différentes à différentes températures. Le choix a délibérément été fait de ne pas réaliser de dopage électrostatique sur nos échantillons de WTe_2 . En effet, abordé dans le Chapitre 4, le Tellure est un élément très mobile qui, sous certaines conditions externes, peut de désolidariser de sa matrice. Les matériaux Tellurés que nous avons étudiés, dont WTe_2 , ont tendance à former des agrégats de Tellure sous effet du dopage. Pour éviter toute confusion potentielle avec des agrégats de Tellure, nous avons pris soin d'éviter tout dopage et exposition à des températures trop élevées. Les expériences de magnétorésistance et d'effet Hall seront modélisées à deux et trois bandes pour réaliser une étude comparative. Les études évoquées dans l'introduction présentent presque exclusivement des modélisations à deux bandes tandis que la structure électronique de T_d - WTe_2 semble être plus complexe, comme discuté plus haut. Nous allons donc discuter de l'utilité d'une modélisation à trois bandes pour rendre compte des propriétés de magnéto-transport mesurées. Les échantillons présentés seront nommés S1, S2 et S3 différenciés par leur épaisseur respectivement de 30 nm, 6,5 nm et 3 nm. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur l'échantillon S1 et nous évoquerons les deux autres ensuite. Notons également que nous avons tenté deux expériences de magnéto-transport sur des échantillons monocouches mais ces derniers étaient beaucoup plus résistifs que les autres (500 k Ω et 1 M Ω) et n'ont pas été mesurés.

5.2.1 Échantillon épais WTe_2 -S1 : 30 nm

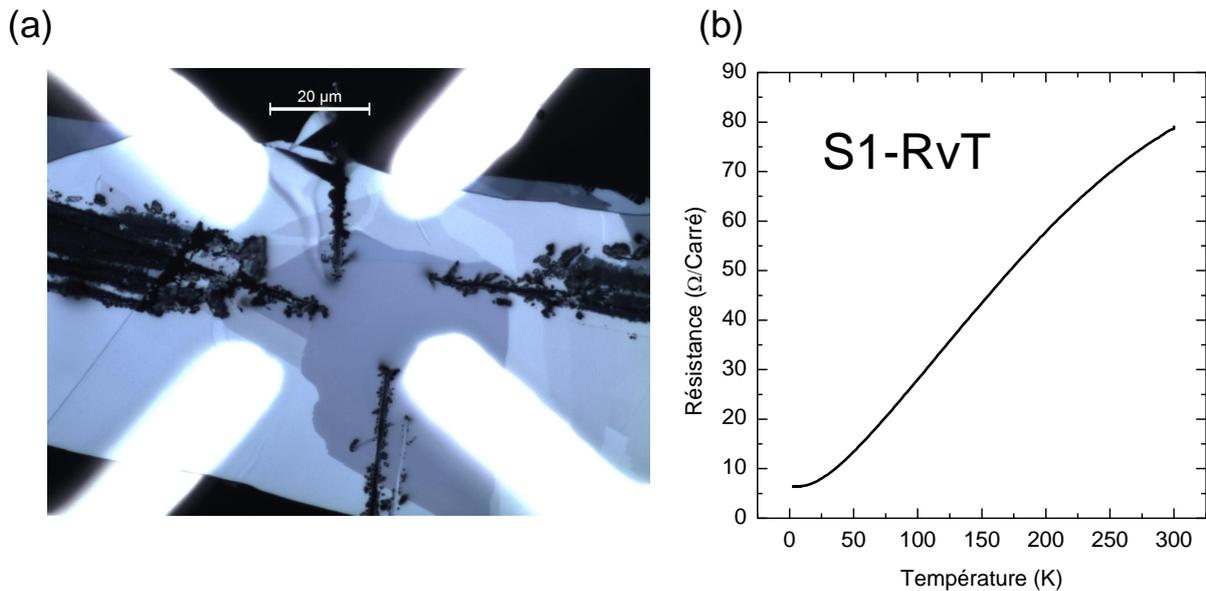


FIGURE 5.6 – (a) Photographie optique de WTe_2 -S1 grossi 100x, les quatre rectangles blancs lumineux sont les contacts d'or déposés par évaporation. (b) Évolution de la résistance en fonction de la température.

L'échantillon S1 de 30 nm d'épaisseur a été préparé par collage anodique puis contacté par évaporation d'or à l'aide d'un masque physique comme expliqué dans le Chapitre 2. Une photographie optique de ce dernier est présentée sur la Fig.5.6(a), on peut y voir les contacts en or et les micro-fissures réalisées au micro-manipulateur pour donner la configuration de mesure van der Pauw (VdP). Les mesures de magnétorésistance et Hall ont été réalisées à l'aide d'un système de mesure de propriétés physiques (PPMS-Quantum design). La Fig.5.6(b) montre l'évolution de la résistance de S1 en fonction de la température de 300 K à 1,8 K. Nous pouvons remarquer un comportement

métallique avec un ratio de résistance résiduelle (RRR) de 13. Nous pouvons également remarquer une légère saturation à partir de 20 K, sans basculer dans un comportement isolant. S1 présente donc peu de signes d'une éventuelle oxydation même sans être encapsulé.

Magnétorésistance et mesure de l'effet Hall

L'application d'un champ magnétique sur un matériau provoque une réponse sur sa résistance électrique longitudinale : la magnétorésistance. Elle peut-être positive ou négative selon les propriétés magnétiques du matériau ou selon l'angle d'application du champ[133]. Dans le cas d'un semi-métal compensé comme WTe_2 , la réponse s'avère être une énorme magnétorésistance positive non saturée[77]. La seconde réponse est dans le cas particulier de l'application d'un champ perpendiculaire au courant, qui provoque une déviation des charges en engendre une tension transverse : c'est l'effet Hall. Selon les modèles, les mesures de magnétorésistance et d'effet Hall permettent de déterminer les densités de porteurs et leur mobilités.

Une série de dix mesures a été réalisée sur l'échantillon WTe_2 -S1. Nous avons observé l'évolution de la magnétorésistance (Fig.5.7(a)) et de l'effet Hall (Fig.5.7(b)) à dix températures différentes allant de 24 K à 1,8 K. D'après l'Eq.5.1 et la Fig.5.7(a) nous pouvons observer $MR(\%) = 301\%$ à 9 T pour une température de 1,8 K. Nous pouvons également remarquer une légère augmentation de la MR lorsque la température diminue avec $MR(\%) = 215\%$ à 24 K et $MR(\%) = 283\%$ à 12 K. Ces valeurs de MR sont cohérentes avec la littérature [126, 130, 131, 135, 137] renseignées dans le Tableau 5.1. La Fig.5.7(b) présente les mesures Hall réalisées en parallèle de la magnétorésistances.

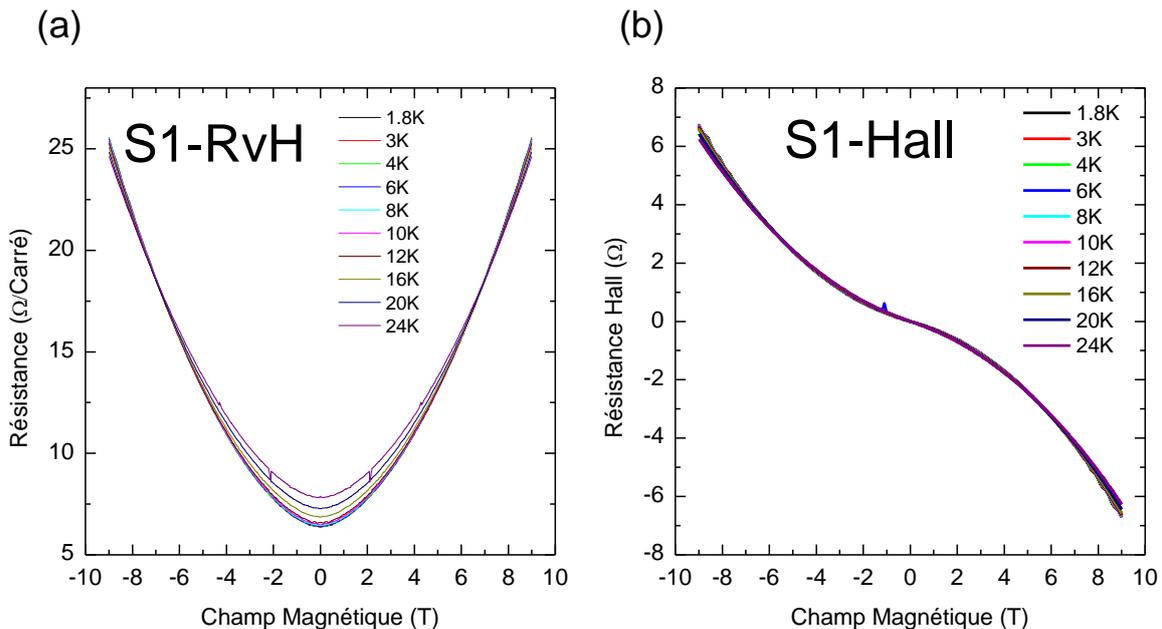


FIGURE 5.7 – WTe_2 -S1 (a) Magnétorésistance et (b) effet Hall en fonction du champ à différentes températures.

Ces mesures nous ont permis de réaliser des modélisations selon un modèle simple à deux bandes et extensible à trois bandes. Le modèle original est donné par[141] :

$$\hat{\sigma} = \frac{en_i\mu_i}{1 + (\mu_i B)^2} * \begin{pmatrix} 1 & -\mu_i B \\ \mu_i B & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Avec $\hat{\sigma}$ la conductivité, e la charge élémentaire $= 1,6 \cdot 10^{-19} C$, n_i la densité de porteurs, μ_i la mobilités des charges et B le champ magnétique externe.

Nous avons donc pour deux bandes :

$$\sigma_{xx} = \frac{en_e\mu_e}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{en_h\mu_h}{1 + (\mu_h B)^2} \quad (5.3)$$

et

$$\sigma_{xy} = \frac{-en_e\mu_e^2 B}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{en_h\mu_h^2 B}{1 + (\mu_h B)^2} \quad (5.4)$$

Avec n_e et μ_e respectivement la densité et la mobilité des électrons, n_h et μ_h respectivement la densité et la mobilités des trous.

Pour un modèle à trois bandes (une électron, et deux bandes trous) nous obtenons :

$$\sigma_{xx} = \frac{en_e\mu_e}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{en_{h1}\mu_{h1}}{1 + (\mu_{h1} B)^2} + \frac{en_{h2}\mu_{h2}}{1 + (\mu_{h2} B)^2} \quad (5.5)$$

et

$$\sigma_{xy} = \frac{-en_e\mu_e^2 B}{1 + (\mu_e B)^2} + \frac{en_{h1}\mu_{h1}^2 B}{1 + (\mu_{h1} B)^2} + \frac{en_{h2}\mu_{h2}^2 B}{1 + (\mu_{h2} B)^2} \quad (5.6)$$

Avec n_{h1} la densité de porteurs de la première poche de trous et μ_{h1} leur mobilité, n_{h2} la densité de porteurs de la seconde poche de trous et μ_{h2} leur mobilité. Les dénominations "première" et "seconde" sont arbitraires et ne reflètent aucune classification d'un ordre d'importance.

Les formulations initiales étant données pour la conductivité, nous avons fait le choix de modéliser nos mesures en conductivité plutôt qu'en résistance. Cela permet de ne pas avoir à inverser analytiquement le tenseur de conductivité, qui est souvent utilisé avec des approximations à haut champ ou bas champ dans la littérature. Les modélisations à deux et trois bandes obtenues grâce aux Eq.(5.3),(5.4),(5.5),(5.6) ont été réalisées simultanément sur σ_{xx} et σ_{xy} .

Une précaution supplémentaire est ici à considérer lors de l'ajustement simultané des paramètres de modélisation de σ_{xx} et σ_{xy} : l'amplitude de variation en champ magnétique de σ_{xx} étant 10x plus grande, et le modèle étant fortement non-linéaire par rapport aux paramètres, il est possible que l'algorithme d'optimisation privilégie des paramètres donnant une courbe légèrement plus proche des points expérimentaux en σ_{xx} et plus éloignés de ceux en σ_{xy} . C'est-à-dire que l'erreur sur σ_{xx} a plus de poids dans l'optimisation. Une solution est d'augmenter numériquement le poids de σ_{xy} dans l'algorithme pour le rendre équivalent à celui de σ_{xx} . La Fig.5.8 illustre l'importance de ce poids numérique sur les courbes modélisées : on peut y voir la différence de modélisation à deux et trois bandes pour la température de 1,8 K pour différents poids (ici un facteur multiplicatif P allant de 1 à 3). On remarque que la correction apportée par le poids n'a que très peu d'impact sur la modélisation de la magnéto-conductance, mais un impact non négligeable sur la conductance transverse. Cette influence s'observe surtout sur les courbes du modèle à trois bandes, très visible entre la rouge et la cyan à fort champ magnétique. Pour le modèle à deux bandes, plus simple, nous constatons l'absence d'impact du poids sur les courbes du modèle à deux bandes, qui sont presque parfaitement superposées. Les paramètres de modélisation à deux et trois bandes avec la correction du poids sont résumés dans le Tableau 5.3. On remarque la robustesse des paramètres du modèle à deux bandes alors que les paramètres optimisés du modèle à trois bandes varient significativement entre $P = 1$ et $P = 2$ ou 3 qui sont équivalents.

Nous pouvons également constater que lorsque le poids statistique est correctement pris en compte, le modèle à 3 bandes est significativement "meilleur" que le modèle à 2 bandes. Ce résultat n'est pas une surprise d'un point de vue numérique (le modèle est plus complexe donc, dans le pire des cas il est équivalent au modèle à 2 bandes), mais il permet d'ouvrir une autre voie pour analyser les courbes de magnéto-transport dans WTe_2 .

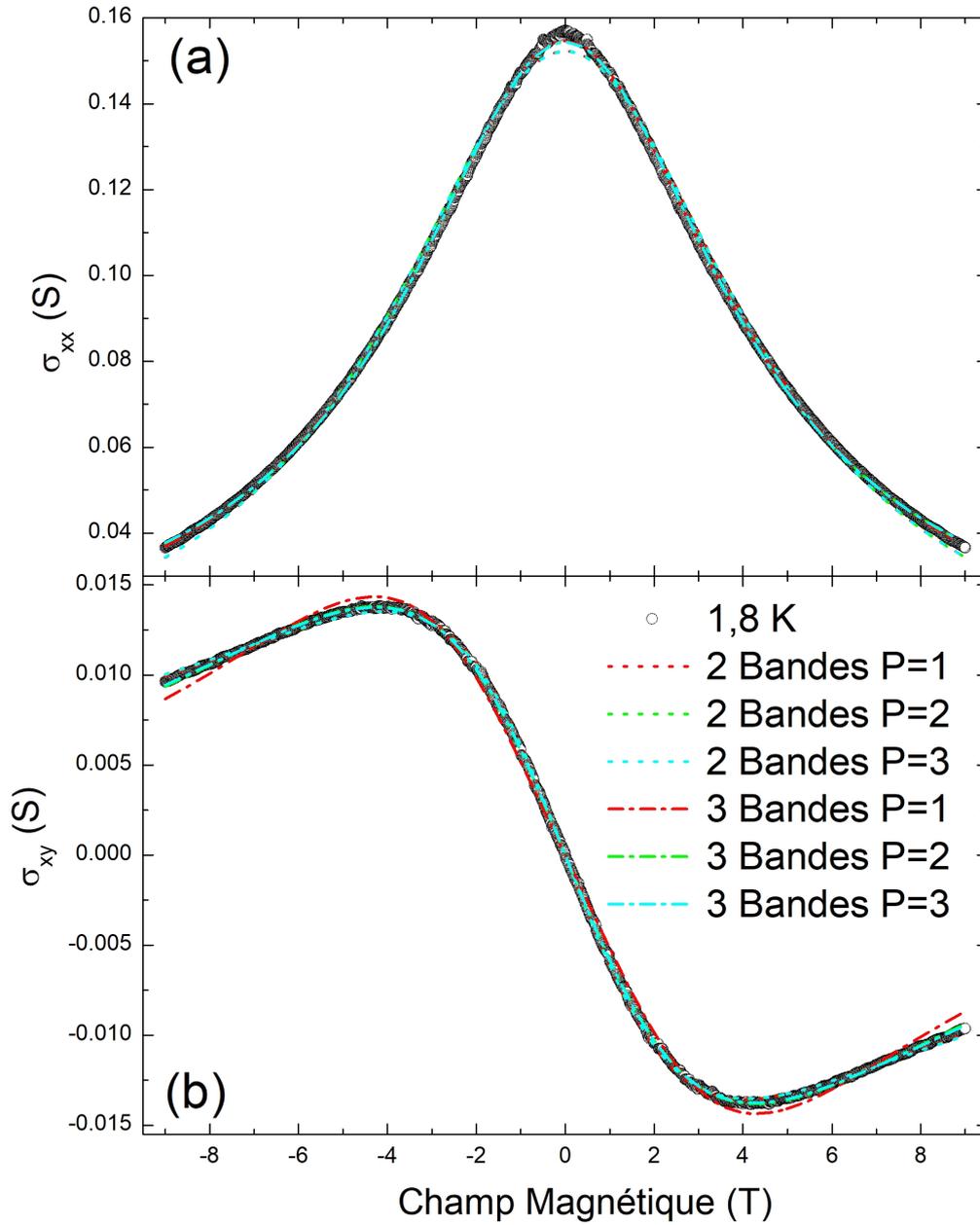


FIGURE 5.8 – $\text{WTe}_2\text{-S1}$ à 1,8 K et modélisation à deux (pointillés) et trois (trait-point) bandes avec influence du poids (P) (a) Magnétoconductance (b) Conductance Hall

Poids	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_h ($\cdot 10^{19}$)	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_{h1} ($\cdot 10^{19}$)	n_{h2} ($\cdot 10^{19}$)
1	8,789	6,622	8,252	5,122	3,192
2	8,809	6,603	8,003	6,571	4,852
3	8,814	6,602	7,971	7,309	4,944
	μ_e	μ_h	μ_e	μ_h	μ_{h2}
1	2120	1975	2219	968	2801
2	2114	1981	2261	387	2373
3	2113	1981	2266	335	2353

TABLE 5.3 – Densités de porteurs données en cm^{-3} et mobilités de charges données en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de l'échantillon S1 à 1,8 K avec une correction de poids, modèles à deux et trois bandes

Après avoir pris en compte le poids statistique des deux composantes du tenseur de conductivité dans l'optimisation des paramètres de modélisation, nous pouvons présenter les courbes modélisées à différentes températures dans les Fig.5.9 pour la magnétoconductance et Fig.5.10 pour la conductance Hall.

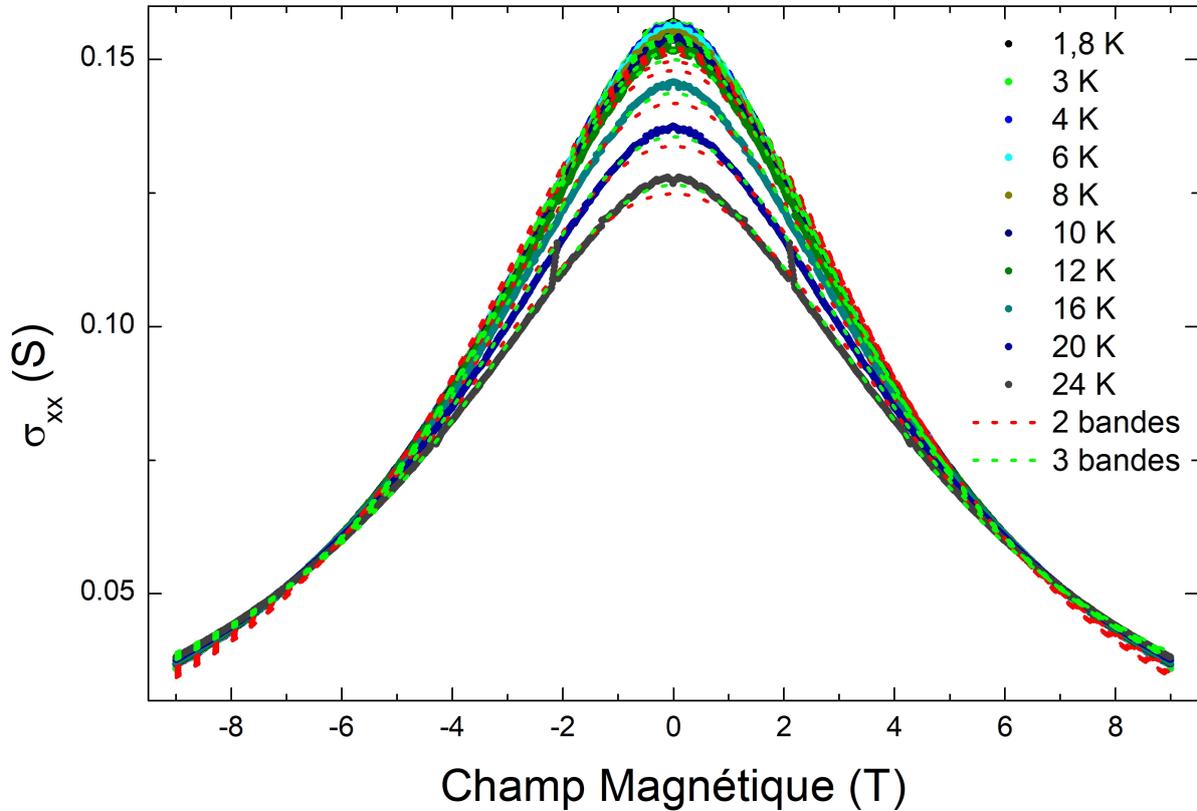


FIGURE 5.9 – WTe_2 -S1 Magnétoconductance pour toutes les températures entre 24 K et 1,8 K et courbes modélisées à deux bandes par Eq.(5.3) (pointillés rouges) et trois bandes par Eq.(5.5) (pointillés verts)

Dans les Fig.5.9 et Fig.5.10 les mesures expérimentales sont données par les courbes solides tandis que les modélisations à deux et trois bandes sont données par les courbes en pointillés, respectivement rouges et vertes. Nous pouvons observer que dans les deux cas, les modélisations sont plus fidèles à l'expérience à haut champ pour la magnéto-conductance. La modélisation semble s'éloigner de l'expérience autour du champ nul, et cet effet est accentué avec la diminution de la température. Cela pourrait s'expliquer par un léger effet de localisation, visible dans la Fig.5.6(b) à basse température. Ces modélisations ont néanmoins permis de déterminer les densités de porteurs et leur mobilités. Elles sont présentées en fonction de la température et du modèle utilisé dans le Tab.5.4 pour les densités données en cm^{-3} et dans le Tab.5.5 pour les mobilités données en $\text{cm}^{-2}.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Nous pouvons observer une différence significative entre les deux modèles. Bien que les deux semblent s'écarter légèrement de la compensation attendue dans $T_d\text{-WTe}_2$ [77, 121, 131, 132], le modèle à deux bandes a un rapport $n_e/n_h > 1$ tandis que le modèle à trois bandes $n_e/n_h < 1$. Avec à 24 K $n_e/n_h = 1,34$ (2 bandes) et 0,55 (3 bandes). Également, on remarque que ce rapport se rapproche de 1, soit la compensation, en diminuant la température selon les deux modèles. À 1,8 K $n_e/n_h = 1,32$ (2 bandes) et 0,65 (3 bandes). L'évolution de ce dernier est presque anecdotique pour le modèle à deux bandes (0,02) et plus significatif à trois bandes (0,10). Rappelons que c'est à basse température que la modélisation est visuellement la moins précise par rapport à l'expérience. Les mobilités quant à elles sont relativement proches l'une de l'autre pour le modèle à deux bandes, avec néanmoins $\mu_e > \mu_h$.

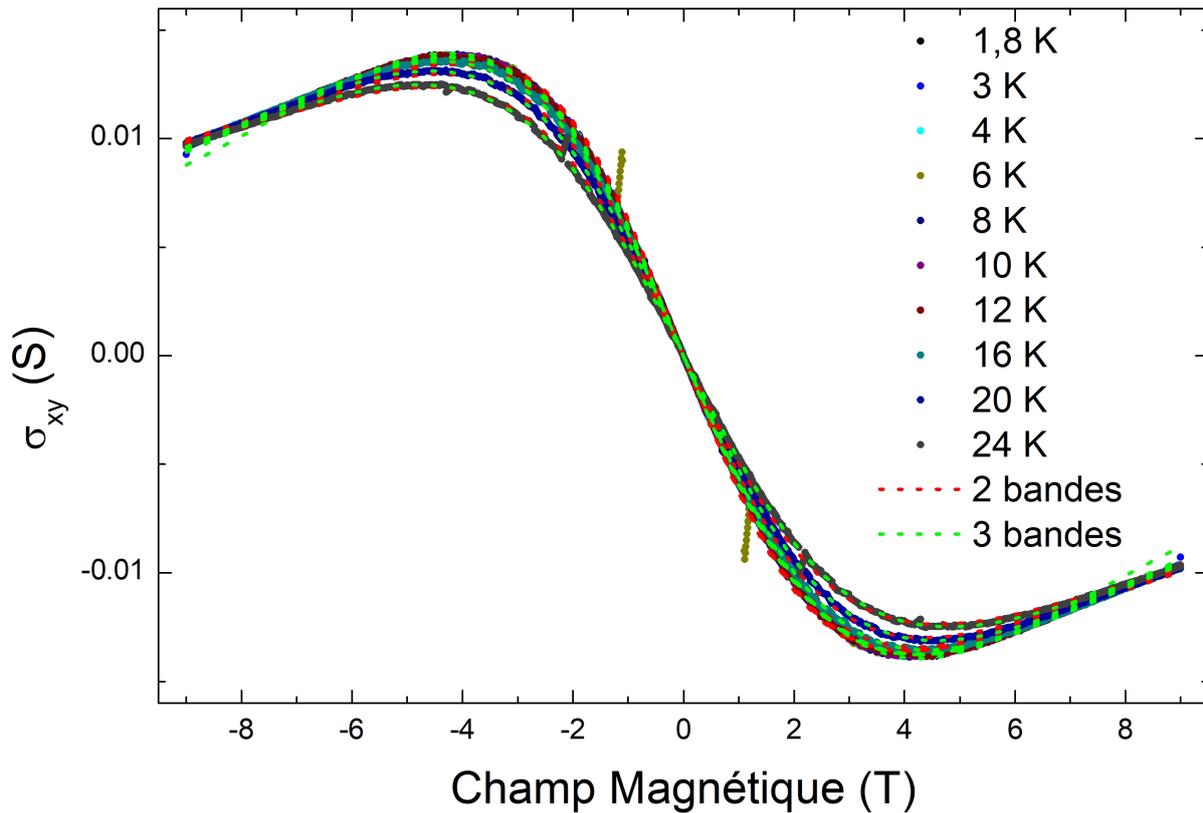


FIGURE 5.10 – WTe₂-S1 Conductance Hall pour toutes les températures entre 24 K et 1,8 K et courbes modélisées à deux bandes par Eq.(5.4) (pointillés rouges) et trois bandes par Eq.(5.6) (pointillés verts)

Température	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_h ($\cdot 10^{19}$)	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_{h1} ($\cdot 10^{19}$)	n_{h2} ($\cdot 10^{19}$)
24 K	8,57	6,38	7,61	9,30	4,47
20 K	8,65	6,47	7,75	8,31	4,62
16 K	8,72	6,56	7,87	7,71	4,79
12 K	8,76	6,61	7,91	7,81	4,88
10 K	8,77	6,62	7,95	7,41	4,91
8 K	8,78	6,63	7,94	7,71	4,94
6 K	8,77	6,64	7,93	8,12	5,00
4 K	8,78	6,63	7,95	7,66	4,95
3 K	8,73	6,67	8,03	5,50	4,41
1,8 K	8,79	6,62	7,97	7,31	4,94

TABLE 5.4 – Densités de porteurs données en cm^{-3} de l'échantillon S1, modèles à deux et trois bandes

L'augmentation des mobilités, quel que soit le modèle, avec la diminution en température relève de la diminution de la diffusion liée aux phonons, et coïncide avec le caractère métallique du matériau. Si l'on se penche sur les mobilités obtenues grâce au modèle à trois bandes, on remarque une grande inégalité. Les mobilités des électrons sont très proches à deux et trois bandes, mais c'est au niveau des trous que cela change. μ_{h1} est de l'ordre de $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et μ_{h2} de l'ordre de $2200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis qu'à deux bandes les mobilités des trous semblent stables autour de $1900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, nous pouvons remarquer que les évolutions des mobilités en température sont sensiblement similaires, de l'ordre de 20 % entre 24 K et 1,8 K, dans le cas de μ_{h1} et μ_{h2} , malgré leurs valeurs très différentes.

Température	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	μ_e	μ_h	μ_e	μ_{h1}	μ_{h2}
24 K	1809	1645	1952	272	2007
20 K	1914	1745	2057	303	2116
16 K	2005	1836	2147	320	2204
12 K	2074	1910	2223	320	2290
10 K	2092	1932	2237	333	2308
8 K	2107	1951	2257	319	2327
6 K	2117	1962	2269	298	2328
4 K	2120	1970	2270	321	2348
3 K	2129	1962	2260	572	2472
1.8 K	2120	1975	2267	336	2353

TABLE 5.5 – Mobilités de charges données en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de l'échantillon S1, modèles à deux et trois bandes

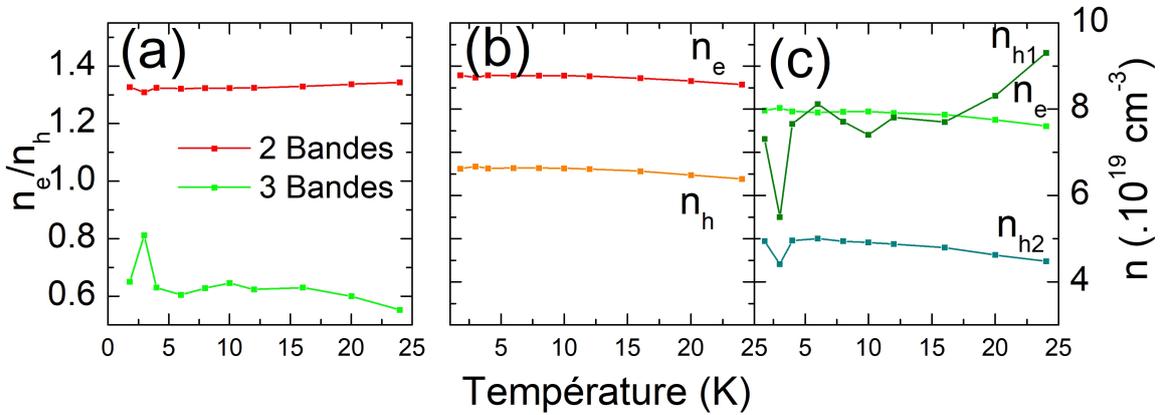


FIGURE 5.11 – Évolution des paramètres modélisés avec la température (a) Le rapport n_e/n_h à deux et trois bandes. Évolution des densités de porteurs exprimées en m^{-2} dans WTe_2 -S1 avec la température (b) à deux bandes (c) à trois bandes.

L'évolution des densités de porteurs sont présentés dans la Fig.5.11 selon les modèles à deux et trois bandes. Les courbes présentées illustrent visuellement les paramètres présentés dans le Tab.5.4. La Fig.5.11(a) montre l'évolution du rapport n_e/n_h en fonction de la température sur laquelle on peut observer la linéarité quasi-horizontale du modèle à deux bandes et la fluctuation plus importante du modèle à trois bandes. La Fig.5.11(b) montre l'évolution des densités de porteurs à deux bandes et (c) à trois bandes présentés en cm^{-3} . Nous pouvons remarquer la faible augmentation des densités à deux bandes avec la diminution en température, et la proximité des valeurs de n_e à deux et trois bandes.

Oscillations Shubnikov de Haas

Nous avons également remarqué dans l'échantillon S1 qu'à basse température des oscillations sont visibles dans la magnéto-résistance et l'effet Hall. Ces oscillations Shubnikov de Haas sont liées à la forme de la surface de Fermi [142].

Comme discuté précédemment l'effet Shubnikov de Haas (SdH) est un phénomène bien connu dans T_d - WTe_2 [77, 119, 124] massif. Les oscillations apparaissent à basse température et à champ magnétique relativement élevé (5 T). Les oscillations observées en couches minces sont en revanche plus difficiles à mesurer. Dans les couches minces non-encapsulées les oscillations disparaissent pour de faibles épaisseur à mesure que les échantillons deviennent isolants[126]. Dans les échantillons minces encapsulés, Fatemi *et al.* [131] ont montré que les oscillations SdH pouvaient être observées

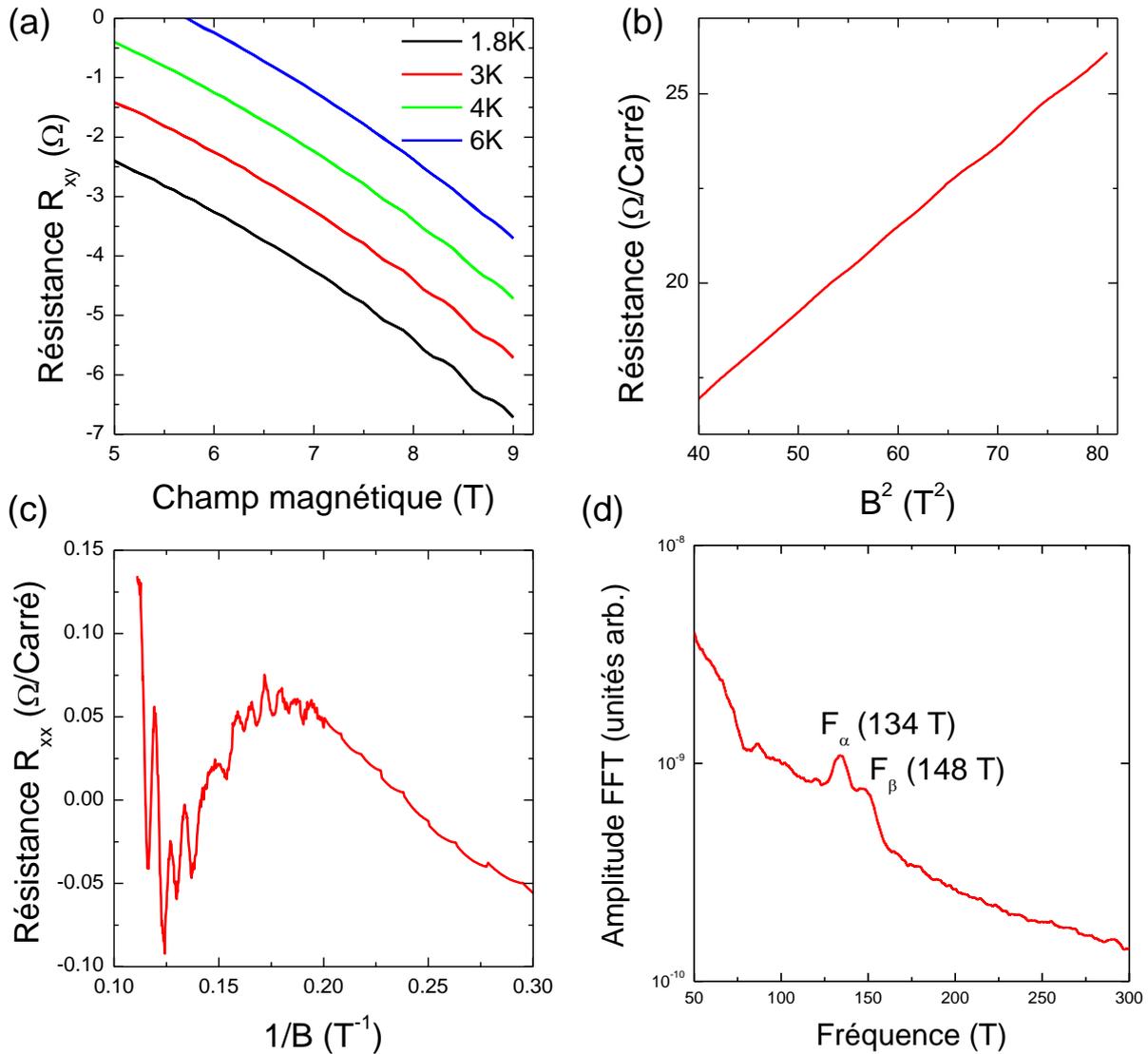


FIGURE 5.12 – Oscillations Shubnikov de Haas de l'échantillon WTe₂-S1 (a) Mesure Hall de 6 K à 1,8 K (b) Magnétorésistance en B^2 (c) Magnétorésistance après suppression de ligne de base par un terme en B^2 , en $1/B$ (d) Transformée de Fourier de (c).

même pour des échantillons de 3 couches d'épaisseur, celles-ci étant mieux définies à fort dopage électrostatique.

Nous analysons ici les oscillations quantiques observées dans l'échantillon WTe₂-S1 à basse température. Sur la Fig.5.12(a) nous pouvons observer la présence d'oscillations sur la mesure Hall brute de l'échantillon S1 qui apparaissent autour de 7 T. On remarque que ces oscillations sont clairement visibles à 1,8 K, s'amenuisent à 3 et 4 K et disparaissent entre 4 et 6 K. La Fig.5.12(b) montre l'évolution linéaire à 1,8 K de la magnétorésistance en B^2 , qui permet de soustraire une ligne de base en B^2 . et obtenir les fluctuations résultantes selon l'inverse du champ magnétique ($1/B$) de la Fig.5.12(c). Nous pouvons observer des oscillations quantiques claires à partir de 7 T, comme nous pouvons le supposer à partir de la Fig.5.12(a). Nous pouvons également observer le caractère vallonné de la ligne de base malgré la soustraction, qui est probablement dû à une légère localisation à basse température. Le régime entre $0,2 \text{ T}^{-1}$ ($1/5\text{T}$) et $0,14 \text{ T}^{-1}$ ($1/7\text{T}$) ne peut pas

réellement être considéré comme des oscillations. Néanmoins, grâce à la transformée de Fourier de la courbe Fig.5.12(c) à 1,8 K nous pouvons observer deux fréquences d'oscillations sur la Fig.5.12(d) : $F_\alpha=134$ T et $F_\beta=148$ T. Ce résultat semble légèrement meilleur que celui obtenu par Wang *et al.* [126] sur un échantillon de 33 nm non-encapsulé (Fig 5.3.b) où une seule fréquence est observée avec un pic très large. Ces deux fréquences semblent également en accord avec 2 des 4 fréquences reportées dans la littérature pour T_d - WTe_2 massif de 130 T et 145 T qui sont les fréquences des poches d'électrons séparées par le couplage spin-orbite selon Rhodes *et al.*[124]. Ces données sont donc intéressantes, mais nous sommes ici limités par le champ magnétique relativement faible auquel nous avons accès.

5.2.2 MR et paramètres de transport avec l'épaisseur

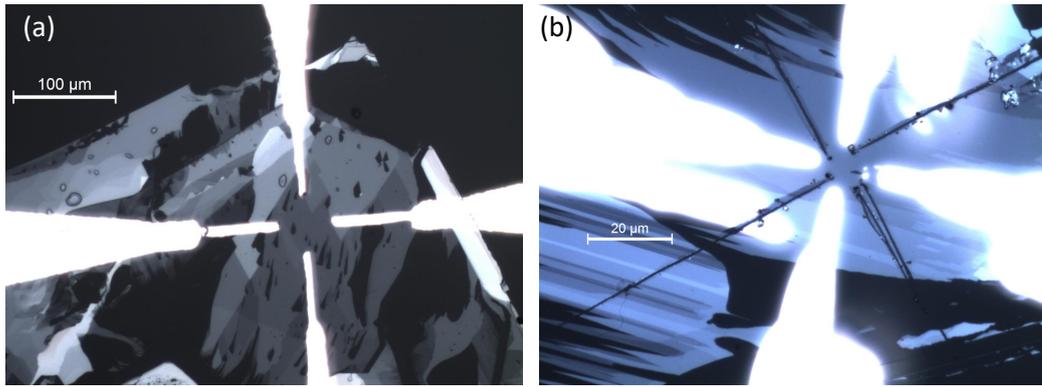


FIGURE 5.13 – Photographies prises au microscope optique, les quatre rails blancs sont les contacts d'or déposés par évaporation grâce à un masque solide (a) S2 grossit 20x (b) S3 grossit 100x on observe deux formes de contacts issues de deux dépôts successifs grâce à deux masques différents détaillés dans le Chapitre 2, les fissures entre les contacts sont réalisées au micro-manipulateur pour obtenir la configuration van der Pauw.

Évoqué dans la section.5.1.2, la magnéto-résistance est influencée par l'épaisseur de WTe_2 . Bien que l'encapsulation et le dopage électrostatique permettent d'observer une grande MR en couche fine[132], les valeurs absolues en pourcentage de cette dernière restent bien plus faibles que dans WTe_2 massif[118]. La raison pointée est la diminution de la mobilité des charges qui accompagne la diminution d'épaisseur. Certains évoquent, grâce à des modèles, qu'avec des mobilités équivalentes l'EMR en couche fines pourrait être similaire à celle observée dans un cristal[130].

Dans cette section nous présenterons les mesures de magnéto-résistance et d'effet Hall de deux nouveaux échantillons S2 et S3 respectivement de 6,5 nm et 3 nm d'épaisseur. Grâce à une modélisation suivant le même modèle à deux et trois bandes utilisé dans la section.5.2.1, nous pourrions quantifier les densités de porteurs et leurs mobilités. Nous pourrions donc comparer les valeurs de ces paramètres à l'échantillon S1 et constater leur évolution en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

	Épaisseur	RRR	MR à 9T (24K)	MR à 9T (12K)	MR à 9T (1,8K)
S1	30 nm	13	215%	283%	301%
S2	6,5 nm	2,5	15%	18%	19%
S3	3 nm	1,3	4%	5%	8%

TABLE 5.6 – Épaisseurs, RRR et magnéto-résistances à 9T

Le Tableau 5.6 liste les épaisseurs, les ratios de résistance résiduelle et les MR à 24, 12 et 1,8 K pour les trois échantillons. On remarque une absence d'EMR (la MR ne s'élève qu'à 19 % au maxi-

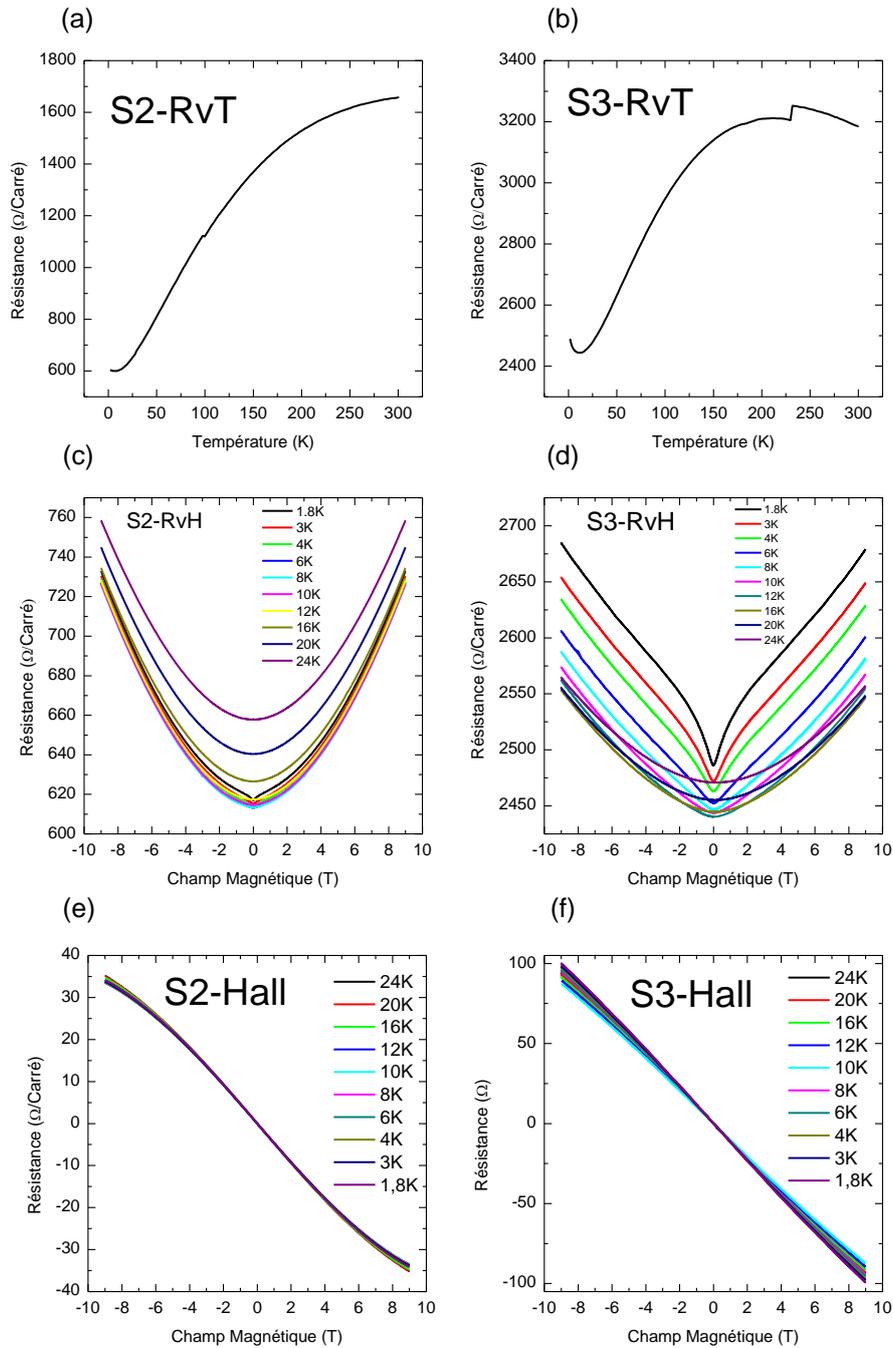


FIGURE 5.14 – Évolution de la résistance en fonction de la température pour (a) S2 (b) S3. Magnéto-résistances en fonction de la température entre -9 et 9 T pour (c) S2 (d) S3. Mesure de l'effet Hall en fonction de la température entre -9 et 9 T pour (e) S2 (f) S3

mum) pour les échantillons les plus fins et une diminution du RRR. Comme on peut l'observer sur la Fig.5.14(a) et (b) les échantillons S2 et S3 sont au départ bien plus résistifs que dans le cas de S1 à 300 K, respectivement 1675 $\Omega/\text{Carré}$, 3186 $\Omega/\text{Carré}$ comparés à 79 $\Omega/\text{Carré}$. Les échantillons S2 et S3 présentent néanmoins un comportement métallique malgré un RRR de plus en plus faible. Nous pouvons cependant remarquer que le comportement à basse température de S2 et S3 n'est plus métallique car la résistance de ces échantillons augmente légèrement en dessous de 6 K pour S2 et 12 K pour S3 pour lequel la remontée est plus forte. Ce comportement est typique de la localisation faible dans les systèmes bi-dimensionnel, et résulte des interférences quantiques constructives entre les chemins de rétro-diffusion des porteurs à basse température. Ce phénomène est observé dans

T_d - WTe_2 à basse température et faible épaisseur [136, 126]. La localisation faible se manifeste aussi dans la magnétorésistance des systèmes 2D. En effet, le champ magnétique entraînant un déphasage des électrons au cours de leurs chemins de rétro-diffusion, il détruit les interférences et tend à diminuer la correction quantique de la résistance, *i.e.* la magnétorésistance à champ faible est négative. Néanmoins, en présence de couplages spin-orbite, la magnétorésistance à champ faible est inversée, on parle alors d'anti-localisation faible.

Nous remarquons l'apparition d'un léger effet d'anti-localisation faible à partir de 6 K dans l'échantillon S2. L'anti-localisation faible est bien plus importante dans S3 à partir de 12 K où il est encore visible jusqu'à 5 T. Nous pouvons néanmoins remarquer que la MR est plus impactée par la température dans l'échantillon le plus fin, qui double entre 24 et 1,8 K tandis qu'elle n'augmente que de 40% dans S1. Les Fig.5.14(e) et (f) présentent respectivement les mesures d'effet Hall de S2 et S3. Nous pouvons observer une tendance plus linéaire que pour S1. La valeur de la pente de l'effet Hall est également croissante ce qui est une conséquence de la diminution de l'épaisseur de WTe_2 (ces courbes ne sont pas normalisées en épaisseur).

De la même manière que pour l'échantillon S1, la Fig.5.15 présente les modélisations des échantillons S2 et S3 à deux et trois bandes à 20 et 24 K. L'optimisation des paramètres des modèles a été réalisée simultanément en σ_{xx} et σ_{xy} grâce aux Eq.(5.3),(5.4) à deux bandes et grâce aux Eq.(5.5),(5.6) à trois bandes. Sur les Fig.5.15(a) et (b) nous pouvons observer respectivement la magnéto-conductance et la mesure de l'effet Hall pour l'échantillon S2, et sur les Fig.5.15(c) et (d) pour l'échantillon S3. Ces modélisations ne sont réalisées uniquement à 20 et 24 K car l'anti-localisation faible à plus basse température dans S3 ne permet pas une modélisation fiable.

Échantillon	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_h ($\cdot 10^{19}$)	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_{h1} ($\cdot 10^{19}$)	n_{h2} ($\cdot 10^{19}$)
S1	8,57	6,38	7,61	9,30	4,47
S2	1,39	2,04	0,9	5,37	0,31
S3	1,34	3,12	1,23	4,21	1,67

TABLE 5.7 – Densités de charges exprimées en cm^{-3} à 24 K, modèles à deux et trois bandes

Échantillon	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	μ_e	μ_h	μ_e	μ_{h1}	μ_{h2}
S1	1809	1645	1952	272	2007
S2	516	361	613	129	676
S3	280	149	287	42	186

TABLE 5.8 – Mobilités de charges exprimées en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 24 K, modèles à deux et trois bandes

Échantillon	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_h ($\cdot 10^{19}$)	n_e ($\cdot 10^{19}$)	n_{h1} ($\cdot 10^{19}$)	n_{h2} ($\cdot 10^{19}$)
S1	8,65	6,48	7,75	8,31	4,62
S2	1,39	2,03	0,88	5,54	0,33
S3	1,21	3,27	1,21	3,76	1,35

TABLE 5.9 – Densités de charges exprimées en cm^{-3} à 20 K, modèles à deux et trois bandes

Échantillon	Modèle à 2 bandes		Modèle à 3 bandes		
	μ_e	μ_h	μ_e	μ_{h1}	μ_{h2}
S1	1914	1745	2057	303	2116
S2	531	373	635	127	693
S3	300	149	295	56	205

TABLE 5.10 – Mobilités de charges exprimées en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 20 K, modèles à deux et trois bandes

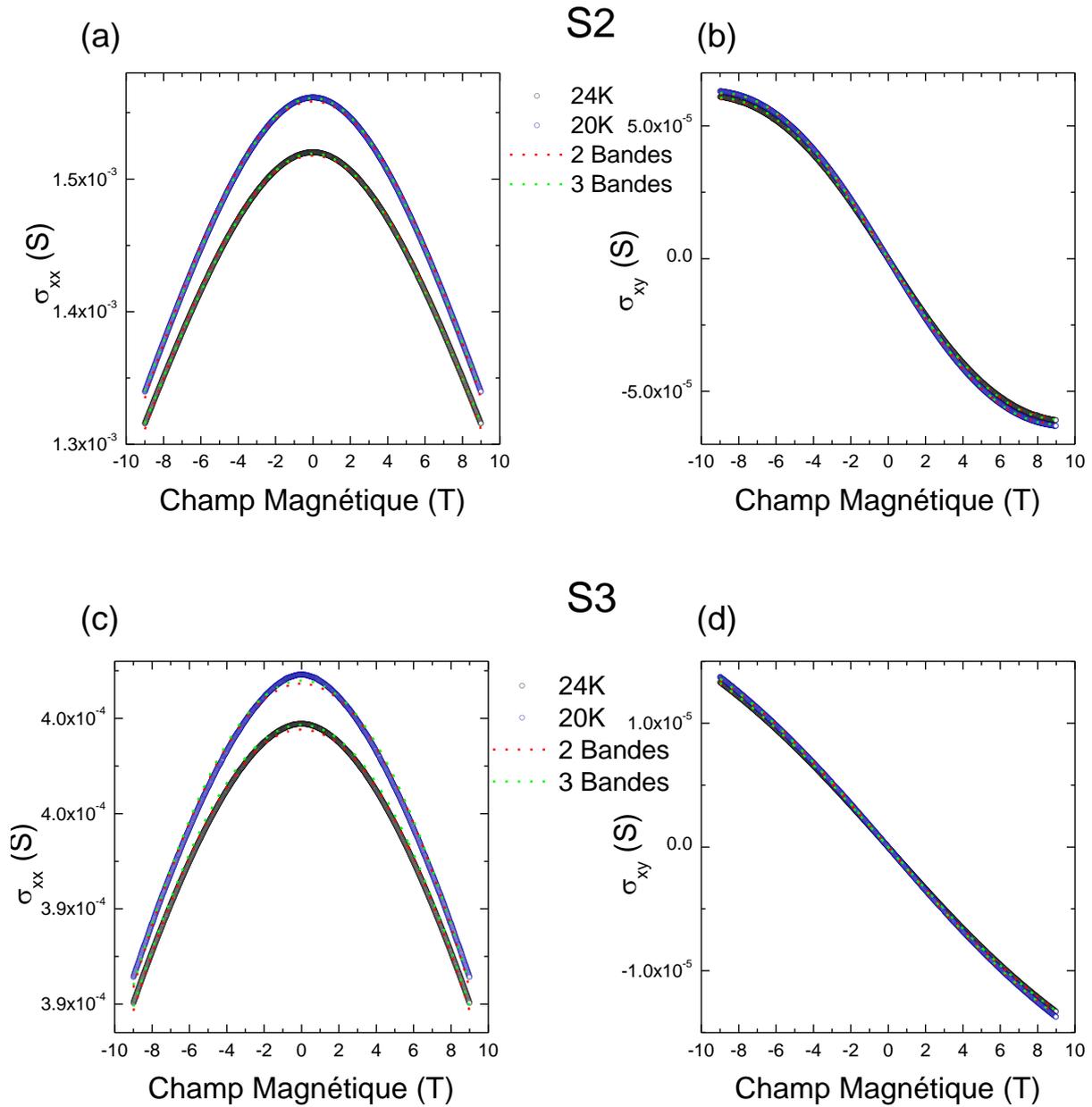


FIGURE 5.15 – WTe_2 -S2 courbes expérimentales solides et modélisations à deux (rouge) et trois (vert) porteurs à 20 et 24 K (a) magnétoconductance (b) mesure de l'effet Hall. WTe_2 -S3 courbes expérimentales solides et modélisations à deux (rouge) et trois (vert) porteurs à 20 et 24 K (c) magnétoconductance (d) mesure de l'effet Hall.

Les paramètres d'ajustement de modélisation obtenus pour les mesures à 20 et 24 K sont présentés en comparaison avec ceux de l'échantillon S1 dans les Tableaux (5.7),(5.8) pour densités de porteurs et leurs mobilités à 24 K dans les Tableaux (5.9),(5.10) à 20 K. Nous pouvons remarquer plusieurs choses sur le modèle à deux bandes, premièrement, tous les paramètres diminuent avec l'épaisseur. Les densités de porteurs qui sont autour de $n_e = 8.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $n_h = 6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 24 K pour S1 sont divisées par 5 pour S2 et S3. Nous avons observé dans la section 5.2.1 que les densités à deux bandes n'étaient quasiment pas impactées par la température. Nous pouvons donc extrapoler à basse température sur ces quantités, ce qui n'est pas le cas pour la mobilité qui elle est dépendante de la température. Nous pouvons également noter que les densités en électrons pour les

échantillons S2 et S3 sont très proches et celles des trous sont relativement similaires. Cependant, le fait le plus surprenant dans l'observation de ces paramètres, est la proportion n_e/n_h . En effet, cette dernière qui était supérieure à 1 pour S1 est largement inférieure à 1 pour S2 et S3. n_e/n_h vaut 0,68 dans le cas de S2 et 0,43 pour S3, soit plus du double de trous que d'électrons. Nous sommes donc dans un régime avec une majorité de trous par rapport aux électrons. La tendance des mobilités reste cependant la même avec $\mu_e > \mu_h$.

Dans le cas de la modélisation à trois bandes, nous pouvons constater que la densité et la mobilité des électrons reste cohérente avec le modèle à deux bandes. Cependant, les densités et mobilités des trous à trois bandes s'en éloignent. La différence entre n_{h1} et n_{h2} peut se justifier parce que les poches de porteurs ne sont pas obligatoirement égales et la valeur de n_{h1} reste cohérente avec S1 dans S2 et S3, cependant le rapport des densités n_e/n_h s'éloigne de plus en plus de 1, bien plus que dans le modèle à deux bandes. Alors qu'il valait 0,55 dans S1, le rapport n_e/n_h vaut 0,16 et 0,21 respectivement pour S2 et S3. Nous pouvons cependant remarquer une tendance similaire concernant les mobilités à trois bandes avec $\mu_e \approx \mu_{h1} \gg \mu_{h2}$

5.3 Discussions

Nous avons réalisé des mesures de magnéto-transport et d'effet Hall sur trois échantillons d'épaisseur différentes à plusieurs températures. Comme évoqué précédemment, le dopage électrostatique est exclu de cette expérience en raison de la nature mobile du Tellure dans WTe_2 . Nous avons pu observer une grande magnétorésistance accompagnée d'effet SdH à fort champ dans l'échantillon S1, et l'apparition d'anti-localisation faible à basse température dans les échantillons S2 et S3. Grâce à ces mesures et à un ajustement de paramètres selon un modèle à deux porteurs (étendu à trois) nous avons pu déduire une quantification des densités de porteurs et de leurs mobilités pour tous les échantillons. Ces paramètres ne sont pas quantifiables à toutes les températures pour l'échantillon S3 en raison de l'anti-localisation trop présente à partir de 16 K. L'intérêt de cette discussion est d'analyser les valeurs de paramètres obtenus et de leurs rapports. En effet, la compensation de charges est avancée comme étant la cause principale de l'EMR à basse température dans $T_d\text{-WTe}_2$. Dans ce contexte, $T_d\text{-WTe}_2$ en couche fine étant observé comme sensible à l'oxydation[127], des échantillons encapsulés ont montré de bien meilleurs valeurs d'EMR que d'autres exposés à l'air[126], y compris les nôtres. En effet, l'échantillon S1 que nous présentons n'est pas encapsulé et présente des résultats similaires à ceux de la littérature.

La Fig.5.16, montre les spectres Raman d'une monocouche de nos échantillons de $T_d\text{-WTe}_2$ en fonction de son temps d'exposition à l'air libre, depuis quelques minutes après l'exfoliation jusqu'à quelques mois. La dégradation semble bien plus lente que celle évoquée dans la littérature [127]. Il est indéniable que le spectre Raman de cette monocouche ait considérablement diminué après 4 mois, mais nous n'observons pas de changement majeur dans les premiers jours qui suivent l'exfoliation d'un échantillon. De plus, nos échantillons sont soumis à l'air libre uniquement le temps de caractérisations, d'alignement de masque pour dépôt de contacts, lors de transport entre les différentes accommodations et lors du contactage au support de mesure du PPMS. Toutes ces étapes sont réalisées le plus rapidement possible pour éviter toute exposition non essentielle. Nous ne négligeons pas le fait que l'échantillon pourrait être oxydé dès les premières minutes qui séparent son exfoliation de sa caractérisation, auquel cas toutes les courbes de la Fig.5.16 seraient faussées. Cependant, ces dernières sont relativement proches de mesures Raman d'échantillons plus épais moins sensibles à l'oxydation que nous avons pu présenter dans les Chapitres 3 et 4.

L'échantillon S1 étant relativement épais, même une oxydation rapide de surface devrait avoir un impact restreint sur ces propriétés de transport. Les valeurs mesurées de RRR et de MR sont comparables aux études en couche mince dans la littérature listés dans le Tableau 5.1. Wang *et al.*[132] observent une MR de l'ordre de 300% à 9 T et 1,6 K pour un échantillon encapsulé de 10 nm, similaire à celui de S1 (non encapsulé). En ne considérant uniquement le modèle à deux porteurs dans le cas de S1, nous obtenons des valeurs en accord avec la littérature, avec des densités proches de celles observées dans un cristal massif. La MR de 300% peut s'expliquer quant à elle par

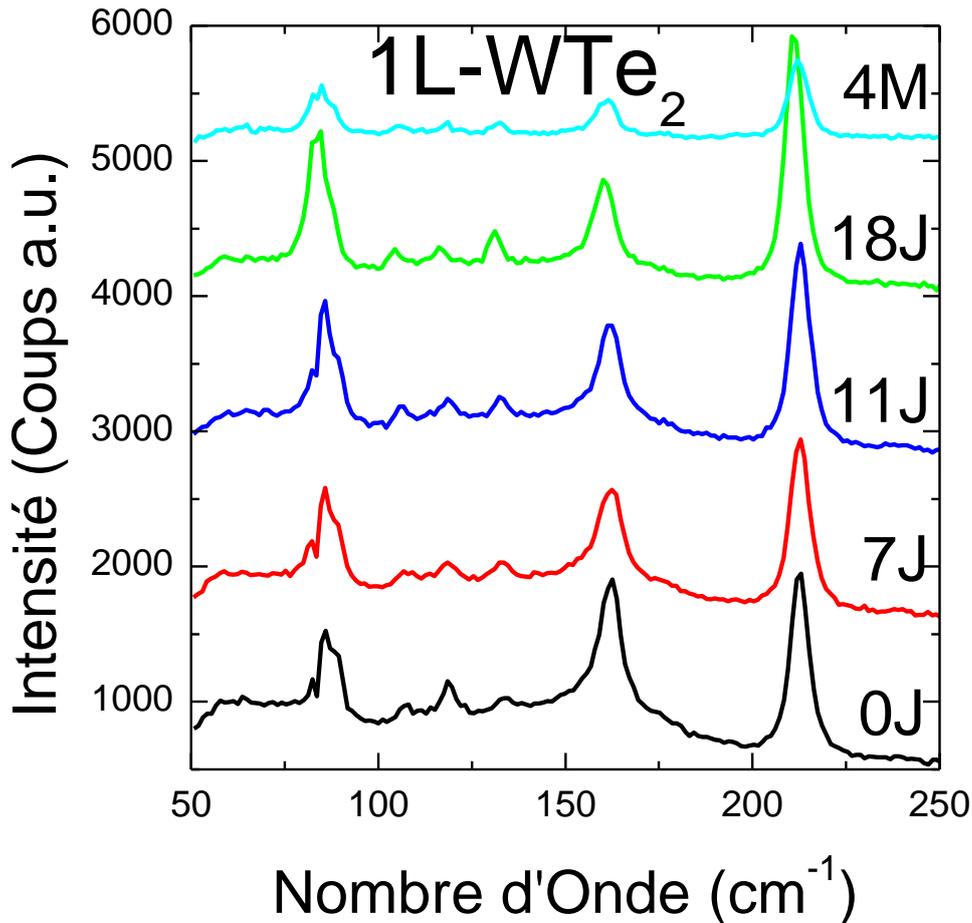


FIGURE 5.16 – Caractérisation Raman d’une monocouche de T_d -WTe₂ non encapsulée laissée à l’air libre pendant quatre mois. La courbe mesurée à 0 Jours a été prise quelques minutes après l’exfoliation par collage anodique, et les autres courbes dans l’ordre 7 Jours, 11 Jours, 18 Jours et 4 Mois après le jour de l’exfoliation

un rapport n_e/n_h de 1,3 observé dans des échantillons fins non dopés, avec une tendance $n_e > n_h$ consistante. Wang *et al.*[132] montrent bien que les valeurs de MR diminuent fortement dès que l’on s’éloigne de la compensation. Les mobilités du modèle à deux porteurs sont également cohérentes avec la littérature pour des valeurs de l’ordre de $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les cas des S2 et S3 semblent plus caractéristiques des couches fines non-encapsulées. L’oxydation de WTe₂ peut être naturellement lente, mais il n’est pas à exclure qu’elle peut être favorisée par les manipulations expérimentales comme la pose de contacts, les champs électriques appliqués ou par des changements de températures. En comparaison avec Fatemi *et al.*[131] qui présente un échantillon encapsulé d’une taille similaire à S3, la différence de RRR semble témoigner de son état. En effet, S3 s’avère être bien plus résistif à basse température malgré une résistance similaire à 300 K. Néanmoins, nous avons tout de même réalisé les expériences de MR et d’effet Hall sur S2 et S3 et avons pu déduire des paramètres grâce à un ajustement de modélisation. La MR très faible semble justifiée par un écart à la compensation conséquent que l’on observe à deux porteurs. Les mobilités très basses témoignent d’un matériau plus isolant que WTe₂ massif, mais avec un caractère tout de même métallique.

La Fig.5.17 résume toutes les valeurs de magnétorésistance (MR(%)) et de ratio de résistance résiduelle présentés dans la littérature depuis 2014. Ces valeurs sont listées dans le Tab.5.1 et sont présentées ici en fonction de l’épaisseur de l’échantillon étudié. Parmi ces dernières, nous avons

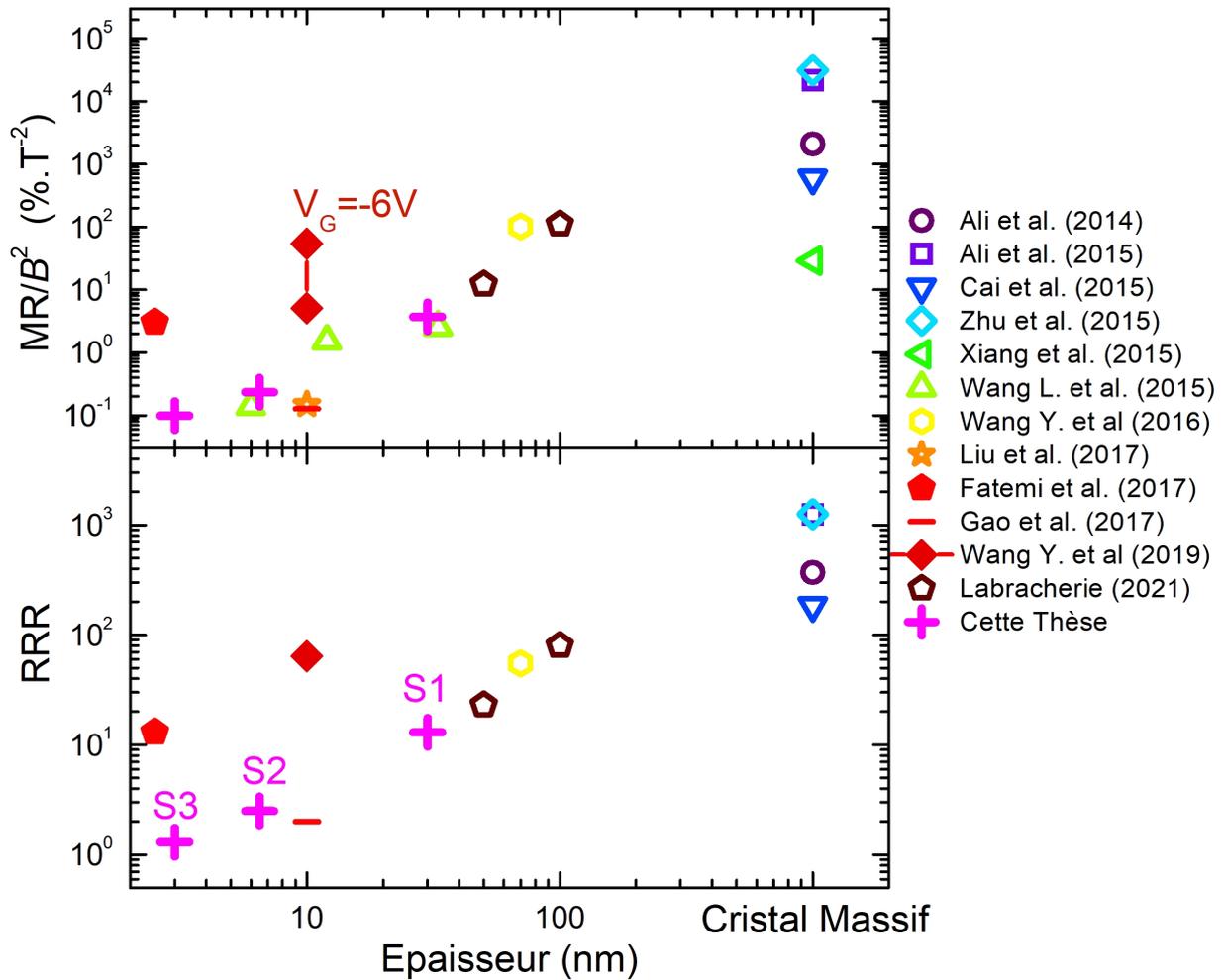


FIGURE 5.17 – Comparaison des données de la littérature en fonction de l'épaisseur des échantillons avec S1, S2 et S3. Panneau du haut, valeur des MR/B^2 (%·T⁻²), panneau du bas valeur des RRR

ajouté les valeurs de $MR(\%)$ et de RRR que nous avons obtenues expérimentalement grâce aux échantillons S1, S2 et S3 sous la forme de croix roses. Il est important de préciser que pour ces valeurs, la température et le champ magnétique maximal n'est pas précisé, mais qu'il n'est pas équivalent. Seules les valeurs de $MR(\%)$ et de RRR maximales sont prises en compte, pour notre part cela correspond à un champ de 9 T à 1,8 K. Le détail des températures et des valeurs de champ magnétique est précisé dans le Tab.5.1. Nous pouvons remarquer une tendance presque linéaire qui se dessine pour la $MR(\%)$ et le RRR, et que nos résultats y sont cohérents. Les deux points qui sont bien au dessus de cette ligne correspondent aux études de Fatemi *et al.*[131] et de Wang *et al.*[132], qui présentent des résultats sur des échantillons encapsulés. Nous pouvons cependant remarquer que nos valeurs semblent légèrement au dessus de la tendance et que nous sommes les premiers à présenter des résultats mesurés sur un échantillon de 3 nm non encapsulé.

Reste la question de l'utilité du modèle à trois bandes. Une énorme magnéto-résistance non saturée peut être expliquée par un modèle à deux porteurs de charges compensés, mais est-ce le seul modèle possible? Le modèle à trois bandes présenté ici (un fluide d'électrons et deux fluides de trous) modélise mieux nos résultats expérimentaux, que le simple modèle à deux bandes. Même si ce résultat est attendu car le modèle est plus complexe, ça ne veut pas dire que le modèle est moins pertinent. En effet, même si la littérature des oscillations quantiques dans WTe_2 montre en général 4 bandes (i.e. deux bandes splitées par spin-orbite) [124], certains travaux évoquent la possibilité d'avoir une autre bande de trous centrée au point Γ visible en ARPES [125], potentiellement liée à la position précise du potentiel chimique. Nous pouvons donc nous demander si un modèle à trois

bandes n'est pas plus adapté dans nos échantillons, peut-être à cause de la distance constatée au point de compensation, et plus généralement dans les échantillons similaires non encapsulés. Il est en effet difficile de se prononcer pour des échantillons présentant une vraie magnéto-résistance énorme puisque nous n'en avons pas mesurés.

Chapitre 6

Conclusion

La recherche sur l'étude des dichalcogénures de métaux de transition, et en particulier sur MoTe₂ et WTe₂ est vaste et variée. Ce manuscrit de thèse en présente une partie qui s'inscrit dans l'étude de leurs propriétés électroniques et de transition de phases. Alors que les dichalcogénures de métaux de transition présentent le plus souvent une phase semi-conductrice, certaines autres phases des matériaux étudiés dans cette thèse sont intéressantes pour leur nature bidimensionnelle et semi-métallique ou topologique. Cela traduit l'intérêt technologique immédiat d'une possible transition facilement accessible entre deux phases du même matériau, une semi-conductrice, l'autre semi-métallique. Également, il existe des applications potentielles des propriétés particulières d'une phase topologique semi-conductrice, mais avec un courant de bord "protégé". Mais ces propriétés ne sont pas encore bien établies en considérant les difficultés expérimentales liées à la nature de ces matériaux et à la mise au point des dispositifs appropriés. De plus l'interprétation des résultats des expériences n'est pas toujours aisée. Notre étude se place dans ce contexte et c'est pour cette raison que le choix rigoureux a été fait de maîtriser toutes les étapes techniques. Ce que nous présentons est une étude débutant de la synthèse des monocristaux jusqu'aux mesures de magnéto-transport de ces derniers, exfoliés en couche fines et façonnés en dispositifs grâce à de nombreuses manipulations expérimentales. Elle réalise également une investigation de caractérisation des matériaux MoTe₂ et WTe₂ dans différentes phases, et un état de l'art des connaissances à propos de ces dernières. Les caractérisations ont occupé une place importante durant cette thèse mais ont été essentielles, notamment dans l'observation de la migration du Tellure, un point primordial souvent ignoré dans la littérature récente.

Notre étude a débuté par la synthèse par transport chimique en phase vapeur des monocristaux de 2H-MoTe₂, 1T'-MoTe₂ et T_d-WTe₂, lors d'un séjour de trois mois dans un laboratoire spécialisé (supervisé par nos collaborateurs Prof. Singh et Dr. Harnagea) à l'IISER, Pune, Inde. Les résultats des croissances et des caractérisations des monocristaux sont présentées dans le Chapitre 3. Ces synthèses ont comportés plusieurs étapes hormis les pesées et les manipulations d'ampoules, la synthèse par phase solide de composés polycristallins dans le but de la réalisation d'une poudre de précurseurs (réactifs) pour le transport chimique en phase vapeur. Pour le cas particulier de MoTe₂ dont nous avons synthétisé des cristaux de deux phases différentes, la phase hexagonale (2H) stable à température ambiante et la phase monoclinique 1T' stable à haute température, il a fallut réaliser deux croissances avec des paramètres différents. En particulier pour la phase 1T', qui est métastable à température ambiante, nous avons effectué sa synthèse à haute température puis une trempe pour stopper brusquement sa réaction, et ainsi geler la phase. Nous avons caractérisé les monocristaux obtenus par diffractions des rayons X, microscope électronique à balayage, spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie et par spectroscopie Raman. Ces dernières nous ont permis de conclure sur les synthèses de monocristaux de qualité.

Nous nous sommes ensuite concentré sur un sujet d'actualité, une transition par champ électrostatique entre deux phases de MoTe₂ (2H-1T') rapporté dans la littérature des dernières années. Le résultat d'une transition réversible entre phase semi-conductrice et une phase semi-métallique, dans une monocouche à bande interdite directe représente une potentielle application technologique. De

plus le paramètre censé gérer cette transition n'est pas un paramètre thermodynamique puisqu'il s'agit d'un champ électrostatique, accessible pour des applications dans des dispositifs. Nos études, motivées par ces considérations sont présentées dans le Chapitre 4.

L'exfoliation par collage anodique des monocristaux synthétisés par CVT nous a permis de réaliser une étude sur les transitions de phases dans MoTe_2 et WTe_2 induites par des paramètres extérieurs. Pour valider la pertinence de la spectroscopie micro-Raman pour de telles études nous avons observé la transition $1\text{T}'\text{-T}_d$ en température dans MoTe_2 qui a été prédite et montrée dans le cristal massif. Nous présentons la dépendance en épaisseur de couches sur la température de transition. Plus l'épaisseur d'un échantillon est faible, plus sa température de transition est basse. Si nous raisonnons à 0 K, la phase stable de MoTe_2 tétragonale (non hexagonale) est la phase T_d jusqu'à 250 K dans le cristal massif. Pour les couches plus fines, cette phase est moins stabilisée et la transition nécessite un apport moindre en énergie. Cette observation nous a permis de réaliser un diagramme de phase empirique. Ces résultats sont cohérents avec la littérature. Les transitions $1\text{T}'\text{-T}_d$ dans des couches très fines de quelques nanomètres nécessiteront des températures très basses qui demanderont de futures études.

Nous avons ensuite réalisé une étude de la transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ induite par dopage électrostatique n , en faisant état des résultats publiés dans la littérature. Deux études présentent des observations de cette transition et de sa réversibilité induites par dopage électrostatique en utilisant un liquide ionique comme grille. L'observation commune aux deux études est une mesure par spectroscopie Raman d'un décalage du mode A_{1g} de la phase 2H de 172 à 168 cm^{-1} en dopant- n et du décalage inverse en neutralisant le dopage. Ce décalage est interprété comme témoin de la transition vers la phase $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$. Cependant, $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ possède un mode ${}^8\text{A}_g$ positionné plus bas en énergie, à 163 cm^{-1} dans le cristal et 161 cm^{-1} dans la monocouche. Ces valeurs sont obtenues grâce à la caractérisation de nos cristaux et de nos échantillons exfoliés, et sont en accord avec la littérature.

Notre étude contredit cette interprétation de transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$. Nous avons montré que le décalage de 4-5 cm^{-1} observé dans la littérature et que nous observons aussi par notre méthode de dopage par charge d'espace, est une simple renormalisation de la fréquence du phonon concerné de la phase 2H par l'application du champ électrostatique et la perturbation de l'environnement d'un échantillon ultra-fin. En effet ce type de renormalisation peut aussi être observé dans d'autres composés comme le MoS_2 . Sa valeur est compatible avec un autres phénomène mettant en jeu l'interaction faible inter-couches comme la séparation de Davydov. Ainsi pour que le décalage du mode A_{1g} corresponde à la transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ il devrait être de l'ordre de 10 cm^{-1} , soit le double de celui observé par dopage électrostatique.

Également, nous avons montré que la transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ impliquait également la disparition du mode 2H E_{2g}^1 et l'apparition du mode ${}^{12}\text{A}_g$ de $1\text{T}'$ entre 260 et 269 cm^{-1} , dépendamment de son épaisseur. Les études de la littérature présentant la transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ ne font pas état de ce mode de la phase $1\text{T}'$.

Enfin, nous avons prouvé l'absence de transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ dans ces études grâce à la mise en évidence d'un décalage du mode A_{1g} de 170 à 159 cm^{-1} et de la disparition du mode E_{2g}^1 au profit de l'apparition d'un mode autour de 266 cm^{-1} . Nous avons réussi à observer cette transition $2\text{H}\text{-}1\text{T}'$ dans un seul échantillon de trois couches de MoTe_2 après plusieurs dopages et recuits successifs mais n'avons pas observé de réversibilité. Nous n'avons jamais observé de transition $1\text{T}'\text{-}2\text{H}$ résultante d'une expérience de dopage électrostatique pur sur $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ de différentes épaisseurs.

Ces expériences de dopage électrostatique sur $2\text{H}\text{-MoTe}_2$ et $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ et leurs transitions de phases, ainsi qu'une expérience montrant l'absence de transition $\text{T}_d\text{-}1\text{T}'$ induite par dopage électrostatique dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ ont mis en évidence un phénomène important : la migration du Tellure. En effet, Te est un élément mobile sous certaines conditions dans beaucoup de composés le contenant, même à la température ambiante. Nous avons observé sa migration et la création d'agrégats induits par un fort dopage- n par l'apparition des ses modes Raman A_1 et E_{TO} aisément identifiables. Nous avons également observé ces agrégats visibles au microscope à la surface de différents échantillons sous la forme de "taches" ou "gouttes" noires, confirmées comme présentant une grande concentra-

tion en Te par une mesure EDX. Cette formation d'agrégats induite par dopage- n a été observée dans 2H-MoTe_2 , $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ et $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ dans les mêmes conditions, ce qui nous permet de conclure sur son indépendance de la chimie ou de la structure d'un matériau. Les matériaux tellurés doivent être manipulés avec précaution notamment dans le cas d'un dopage électrostatique. La transition $2\text{H-1T}'$ observée sur un échantillon de trois couches de MoTe_2 est apparue dans ce contexte de migration du Tellure, et ouvre la voie pour de futures études sur son rôle dans ce réarrangement structurel.

Finalement, nous avons réalisé une étude de magnéto-transport sur $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ à épaisseurs variables présentée dans le Chapitre 5. Une énorme magnétorésistance non saturée a été observée dans la littérature dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ massif, et un ajustement des paramètres de modélisation selon un modèle à deux bandes relie ce phénomène à une théorie de semi-métal compensé non-magnétique. D'autres études d'oscillations quantiques et d'ARPES mettent en évidence plusieurs bandes semi-métalliques au niveau de Fermi. Nous présentons les mesures de magnétorésistance et d'effet Hall d'échantillons de 30 nm, dont les résultats montrent une grande magnétorésistance et l'apparition d'oscillations Shubnikov-de Haas. Grâce à un traitement par transformée de Fourier de ces oscillations nous avons observé deux fréquences cohérentes avec la littérature des cristaux massifs, où il n'avait été observé qu'une seule fréquence pour un échantillon d'une épaisseur équivalente non encapsulé. Rappelons que ces fréquences d'oscillations correspondent à l'existence de morceaux de la surface de Fermi et donc directement à la structure électronique d'intérêt dans ce matériau. Également, nous avons obtenus des résultats de magnétorésistance et de ratio de résistance résiduelle cohérents avec la littérature pour les trois épaisseurs de couches étudiées (30 nm, 6,5 nm et 3 nm). Nous avons présenté des résultats sur un échantillon de 3 nm non encapsulé qui n'étaient pas accessibles dans les études précédentes.

Nous avons réalisé un ajustement des paramètres de modélisations selon un modèle à deux ou trois bandes pour rendre compte d'une structure électronique complexe de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ massif ou en couches minces. Nous avons montré des résultats du modèle à deux bandes cohérents avec la littérature dans notre échantillon de 30 nm, avec un écart à la compensation $n_e/n_h = 1,3$ pouvant expliquer notre MR plus faible que pour un cristal compensé. Nous avons également présenté les résultats du modèle à trois bandes qui présente un écart à la compensation plus important, inversé $n_e/n_h = 0,55$ avec une plus grande dépendance en température. Le modèle à trois porteurs est plus complexe en faisant intervenir deux bandes de trous et une d'électrons et pourrait donner une explication différente à l'apparition de l'EMR dans $\text{T}_d\text{-WTe}_2$. En considérant que le modèle à trois bandes de porteurs de charge modélise mieux nos résultats expérimentaux que celui à deux bandes de porteurs de charge et que la structure électronique de $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ semble posséder de multiples bandes électroniques visibles en ARPES, c'est une voie qui mérite une attention particulière, et de futures études pour l'approfondir.

Pour apporter une conclusion globale à cette thèse et à ce manuscrit, j'aimerais mettre en exergue la pluridisciplinarité de ces recherches, fondamentale dans la science des matériaux contemporaine. J'ai eu la chance de pouvoir étudier auprès de nombreux mentors, différents aspects et disciplines de la science des matériaux en passant par la chimie de synthèse de monocristaux jusqu'à des études de transport de physique fondamentale. Cette thèse présente des résultats concluants sur les synthèses, les transitions de phases et les propriétés électroniques de MoTe_2 et WTe_2 mais ouvre également de nombreuses voies pour de futures études. Le caractère très spécial du tellure dans ces matériaux n'aura eu de cesse de nous surprendre et parfois nous bloquer durant de nombreuses expériences, mais nous avons réussi à composer avec. La richesse expérimentale a été un grand apport personnel pendant ce projet, et a probablement permis d'accroître les possibilités techniques de notre équipe.

Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162–163, Nov 1985.
- [2] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 26 :88–95, 1952.
- [3] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, Nov 1991.
- [4] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) :10451–10453, 2005.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197–200, Nov 2005.
- [6] J.A. Wilson and A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73) :193–335, 1969.
- [7] R. F. Frindt, A. D. Yoffe, and Frank Philip Bowden. Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 273(1352) :69–83, 1963.
- [8] B. E. Brown. The crystal structures of WTe₂ and high-temperature MoTe₂. *Acta Crystallographica*, 20(2) :268–274, Feb 1966.
- [9] Shigeharu Kabashima. Electrical properties of tungsten-ditelluride wte2. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(5) :945–948, 1966.
- [10] R. F. Frindt, A. D. Yoffe, and Frank Philip Bowden. Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 273(1352) :69–83, 1963.
- [11] Per Joensen, R.F. Frindt, and S.Roy Morrison. Single-layer mos₂. *Materials Research Bulletin*, 21(4) :457–461, 1986.
- [12] D. W. Murphy and G. W. Hull. Monodispersed tantalum disulfide and adsorption complexes with cations. *The Journal of Chemical Physics*, 62(3) :973–978, 1975.
- [13] C. Liu, O. Singh, P. Joensen, A.E. Curzon, and R.F. Frindt. X-ray and electron microscopy studies of single-layer tas₂ and nbs₂. *Thin Solid Films*, 113(2) :165–172, 1984.
- [14] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin mos₂ : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136805, Sep 2010.
- [15] Claudia Ruppert, Burak Aslan, and Tony F. Heinz. Optical properties and band gap of single- and few-layer mote₂ crystals. *Nano Letters*, 14(11) :6231–6236, 2014. PMID : 25302768.
- [16] Ignacio Gutiérrez Lezama, Ashish Arora, Alberto Ubaldini, Céline Barreteau, Enrico Giannini, Marek Potemski, and Alberto F. Morpurgo. Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer mote₂. *Nano Letters*, 15(4) :2336–2342, 2015. PMID : 25803208.

- [17] Dominik Lembke and Andras Kis. Breakdown of high-performance monolayer mos₂ transistors. *ACS Nano*, 6(11) :10070–10075, 2012. PMID : 23039374.
- [18] Hui Fang, Steven Chuang, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Toshitake Takahashi, and Ali Javey. High-performance single layered wse₂ p-fets with chemically doped contacts. *Nano Letters*, 12(7) :3788–3792, 2012. PMID : 22697053.
- [19] Han Wang, Lili Yu, Yi-Hsien Lee, Yumeng Shi, Allen Hsu, Matthew L. Chin, Lain-Jong Li, Madan Dubey, Jing Kong, and Tomas Palacios. Integrated circuits based on bilayer mos₂ transistors. *Nano Letters*, 12(9) :4674–4680, 2012. PMID : 22862813.
- [20] Wei Liu, Jiahao Kang, Deblina Sarkar, Yasin Khatami, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type wse₂ field effect transistors. *Nano Letters*, 13(5) :1983–1990, 2013. PMID : 23527483.
- [21] Saptarshi Das, Richard Gulotty, Anirudha V. Sumant, and Andreas Roelofs. All two-dimensional, flexible, transparent, and thinnest thin film transistor. *Nano Letters*, 14(5) :2861–2866, 2014. PMID : 24754722.
- [22] Davide Costanzo, Sanghyun Jo, Helmuth Berger, and Alberto F. Morpurgo. Gate-induced superconductivity in atomically thin mos₂ crystals. *Nature Nanotechnology*, 11 :339–344, Apr 2016.
- [23] Daniel J. Trainer, BaoKai Wang, Fabrizio Bobba, Noah Samuelson, Xiaoxing Xi, John Zasadzinski, Jouko Nieminen, Arun Bansil, and Maria Iavarone. Proximity-induced superconductivity in monolayer mos₂. *ACS Nano*, 14(3) :2718–2728, 2020. PMID : 31930912.
- [24] C. J. Arguello, S. P. Chockalingam, E. P. Rosenthal, L. Zhao, C. Gutiérrez, J. H. Kang, W. C. Chung, R. M. Fernandes, S. Jia, A. J. Millis, R. J. Cava, and A. N. Pasupathy. Visualizing the charge density wave transition in 2h-nbse₂ in real space. *Phys. Rev. B*, 89 :235115, Jun 2014.
- [25] Xiaoxiang Xi, Liang Zhao, Zefang Wang, Helmuth Berger, László Forró, Jie Shan, and Kin Fai Mak. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer nbse₂. *Nature Nanotechnology*, 10 :765–769, Sep 2015.
- [26] Yeryun Cheon, Soo Yeon Lim, Kangwon Kim, and Hyeonsik Cheong. Structural phase transition and interlayer coupling in few-layer 1T' and td mote₂. *ACS Nano*, 15(2) :2962–2970, 2021.
- [27] Alexey Soluyanov, Dominik A. Gresch, Zhijun Wang, QuanSheng Wu, Matthias Troyer, Xi Dai, and B. Andrei Bernevig. Type-ii weyl semimetals. *Nature*, 527(7579) :495–498, 2015.
- [28] Yan Sun, Shu-Chun Wu, Mazhar N. Ali, Claudia Felser, and Binghai Yan. Prediction of weyl semimetal in orthorhombic mote₂. *Phys. Rev. B*, 92 :161107, Oct 2015.
- [29] Ke Deng, Guoliang Wan, Peng Deng, Kenan Zhang, Shijie Ding, Eryin Wang, Mingzhe Yan, Huaqing Huang, Hongyun Zhang, Zhilin Xu, Jonathan Denlinger, Alexei Fedorov, Haitao Yang, Wenhui Duan, Hong Yao, Yang Wu, Shoushan Fan, Haijun Zhang, Xi Chen, and Shuyun Zhou. Experimental observation of topological fermi arcs in type-ii weyl semimetal mote₂. *Nature Physics*, 12 :1105–1110, Dec 2016.
- [30] Lunan Huang, Timothy M. McCormick, Masayuki Ochi, Zhiying Zhao, Michi-To Suzuki, Ryotaro Arita, Yun Wu, Daixiang Mou, Huibo Cao, Jiaqiang Yan, Nandini Trivedi, and Adam Kaminski. Spectroscopic evidence for a type ii weyl semimetallic state in mote₂. *Nature Materials*, 15 :1155–1160, Nov 2016.
- [31] J. Jiang, Z.K. Liu, Y. Sun, H.F. Yang, C.R. Rajamathi, Y.P. Qi, L.X. Yang, C. Chen, H. Peng, C-C. Hwang, S.Z. Sun, S-K. Mo, I. Vobornik, J. Fujii, S.S.P. Parkin, C. Felser, B.H. Yan, and Y.L. Chen. Signature of type-ii weyl semimetal phase in mote₂. *Nature Communications*, 8(13973) :13973, Jan 2017.
- [32] A. Tamai, Q. S. Wu, I. Cucchi, F. Y. Bruno, S. Riccò, T. K. Kim, M. Hoesch, C. Barreteau, E. Giannini, C. Besnard, A. A. Soluyanov, and F. Baumberger. Fermi arcs and their topological character in the candidate type-ii weyl semimetal mote₂. *Phys. Rev. X*, 6 :031021, Aug 2016.

- [33] Xiaofeng Qian, Junwei Liu, Liang Fu, and Ju Li. Quantum spin hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science*, 346(6215) :1344–1347, 2014.
- [34] Leslie Schoop, Florian M. Pielnhofer, and Bettina V. Lotsch. Chemical principles of topological semimetals. *Chemistry of materials*, 30(10) :3155–3176, 2018.
- [35] Shujie Tang, Chaofan Zhang, Dillon Wong, Zahra Pedramrazi, Hsin-Zon Tsai, Chunjing Jia, Brian Moritz, Martin Claassen, Hyejin Ryu, Salman Kahn, Juan Jiang, Hao Yan, Makoto Hashimoto, Donghui Lu, Robert G. Moore, Chan-Cuk Hwang, Choongyu Hwang, Zahid Husain, Yulin Chen, Miguel M. Ugeda, Zhi Liu, Xiaoming Xie, Thomas P. Devereaux, Sung-Kwan Crommie, Michael F. Mo, and Zhi-Xun Shen. Quantum spin hall state in monolayer $1t'$ -wte2. *Nature Physics*, 13 :683–687, July 2017.
- [36] Sanfeng Wu, Valla Fatemi, Quinn D. Gibson, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, and Pablo Jarillo-Herrero. Observation of the quantum spin hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal. *Science*, 359(6371) :76–79, 2018.
- [37] Yanpeng Qi, Pavel G. Naumov, Mazhar N. Ali, Catherine R. Rajamathi, Walter Schnelle, Oleg Barkalov, Michael Hanfland, Shu-Chun Wu, Chandra Shekhar, Yan Sun, Vicky Süß, Marcus Schmidt, Ulrich Schwarz, Eckhard Pippel, Peter Werner, Reinald Hillebrand, Tobias Förster, Erik Kampert, Stuart Parkin, R. J. Cava, Claudia Felser, Binghai Yan, and Sergey A. Medvedev. Superconductivity in weyl semimetal candidate mote2. *Nature Communications*, 7 :11038, Mar 2016.
- [38] Daniel A Rhodes, Apoorv Jindal, Noah F Q Yuan, Younghun Jung, Abhinandan Antony, Hua Wang, Bumho Kim, Yu-che Chiu, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Katayun Barmak, Luis Balicas, Cory R Dean, Xiaofeng Qian, Liang Fu, Abhay N Pasupathy, and James Hone. Enhanced superconductivity in monolayer T_d -MoTe₂. *Nano letters.*, 21(6) :2050–2511, 2021.
- [39] Ebrahim Sajadi, Tauno Palomaki, Zaiyao Fei, Wenjin Zhao, Philip Bement, Christian Olsen, Silvia Luescher, Xiaodong Xu, Joshua A. Folk, and David H. Cobden. Gate-induced superconductivity in a monolayer topological insulator. *Science*, 362 :922 – 925, 2018.
- [40] Li Zhu, Qi-Yuan Li, Yang-Yang Lv, Shichao Li, Xin-Yang Zhu, Zhen-Yu Jia, Y. B. Chen, Jinsheng Wen, and Shao-Chun Li. Superconductivity in potassium-intercalated td -wte2. *Nano Letters*, 18(10) :6585–6590, 2018.
- [41] Tomoya Asaba, Yongjie Wang, Gang Li, Ziji Xiang, Colin Tinsman, Lu Chen, Shangnan Zhou, Songrui Zhao, David Laleyan, Yi Li, Zetian Mi, and Lu Li. Magnetic field enhanced superconductivity in epitaxial thin film wte2. *Scientific Reports*, 8 :6520, apr 2018.
- [42] Zaiyao Fei, Tauno Palomaki, Sanfeng Wu, Wenjin Zhao, Xinghan Cai, Bosong Sun, Paul Nguyen, Joseph Finney, Xiaodong Xu, and David H. Cobden. Edge conduction in monolayer wte2. *Nature Physics*, 13 :678–683, July 2017.
- [43] Bosong Sun, Wenjin Zhao, Tauno Palomaki, Zaiyao Fei, Elliott Runburg, Paul Malinowski, Xiong Huang, John Cenker, Yong-Tao Cui, Jiun-Haw Chu, Xiaodong Xu, S. Samaneh Ataei, Daniele Varsano, Maurizia Palummo, Elisa Molinari, Massimo Rontani, and David H. Cobden. Evidence for equilibrium exciton condensation in monolayer WTe₂. *Nature Physics*, 18 :94–99, Jan 2022.
- [44] Yanyu Jia, Pengjie Wang, Cheng-Li Chiu, Zhida Song, Guo Yu, Berthold Jäck, Shiming Lei, Sebastian Klemenz, F. Alexandre Cevallos, Michael Onyszczyk, Nadezhda Fishchenko, Xiaomeng Liu, Gelareh Farahi, Fang Xie, Yuanfeng Xu, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, B. Andrei Bernevig, Robert J. Cava, Leslie M. Schoop, Ali Yazdani, and Sanfeng Wu. Evidence for a monolayer excitonic insulator. *Nature Physics*, 18 :87–93, Jan 2022.
- [45] Su-Yang Xu, Qiong Ma, Huitao Shen, Valla Fatemi, Sanfeng Wu, Tay-Rong Chang, Guoqing Chang, Andrés M. Mier Valdivia, Ching-Kit Chan, Quinn D. Gibson, Jiadong Zhou, Zheng Liu, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Hsin Lin, Robert J. Cava, Liang Fu, Nuh Gedik, and Pablo Jarillo-Herrero. Electrically switchable berry curvature dipole in the monolayer topological insulator WTe₂. *Nature Physics*, 14 :900–906, Sep 2018.

- [46] Jun Xiao, Ying Wang, Hua Wang, C. D. Pemmaraju, Siqi Wang, Philipp Muscher, Edbert J. Sie, Clara M. Nyby, Thomas P. Devereaux, Xiaofeng Qian, Xiang Zhang, and Aaron M. Lindenberg. Berry curvature memory through electrically driven stacking transitions. *Nature Physics*, 16 :1028–1034, oct 2020.
- [47] Felix Lüpke, Dacen Waters, Sergio C. de la Barrera, Michael Widom, David G. Mandrus, Jiaqiang Yan, Randall M. Feenstra, and Benjamin M. Hunt. Proximity-induced superconducting gap in the quantum spin hall edge state of monolayer wte2. *Nature Physics*, 16 :526–530, may 2020.
- [48] Peer Schmidt, Michael Binnewies, Robert Glaum, and Marcus Schmidt. *Advanced Topic on Crystal Growth*, chapter Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling, pages 227–306. IntechOpen, 2013.
- [49] Nashra Pistawala, Dibyata Rout, Kumar Saurabh, Rabindranath Bag, Koushik Karmakar, Luminata Harnagea, and Surjeet Singh. Crystal growth of quantum materials : a review of selective materials and techniques. *Bulletin of Materials Science*, 45 :10, Dec 2021.
- [50] Raman Sankar, G. Narsinga Rao, I. Panneer Muthuselvam, Christopher Butler, Nitesh Kumar, G. Senthil Murugan, Chandra Shekhar, Tay-Rong Chang, Cheng-Yen Wen, Chun-Wei Chen, Wei-Li Lee, M.-T. Lin, Horng-Tay Jeng, Claudia Felser, and F. C. Chou. Polymorphic layered mote2 from semiconductor, topological insulator, to weyl semimetal. *Chemistry of Materials*, 29(2) :699–707, 2017.
- [51] Ying Wang, Jun Xiao, Hanyu Zhu, Yao Li, Yousif Alsaïd, King Yan Fong, Yao Zhou, Siqi Wang, Wu Shi, Yuan Wang, Alex Zettl, Evan J. Reed, and Xiang Zhang. Structural phase transition in monolayer mote2 driven by electrostatic doping. *Nature*, 550 :487–491, Oct 2017.
- [52] Dante Zakhidov, Daniel A. Rehn, Evan J. Reed, and Alberto Salleo. Reversible electrochemical phase change in monolayer to bulk-like mote2 by ionic liquid gating. *ACS Nano*, 14(3) :2894–2903, 2020.
- [53] Sergii Tutashkonko. *Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2013.
- [54] Adrian Balan, Rakesh Kumar, Mohamed Boukhicha, Olivier Beyssac, J C Bouillard, Dario Taverna, William Sacks, Massimiliano Marangolo, Emanuelle Lacaze, Roger Gohler, Walter Escoffier, Jean-Marie Poumirol, and Abhay Shukla. Anodic bonded graphene. *Journal of Physics D*, 43 :374013, 2010.
- [55] Karim Gacem, Mohamed Boukhicha, Zhesheng Chen, and Abhay Shukla. High quality 2d crystals made by anodic bonding : a general technique for layered materials. *Nanotechnology*, 23(50) :505709, nov 2012.
- [56] Z. Chen, K. Gacem, M. Boukhicha, J. Biscaras, and A. Shukla. Anodic bonded 2D semiconductors : from synthesis to device fabrication. *Nanotechnology*, 24(41) :415708, 2013.
- [57] J. Biscaras, Z. Chen, A. Paradisi, and A. Shukla. Onset of two-dimensional superconductivity in space charge doped few-layer molybdenum disulfide. *Nature Communications*, 6 :8826, 2015.
- [58] Rosa Córdoba, Pablo Orús, Stefan Strohauser, Teobaldo E. Torres, and José María De Teresa. Ultra-fast direct growth of metallic micro- and nano-structures by focused ion beam irradiation. *Scientific Reports*, 9 :14076, Oct 2019.
- [59] G. Ghosh. The sb-te (antimony-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 15 :349–360, Jun 1994.
- [60] Xiaoli Ma, Pengjie Guo, Changjiang Yi, Qiaohe Yu, Anmin Zhang, Jianting Ji, Yong Tian, Feng Jin, Yiyang Wang, Kai Liu, Tianlong Xia, Youguo Shi, and Qingming Zhang. Raman scattering in the transition-metal dichalcogenides of 1T'-MoTe₂, T_d-MoTe₂, and T_d-WTe₂. *Phys. Rev. B*, 94 :214105, Dec 2016.
- [61] M Grzeszczyk, K Gołasa, M Zinkiewicz, K Nogajewski, M R Molas, M Potemski, A Wymolek, and A Babiński. Raman scattering of few-layers MoTe₂. *2D Materials*, 3(2) :025010, apr 2016.

- [62] Ryan Beams, Luiz Gustavo Cançado, Sergiy Krylyuk, Irina Kalish, Berç Kalanyan, Arunima K. Singh, Kamal Choudhary, Alina Bruma, Patrick M. Vora, Francesca Tavazza, Albert V. Davydov, and Stephan J. Stranick. Characterization of few-layer $1T'$ *mote2* by polarization-resolved second harmonic generation and raman scattering. *ACS Nano*, 10(10) :9626–9636, 2016.
- [63] Kentaro Yumigeta, Cameron Kopas, Mark Blei, Debarati Hajra, Yuxia Shen, Dipesh Trivedi, Pranvera Kolari, Nathan Newman, and Sefaattin Tongay. Low-temperature synthesis of 2d anisotropic *mote2* using a high-pressure soft sputtering technique. *Nanoscale Adv.*, 2 :1443–1448, 2020.
- [64] Joshua Young and Thomas L. Reinecke. Controlling the h to 1t structural phase transition via chalcogen substitution in *mote2* monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 :31874–31882, 2017.
- [65] Lin Zhou, Kai Xu, Ahmad Zubair, Albert D. Liao, Wenjing Fang, Fangping Ouyang, Yi-Hsien Lee, Keiji Ueno, Riichiro Saito, Tomás Palacios, Jing Kong, and Mildred S. Dresselhaus. Large-area synthesis of high-quality uniform few-layer *mote2*. *Journal of the American Chemical Society*, 137(37) :11892–11895, 2015. PMID : 26305492.
- [66] Chia-Hui Lee, Eduardo Cruz Silva, Lazaro Calderin, Minh An T. Nguyen, Matthew J. Hollander, Brian Bersch, Thomas E. Mallouk, and Joshua A Robinson. Tungsten ditelluride : a layered semimetal. *Scientific Reports*, 5 :10013, June 2015.
- [67] T. Sekine, T. Nakashizu, K. Toyoda, K. Uchinokura, and E. Matsuura. Raman scattering in layered compound 2h-ws2. *Solid State Communications*, 35(4) :371–373, 1980.
- [68] Kenan Zhang, Changhua Bao, Qiangqiang Gu, Xiao Ren, Haoxiong Zhang, Ke Deng, Yang Wu, Yuan Li, Ji Feng, and Shuyun Zhou. Raman signatures of inversion symmetry breaking and structural phase transition in type-ii weyl semimetal *mote2*. *Nature Communications*, 7(13552) :13552, Dec 2016.
- [69] Daniele Braga, Ignacio Gutiérrez Lezama, Helmuth Berger, and Alberto F. Morpurgo. Quantitative determination of the band gap of ws2 with ambipolar ionic liquid-gated transistors. *Nano Letters*, 12(10) :5218–5223, 2012. PMID : 22989251.
- [70] Hyun-Jung Kim, Seoung-Hun Kang, Ikutaro Hamada, and Young-Woo Son. Origins of the structural phase transitions in MoTe_2 and WTe_2 . *Phys. Rev. B*, 95 :180101, May 2017.
- [71] Rui He, Shazhou Zhong, Hyun Ho Kim, Gaihua Ye, Zhipeng Ye, Logan Winford, Daniel McHaffie, Ivana Rilak, Fangchu Chen, Xuan Luo, Yuping Sun, and Adam W. Tsen. Dimensionality-driven orthorhombic MoTe_2 at room temperature. *Phys. Rev. B*, 97 :041410, Jan 2018.
- [72] Ayelet Notis Berger, Erick Andrade, Alexander Kerelsky, Drew Edelberg, Jian Li, Zhijun Wang, Lunyong Zhang, Jaewook Kim, Nader Zaki, Jose Avila, Chaoyu Chen, Maria C. Asensio, Sang-Wook Cheong, Bogdan A. Bernevig, and Abhay N. Pasupathy. Temperature-driven topological transition in $1T'$ - MoTe_2 . *npj Quantum Materials*, 3 :2, Jan 2018.
- [73] Yao Li, Karel-Alexander N. Duerloo, Kerry Wauson, and Evan J. Reed. Structural semiconductor-to-semimetal phase transition in two-dimensional materials induced by electrostatic gating. *Nature Communications*, 7 :10671, Feb 2016.
- [74] Karel-Alexander N. Duerloo, Yao Li, and Evan J. Reed. Structural phase transitions in two-dimensional mo- and w-dichalcogenide monolayer. *Nature Communications*, 5 :4214, Jul 2014.
- [75] Pengjie Wang, Guo Yu, Yanyu Jia, Michael Onyszczyk, F. Alexandre Cevallos, Shiming Lei, Sebastian Klemenz, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, Leslie M. Schoop, and Sanfeng Wu. Landau quantization and highly mobile fermions in an insulator. *Nature*, 589 :225–229, Jan 2021.
- [76] Jiacheng Zhu, Tingxin Li, Andrea F. Young, Jie Shan, and Kin Fai Mak. Quantum oscillations in two-dimensional insulators induced by graphite gates. *Phys. Rev. Lett.*, 127 :247702, Dec 2021.

- [77] Mazhar N. Ali, Jun Xiong, Steven Flynn, Jing Tao, Quinn D. Gibson, Leslie M. Schoop, Tian Liang, Neel Haldolaarachchige, Max Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava. Large, non-saturating magnetoresistance in wte2. *Nature*, 514 :205–208, Oct 2014.
- [78] Shuang Li, Feng-cai Lei, Xu Peng, Ruo-qi Wang, Jun-feng Xie, Ya-pan Wu, and Dong-sheng Li. Synthesis of semiconducting 2h-phase wte2 nanosheets with large positive magnetoresistance. *Inorganic chemistry*, 59 :11935–11939, Sep 2015.
- [79] Yonghui Zhou, Xuliang Chen, Nana Li, Ranran Zhang, Xuefei Wang, Chao An, Ying Zhou, Xingchen Pan, Fengqi Song, Baigeng Wang, Wenge Yang, Zhaorong Yang, and Yuheng Zhang. Pressure-induced td to 1t prime structural phase transition in wte2. *AIP Advances*, 6(7) :075008, 2016.
- [80] Xin Zhang, Xiao-Fen Qiao, Wei Shi, Jiang-Bin Wu, De-Sheng Jiang, and Ping-Heng Tan. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chem. Soc. Rev.*, 44 :2757–2785, 2015.
- [81] R Saito, Y Tatsumi, S Huang, X Ling, and M S Dresselhaus. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(35) :353002, jul 2016.
- [82] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer mos2. *ACS Nano*, 4(5) :2695–2700, 2010. PMID : 20392077.
- [83] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz. Phonons in single-layer and few-layer mos₂ and ws₂. *Phys. Rev. B*, 84 :155413, Oct 2011.
- [84] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. From bulk to monolayer mos2 : Evolution of raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7) :1385–1390, 2012.
- [85] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Kiran Kumar Amara, Jing Ren Pang, Minglin Toh, Xin Zhang, Christian Kloc, Ping Heng Tan, and Goki Eda. Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of ws2 and wse2. *Nanoscale*, 5 :9677–9683, 2013.
- [86] Jinho Yang, Jae-Ung Lee, and Hyeonsik Cheong. Excitation energy dependence of raman spectra of few-layer ws2. *FlatChem*, 3 :64–70, 2017.
- [87] Ayse Berkdemir, Humberto R. Gutiérrez, Andrés R. Botello-Méndez, Néstor Perea-López, Ana Laura Elías, Chen-Ing Chia, Bei Wang, Vincent H. Crespi, Florentino López-Urías, Jean-Christophe Charlier, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Identification of individual and few layers of ws₂ using raman spectroscopy. *Scientific Reports*, 3 :1755, Apr 2013.
- [88] Mahito Yamamoto, Sheng Tsung Wang, Meiyan Ni, Yen-Fu Lin, Song-Lin Li, Shinya Aikawa, Wen-Bin Jian, Keiji Ueno, Katsunori Wakabayashi, and Kazuhito Tsukagoshi. Strong enhancement of raman scattering from a bulk-inactive vibrational mode in few-layer mote2. *ACS Nano*, 8(4) :3895–3903, 2014. PMID : 24654654.
- [89] Guillaume Froehlicher, Etienne Lorchat, François Fernique, Chaitanya Joshi, Alejandro Molina-Sánchez, Ludger Wirtz, and Stéphane Berciaud. Unified description of the optical phonon modes in n-layer mote2. *Nano Letters*, 15(10) :6481–6489, 2015.
- [90] Hongguang Zhang, Wei Zhou, Xuefei Li, Jun Xu, Yi Shi, Baigeng Wang, and Feng Miao. High temperature raman investigation of few-layer mote2. *Applied Physics Letters*, 108(9) :091902, 2016.
- [91] Dong Hoon Keum, Suyeon Cho, Jung Ho Kim, Duk-Hyun Choe, Ha-Jun Sung, Min Kan, Haeyong Kang, Jae-Yeol Hwang, Sung Wng Kim, Heejun Yang, K. J. Chang, and Young Hee Lee. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂. *Nature Physics*, 11 :482–486, Jun 2015.
- [92] Qingjun Song, Haifeng Wang, Xingchen Pan, Xiaolong Xu, Yilun Wang, Yanping Li, Fengqi Song, Xiangang Wan, Yu Ye, and Lun Dai. Anomalous in-plane anisotropic raman response of monoclinic semimetal 1t'-mote2. *Scientific Reports*, 7 :1758, may 2017.

- [93] Yan Cao, Natalya Sheremetyeva, Liangbo Liang, Hui Yuan, Tingting Zhong, Vincent Meunier, and Minghu Pan. Anomalous vibrational modes in few layer WTe₂ revealed by polarized raman scattering and first-principles calculations. *2D Materials*, 4(3) :035024, aug 2017.
- [94] Manoj K Jana, Anjali Singh, Dattatray J Late, Catherine R Rajamathi, Kanishka Biswas, Claudia Felser, Umesh V Waghmare, and C N R Rao. A combined experimental and theoretical study of the structural, electronic and vibrational properties of bulk and few-layer td-wte2. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(28) :285401, jun 2015.
- [95] Y. C. Jiang, J. Gao, and L. Wang. Raman fingerprint for semi-metal wte2 evolving from bulk to monolayer. *Scientific Reports*, 6 :19624, Jan 2016.
- [96] Minjung Kim, Songhee Han, Jung Hwa Kim, Jae-Ung Lee, Zonghoon Lee, and Hyeonsik Cheong. Determination of the thickness and orientation of few-layer tungsten ditelluride using polarized raman spectroscopy. *2D Materials*, 3(3) :034004, aug 2016.
- [97] Jaesung Lee, Fan Ye, Zenghui Wang, Rui Yang, Jin Hu, Zhiqiang Mao, Jiang Wei, and Philip X.-L. Feng. Single- and few-layer wte2 and their suspended nanostructures : Raman signatures and nanomechanical resonances. *Nanoscale*, 8 :7854–7860, 2016.
- [98] Liangbo Liang, Jun Zhang, Bobby G. Sumpter, Qing-Hai Tan, Ping-Heng Tan, and Vincent Meunier. Low-frequency shear and layer-breathing modes in raman scattering of two-dimensional materials. *ACS Nano*, 11(12) :11777–11802, 2017. PMID : 29099577.
- [99] Xin Luo, Yanyuan Zhao, Jun Zhang, Minglin Toh, Christian Kloc, Qihua Xiong, and Su Ying Quek. Effects of lower symmetry and dimensionality on raman spectra in two-dimensional wse₂. *Phys. Rev. B*, 88 :195313, Nov 2013.
- [100] Ying Ding, Wei Zheng, Yanming Zhu, Mingge Jin, Zeguo Lin, Ruinan Zhu, and Feng Huang. Raman tensor of layered td-wte2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(30) :16596–16603, 2020.
- [101] Qingjun Song, Xingchen Pan, Haifeng Wang, Kun Zhang, Qinghai Tan, Pan Li, Yi Wan, Yilun Wang, Xiaolong Xu, Miaoling Lin, Xiangang Wan, Fengqi Song, and Lun Dai. The in-plane anisotropy of WTe₂ investigated by angle-dependent and polarized raman spectroscopy. *Scientific Reports*, 6 :29254, Jul 2016.
- [102] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. *Phys. Rev.*, 142 :570–574, Feb 1966.
- [103] Thomas Brumme, Matteo Calandra, and Francesco Mauri. First-principles theory of field-effect doping in transition-metal dichalcogenides : Structural properties, electronic structure, hall coefficient, and electrical conductivity. *Phys. Rev. B*, 91 :155436, Apr 2015.
- [104] A. Paradisi, J. Biscaras, and A. Shukla. Space charge induced electrostatic doping of two-dimensional materials : Graphene as a case study. *Applied Physics Letters*, 107(14) :143103, 2015.
- [105] E. Sterpetti, J. Biscaras, A. Erb, and A. Shukla. Comprehensive phase diagram of two-dimensional space charge doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_x. *Nature Communications*, 8 :2060, 2017.
- [106] Fang Wang, Johan Biscaras, Andreas Erb, and Abhay Shukla. Superconductor-insulator transition in space charge doped one unit cell bi₂.1sr_{1.9}ca₂o_{8+x}. *Nature Communications*, 12 :2926, Apr 2021.
- [107] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 338(6111) :1193–1196, 2012.
- [108] Francisco Javier Manjón, Samuel Gallego-Parra, Plácida Rodríguez-Hernández, Alfonso Muñoz, Cestmir Drasar, Vicente Muñoz-Sanjosé, and Oliver Oeckler. Anomalous raman modes in tellurides. *J. Mater. Chem. C*, 9 :6277–6289, 2021.
- [109] Q. J. Song, Q. H. Tan, X. Zhang, J. B. Wu, B. W. Sheng, Y. Wan, X. Q. Wang, L. Dai, and P. H. Tan. Physical origin of davydov splitting and resonant raman spectroscopy of davydov components in multilayer MoTe₂. *Phys. Rev. B*, 93 :115409, Mar 2016.

- [110] Katarzyna Gołasa, Magda Grzeszczyk, Maciej R. Molas, Małgorzata Zinkiewicz, Łukasz Bala, Karol Nogajewski, Marek Potemski, Andrzej Wymolek, and Adam Babiński. Resonant quenching of raman scattering due to out-of-plane a_1g/a_1 modes in few-layer mo_2 . *Nanophotonics*, 6(6) :1281–1288, 2017.
- [111] Xin Lu, M. I. B. Utama, Xingzhi Wang, Weigao Xu, Weijie Zhao, Man Hon Samuel Owen, and Qihua Xiong. Gate-tunable resonant raman spectroscopy of bilayer mo_2 . *Small*, 13(35) :1701039, 2017.
- [112] Woongki Na, Kangwon Kim, Jae-Ung Lee, and Hyeonsik Cheong. Davydov splitting and polytypism in few-layer MoS_2 . *2D Materials*, 6(1) :015004, oct 2018.
- [113] Robert N. Zitter. Raman detection of tellurium layers on surfaces of cdte . *Surface Science*, 28 :335–338, 1971.
- [114] J.A. Cape, L.G. Hale, and W.E. Tennant. Raman scattering studies of monolayer-thickness oxide and tellurium films on pbsnte . *Surface Science*, 62(2) :639–646, 1977.
- [115] Amit Pawbake, Christophe Bellin, Lorenzo Paulatto, Keevin Béneut, Johan Biscaras, Chandrabhas Narayana, Dattatray J. Late, and Abhay Shukla. Pressure-induced phase transitions in germanium telluride : Raman signatures of anharmonicity and oxidation. *Phys. Rev. Lett.*, 122 :145701, Apr 2019.
- [116] J. Augustin, V. Eyert, Th. Böker, W. Frentrup, H. Dwelk, C. Janowitz, and R. Manzke. Electronic band structure of the layered compound $\text{Td} - \text{wte}_2$. *Phys. Rev. B*, 62 :10812–10823, Oct 2000.
- [117] Yanfei Zhao, Haiwen Liu, Jiaqiang Yan, Wei An, Jun Liu, Xi Zhang, Huichao Wang, Yi Liu, Hua Jiang, Qing Li, Yong Wang, Xin-Zheng Li, David Mandrus, X. C. Xie, Minghu Pan, and Jian Wang. Anisotropic magnetotransport and exotic longitudinal linear magnetoresistance in WTe_2 crystals. *Phys. Rev. B*, 92 :041104, Jul 2015.
- [118] Mazhar N. Ali, Leslie Schoop, Jun Xiong, Steven Flynn, Quinn Gibson, Max Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava. Correlation of crystal quality and extreme magnetoresistance of WTe . *EPL Letters*, 110(6) :67002, jun 2015.
- [119] Zengwei Zhu, Xiao Lin, Juan Liu, Benoît Fauqué, Qian Tao, Chongli Yang, Youguo Shi, and Kamran Behnia. Quantum oscillations, thermoelectric coefficients, and the fermi surface of semimetallic wte_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 114 :176601, Apr 2015.
- [120] I. Pletikosić, Mazhar N. Ali, A. V. Fedorov, R. J. Cava, and T. Valla. Electronic structure basis for the extraordinary magnetoresistance in wte_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 113 :216601, Nov 2014.
- [121] H. Y. Lv, W. J. Lu, D. F. Shao, Y. Liu, S. G. Tan, and Y. P. Sun. Perfect charge compensation in WTe_2 for the extraordinary magnetoresistance : From bulk to monolayer. *EPL (Europhysics Letters)*, 110(3) :37004, may 2015.
- [122] Fei-Xiang Xiang, Menno Veldhorst, Shi-Xue Dou, and Xiao-Lin Wang. Multiple fermi pockets revealed by shubnikov-de haas oscillations in WTe_2 . *EPL (Europhysics Letters)*, 112(3) :37009, nov 2015.
- [123] P. L. Cai, J. Hu, L. P. He, J. Pan, X. C. Hong, Z. Zhang, J. Zhang, J. Wei, Z. Q. Mao, and S. Y. Li. Drastic pressure effect on the extremely large magnetoresistance in wte_2 : Quantum oscillation study. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :057202, Jul 2015.
- [124] D. Rhodes, S. Das, Q. R. Zhang, B. Zeng, N. R. Pradhan, N. Kikugawa, E. Manousakis, and L. Balicas. Role of spin-orbit coupling and evolution of the electronic structure of wte_2 under an external magnetic field. *Phys. Rev. B*, 92 :125152, Sep 2015.
- [125] J. Jiang, F. Tang, X. C. Pan, H. M. Liu, X. H. Niu, Y. X. Wang, D. F. Xu, H. F. Yang, B. P. Xie, F. Q. Song, P. Dudin, T. K. Kim, M. Hoesch, P. Kumar Das, I. Vobornik, X. G. Wan, and D. L. Feng. Signature of strong spin-orbital coupling in the large nonsaturating magnetoresistance material wte_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 115 :166601, Oct 2015.

- [126] Lin Wang, Ignacio Gutiérrez-Lezama, Céline Barreateau, Nicolas Ubrig, Enrico Giannini, and Alberto F. Morpurgo. Tuning magnetotransport in a compensated semimetal at the atomic scale. *Nature Communications*, 6 :8892, nov 2015.
- [127] Wei Lai Liu, Mao Lin Chen, Xiao Xi Li, Sudipta Dubey, Ting Xiong, Zhi Ming Dai, Jun Yin, Wan Lin Guo, Jin Long Ma, Ya Ni Chen, Jun Tan, Da Li, Zhen Hua Wang, Wu Li, Vincent Bouchiat, Dong Ming Sun, Zheng Han, and Zhi Dong Zhang. Effect of aging-induced disorder on the quantum transport properties of few-layer WTe. *2DMatter*, 4(1) :011011, dec 2016.
- [128] Yilin Wang, Kefeng Wang, Janice Reutt-Robey, Johnpierre Paglione, and Michael S. Fuhrer. Breakdown of compensation and persistence of nonsaturating magnetoresistance in gated WTe₂ thin flakes. *Phys. Rev. B*, 93 :121108, Mar 2016.
- [129] Lin Wang, Ignacio Gutiérrez-Lezama, Céline Barreateau, Dong-Keun Ki, Enrico Giannini, and Alberto F. Morpurgo. Direct observation of a long-range field effect from gate tuning of nonlocal conductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 117 :176601, Oct 2016.
- [130] Xin Liu, Zhiran Zhang, Chaoyi Cai, Shibing Tian, Satya Kushwaha, Hong Lu, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Robert J Cava, Shuang Jia, and Jian-Hao Chen. Gate tunable magneto-resistance of ultra-thin wte₂. *2D Materials*, 4(2) :021018, mar 2017.
- [131] Valla Fatemi, Quinn D. Gibson, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, and Pablo Jarillo-Herrero. Magnetoresistance and quantum oscillations of an electrostatically tuned semimetal-to-metal transition in ultrathin wte₂. *Phys. Rev. B*, 95 :041410, Jan 2017.
- [132] Yaojia Wang, Lizheng Wang, Xiaowei Liu, Heng Wu, Pengfei Wang, Dayu Yan, Bin Cheng, Youguo Shi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Shi-Jun Liang, and Feng Miao. Direct evidence for charge compensation-induced large magnetoresistance in thin wte₂. *Nano Letters*, 19(6) :3969–3975, 2019. PMID : 31082263.
- [133] Yaojia Wang, Erfu Liu, Huimei Liu, Yiming Pan, Longqiang Zhang, Junwen Zeng, Yajun Fu, Miao Wang, Kang Xu, Zhong Huang, Zhenlin Wang, Hai-Zhou Lu, Dingyu Xing, Baigeng Wang, Xiangang Wan, and Feng Miao. Gate-tunable negative longitudinal magnetoresistance in the predicted type-ii weyl semimetal wte₂. *Nature Communications*, 7 :13142, oct 2016.
- [134] Enze Zhang, Rui Chen, Ce Huang, Jihai Yu, Kaitai Zhang, Weiyi Wang, Shanshan Liu, Jiwei Ling, Xiangang Wan, Hai-Zhou Lu, and Faxian Xiu. Tunable positive to negative magnetoresistance in atomically thin wte₂. *Nano Letters*, 17(2) :878–885, 2017. PMID : 28033014.
- [135] Ming Gao, Minhao Zhang, Wei Niu, Yequan Chen, Min Gu, Haoyu Wang, Fengqi Song, Peng Wang, Shicheng Yan, Fengqiu Wang, Xinran Wang, Xuefeng Wang, Yongbing Xu, and Rong Zhang. Tuning the transport behavior of centimeter-scale wte₂ ultrathin films fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 111(3) :031906, 2017.
- [136] Xurui Zhang, John M. Woods, Judy J. Cha, and Xiaoyan Shi. Crossover between weak antilocalization and weak localization in few-layer Wte₂ : Role of electron-electron interactions. *Phys. Rev. B*, 102 :115161, Sep 2020.
- [137] Valentin Labracherie. *Electrical transport in nanostructures of the Weyl semimetal WTe₂*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes and Technische Universität Dresden, 2021.
- [138] Irène Cucchi, Ignacio Gutiérrez-Lezama, Edoardo Cappelli, Siobhan McKeown Walker, Flavio Y. Bruno, Giulia Tenasini, Lin Wang, Nicolas Ubrig, Céline Barreateau, Enrico Giannini, Marco Gibertini, Anna Tamai, Alberto F. Morpurgo, and Felix Baumberger. Microfocus laser-angle-resolved photoemission on encapsulated mono-, bi-, and few-layer 1tprime-wte₂. *Nano Letters*, 19(1) :554–560, 2019.
- [139] Masato Sakano, Yuma Tanaka, Satoru Masubuchi, Shota Okazaki, Takuya Nomoto, Atsushi Oshima, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Ryotaro Arita, Takao Sasagawa, Tomoki Machida, and Kyoko Ishizaka. Direct observation of the layer-number-dependent electronic structure in few-layer WTe₂. *ArXiv*, 2021.
- [140] Pengjie Wang, Guo Yu, Yanyu Jia, Michael Onyszczak, F. Alexandre Cevallos, Shiming Lei, Sebastian Klemenz, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, Leslie M. Schoop,

- and Sanfeng Wu. Landau quantization and highly mobile fermions in an insulator. *Nature Communications*, 589 :225–229, jan 2021.
- [141] M. Colin Hurd. *The Hall Effect in Metals and Alloys*, chapter The Hall Effect in the Two Band Model, pages 87–92. Springer New York, NY, 1972.
- [142] D. E. Soule, J. W. McClure, and L. B. Smith. Study of the shubnikov-de haas effect. determination of the fermi surfaces in graphite. *Phys. Rev.*, 134 :A453–A470, Apr 1964.