



**HAL**  
open science

# Propriétés optiques du phosphore noir : du cristal massif aux couches atomiques

Etienne Carre

► **To cite this version:**

Etienne Carre. Propriétés optiques du phosphore noir : du cristal massif aux couches atomiques. Physique [physics]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPAST086 . tel-04140269

**HAL Id: tel-04140269**

**<https://theses.hal.science/tel-04140269v1>**

Submitted on 25 Jun 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.

# Propriétés optiques du phosphore noir : du cristal massif aux couches atomiques

*Optical properties of black phosphorus : from bulk crystal to atomic layers*

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

Ecole doctorale n°573, interfaces : matériaux, systèmes, usages (INTERFACES)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes. Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans les unités de recherche  
**GEMAC** (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS)  
et **LEM** (Université Paris-Saclay, ONERA, CNRS),  
sous la direction de **Julien BARJON**, professeur des universités, la co-direction  
d'**Annick LOISEAU**, directrice de recherche, le co-encadrement d'**Etienne GAUFRÈS**,  
chargé de recherche, le co-encadrement d'**Ingrid STENGER**, maîtresse de conférence

Thèse soutenue à Châtillon, le 23 Juin 2022, par

**Étienne CARRÉ**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Pierre SENEOR</b> Professeur des universités, Univ. Paris Saclay	Président	
<b>Laëtitia MARTY</b> Chargée de recherche, CNRS, Univ. Grenoble Alpes	Rapporteur Examinatrice	&
<b>Christophe TESTELIN</b> Directeur de recherche, CNRS, Sorbonne Univ.	Rapporteur Examineur	&
<b>Bruno MASENELLI</b> Professeur des universités, INSA Lyon	Examineur	
<b>Aurélie PIERRET</b> Ingénieure de recherche, CNRS, ENS	Examinatrice	

**Titre :** Propriétés optiques du phosphore noir : du cristal massif aux couches atomiques.

**Mots clés :** Phosphore noir, Matériaux 2D, Photoluminescence, Spectroscopie RAMAN

**Résumé :** Le phosphore noir est un semi-conducteur à petit gap (environ 0.3 eV) ayant récemment rejoint la famille des matériaux bidimensionnels. Sa bande interdite modulable du moyen infrarouge au visible selon l'épaisseur, sa forte anisotropie dans le plan atomique ainsi que la grande mobilité des porteurs de charges lui promettent un haut potentiel applicatif dans le domaine de l'optoélectronique. L'objectif de cette thèse a été d'étudier les propriétés optiques du cristal de phosphore noir ainsi que de ses feuillets atomiques.

Après une description des différents développements instrumentaux réalisés au cours de cette thèse, les méthodes de fabrication des échantillons sont abordées. Deux points sont à maîtriser : l'élaboration de couches fines et leur protection des conditions ambiantes pour éviter leur oxydation. Dans une première partie, plusieurs méthodes dites « Top-Down » (exfoliation mécanique et assistée à l'or, gravure ionique) sont comparées sur la base de la qualité, la taille, l'épaisseur des échantillons obtenus ainsi que de la facilité d'exécution du mode opératoire. La seconde partie présente deux méthodes de protection des couches fines: la passivation à l'alumine (par ALD ou évaporation d'aluminium) et l'encapsulation dans des feuillets de hBN (hétérostructure hBN/BP/hBN).

La forte anisotropie du phosphore noir fait que la détermination de l'orientation des axes cristallographiques est un point clé dans l'étude du matériau. Dans ce but, un mode opératoire a été proposé qui utilise la spectroscopie Raman polarisée. Celui-ci a été confronté puis validé par différents moyens expérimentaux (observations TEM, EBSD) et théoriques (modélisation de l'intensité Raman dans des couches fines). Les propriétés vibrationnelles ont également été étudiées en fonction du nombre de

couches atomiques. Plusieurs effets ont été remarqués à haute ( $>100 \text{ cm}^{-1}$ ) et basse ( $<100 \text{ cm}^{-1}$ ) fréquences et sont attribués à la réduction de résonance. Grâce aux conditions expérimentales d'excitation utilisées, un grand nombre de modes relatifs aux vibrations inter-plans sont mis en évidence pour la première fois et se sont révélés être des indicateurs précis de l'épaisseur des cristallites.

La photoluminescence du cristal massif a été étudiée pour la première fois à température ambiante et cryogénique. Plusieurs composantes d'émission en bord de bande de nature excitonique ont été identifiées dont une raie fine due à l'exciton libre. L'analyse de leur comportement en fonction de la température ainsi qu'un calcul de l'énergie de liaison de l'exciton libre prenant en compte l'anisotropie du milieu ont permis d'établir une nouvelle valeur de référence du gap du phosphore noir à 0.287 eV à 2 K. L'étude en photoluminescence des cristaux exfoliés a révélé la disparition de la raie fine de luminescence au profit d'une bande large. Ce changement est attribué à la densité de défauts introduits par l'exfoliation mécanique ainsi qu'en atteste l'élargissement des bandes en spectroscopie Raman. La bande de photoluminescence a été suivie en fonction de l'épaisseur des couches exfoliées jusqu'à 8 couches atomiques. En dessous d'une épaisseur seuil évaluée à 25 nm, un décalage de la bande vers les hautes énergies est mis en évidence, dont le comportement est très bien décrit par un modèle de confinement quantique. Aucune différence significative n'est observée entre les échantillons passivés alumine et encapsulés dans du hBN ce qui indique que les effets de diélectriques ne sont pas prépondérants dans la gamme d'épaisseur étudiée.

**Title :** Optical properties of black phosphorus: from bulk crystal to atomic layers.

**Keywords :** Black phosphorus, 2D materials, Photoluminescence, RAMAN spectroscopy

**Abstract :** Black phosphorus is a small gap semiconductor (about 0.3 eV) that has recently joined the family of two-dimensional materials. Due to its modulable band gap from mid-infrared to visible depending on the thickness, its strong anisotropy in the atomic plane as well as the high mobility of charge carriers it is promised to a high application potential in the field of optoelectronics. The objective of this thesis was to study the optical properties of the black phosphorus crystal and its atomic layers.

After a description of the different instrumental developments realized during this thesis, the methods of fabrication of the samples are discussed. Two points have to be mastered: The elaboration of thin layers and their protection from environmental conditions to avoid their oxidation. In a first part, several methods known as "Top-Down" (mechanical exfoliation, gold assisted exfoliation, ion etching) are compared on the basis of the quality, the size, the thickness of the obtained samples as well as the ease of the operating mode execution. In a second part, two methods of thin film protection are presented: alumina passivation (by ALD or aluminum evaporation) and encapsulation of BP flakes into hBN flakes (hBN / BP / hBN heterostructures).

The strong anisotropy of black phosphorus makes the identification of the orientation of the crystallographic axes a key point in the study of the material. For this purpose, a procedure has been proposed using polarized Raman spectroscopy. It has been confronted and validated by different experimental means (TEM observations, EBSD) and theoretical means (modeling of the Raman intensity in thin films). The vibrational properties have also been studied as a function of the number of atomic layers. Several effects have been noticed at high (>

100 cm<sup>-1</sup>) and low (< 100 cm<sup>-1</sup>) frequencies and are attributed to dimensionality reduction and resonance phenomena. Thanks to the peculiar excitation conditions used in this study, a large number of modes related to inter-plane vibrations are for the first time identified and have been shown to be accurate indicators of crystallite thickness.

The photoluminescence of the bulk crystal is for the first time studied at room and cryogenic temperatures. Several band-edge emission components have been identified as excitonic, including a fine line due to the free exciton. The analysis of their behavior as a function of temperature as well as a calculation of the binding energy of the free exciton taking into account the anisotropy of the medium have made it possible to establish a new reference value for the black phosphorus gap at 0.287 eV at 2 K. The photoluminescence study of the exfoliated crystals revealed the disappearance of the fine line of luminescence in favor of a wide band. This change is attributed to the density of defects introduced by the mechanical exfoliation as evidenced by a broadening of Raman bands. The photoluminescence band was followed as a function of the thickness of the exfoliated layers down to 8 atomic layers. Below a threshold thickness evaluated at 25 nm, a shift of the band towards high energies is highlighted, and is very well described by a quantum confinement model. No significant difference is observed between the alumina passivated and hBN encapsulated samples, which indicates that the dielectric effects are not predominant in the thickness range studied.



## Remerciements

---

Qu'il est compliqué d'écrire ces dernières phrases qui feront office de préface au seul ouvrage que j'écrirai sûrement de ma vie ! Comme il est souvent de coutume, j'introduirai mon propos par rappeler que ces remerciements dépeignent une version succincte de l'infinie gratitude que j'éprouve pour les personnes ayant fait de ma thèse un moment mémorable, tant sur le plan scientifique qu'humain. De ce fait, il y a fort à parier que certains noms aient été oubliés par mégarde, je m'en excuse par avance. Sur ce, commençons !

Evidemment, je débiterai par mes directeurs de thèse Annick et Julien qui m'ont guidé de bout en bout sur une thématique encore toute fraîche pour les deux laboratoires et qui ont su diriger mes quelques coups de machette dans la jungle que représentait pour moi la physique des matériaux 2D. Merci pour le suivi que vous m'avez accordé tout au long de ces années, notamment lors des périodes de confinement durant lesquelles les contraintes d'espace-temps étaient exacerbées. Merci pour la rigueur, indispensable au métier de chercheur, que vous avez toujours taché de m'enseigner. Je m'efforcerai de m'inspirer de la précision aiguisée de Julien pour la construction des discours et du talent d'Annick pour trouver les « mots-justes » qui permettent de métamorphoser une discussion austère sur les excitons en une œuvre romanesque.

L'ordre logique m'amène ensuite à remercier mon équipe d'encadrant à commencer par Ingrid qui m'a accompagné au quotidien sur ce bout de chemin. Merci de m'avoir inculqué ton savoir sur la spectroscopie Raman et d'avoir toujours cherché à savoir si tout allait bien soit en descendant au sous-sol, soit en faisant chauffer ton forfait mobile. Tu as également eu le don d'homogénéiser mes ardeurs tantôt en les calmant lorsque je partais dans tous les sens, tantôt en les attisant quand je perdais espoir après deux manip infructueuses. J'aimerai également remercier mon encadrant et homonyme Etienne G. qui est parti, hélas prématurément, se terrer au port de la lune. Merci pour ta positivité et ton entrain à l'égard du sujet qui m'ont permis, à plusieurs moments critiques, de refaire le plein de motivation quand la jauge frôlait la panne sèche. Enfin, j'aimerai remercier et promouvoir au rang d'encadrant officieux, Alain, le 5<sup>ème</sup> *beatles* de la bande. Je tenais avant tout à te remercier pour le calme olympien et la gentillesse sans borne dont tu as toujours fait preuve, même lorsque je désalignais le faisceau ou cassais tes filtres de puissance (je ne te les ai pas remboursés en plus donc n'hésite pas à crever mes pneus lorsque je passerai la prochaine fois). Merci également pour tous les moments partagés à la PL et pour ta disponibilité à toute épreuve alors que tes obligations de souverain du GEMaC te prenaient une grande partie de tes journées.

De même, je ne peux manquer de remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir scientifiquement et qui ont toutes apporté, chacune à leur manière, une pierre à l'édifice que représente ce manuscrit. Lorenzo, pouvant coder un modèle excitonique aussi rapidement qu'il engloutit ses verres de Fernet et étant doté d'un don avéré de pédagogue pour transmettre ses connaissances sur la physique des excitons, les bonnes proportions du Spritz et les jurons transalpins. Fred, qui derrière une carrure imposante de rugbyman cache une extrême bienveillance ainsi qu'une passion pour les arts plastiques aussi frénétique qu'insoupçonnée. Jean-

Seb, le titan Atlas du LEM, soutenant sur son dos l'ensemble des ressources numériques du laboratoire et dont la précision de découpe au FIB n'a d'égale que celle de son lancée de chaise. Rémi, qui manie avec autant d'habileté l'art de l'implantation ionique que celui des plantations botaniques. Victor, Bruno, Pierre, Florian et la clique de Thales qui auront su associer finesse des dépôts et de l'humour en salle blanche. Merci à Denis et Nicolas pour les séances d'EBSD, Pierre et Paul (Jacques ?) pour m'avoir initié à l'ICP, Aurélie pour les conseils sur le système de transfert, Baptiste pour l'accueil à Palaiseau ...

De façon plus générale, j'aimerais remercier l'ensemble du personnel des laboratoires qui m'ont accueilli pour leur pertinence scientifique et leur grande philanthropie. Ouvrons le bal en remerciant les grands manitous qui œuvrent nuit et jour pour le bon fonctionnement des deux tribus : Alphonse, Mathieu et Yann d'un côté et David, Alain (encore vous ?) et Jean-Pierre de l'autre. Poursuivons du côté de l'ONERA. Merci à Amandine qui a joué son rôle de grande sœur avec brio en alternant blagues assassines et appui psychologique selon mes états d'âme. Merci au collectif Ladis Prod, Luis et Juba pour avoir été à la fois confidents, profs d'info, promoteurs d'ébriété et co-auteurs de projets musicaux obscurs. Merci Armand pour les contrepèteries où il faut sans cesse ouïr et cogiter, Matteo pour m'avoir fait découvrir la culture italienne et les *birre senza glutine*, Matthieu pour les cinq cafés par jour, Benoit D. du « Janco fan club », Armelle pour les ragots, Cora, Thomas et Clément les compagnons de spéléologie, Henri et Laure les collègues des « Nanomerdes » comme disait Benoit A. que je remercie ici pour ses sarcasmes cathartiques. Merci à Ahmed le rappeur, Antoine le rockeur, Hakim l'ancien co-bureau et Syrine la nouvelle, Elisa, Riccardo, Catherine, Abdel, la relève Godefroy et Romain et les vétérans Hocine, Alice, Daniel, Enrica, Francesca, et j'en oublie. J'ai également une pensée émue pour François et Viviane qui nous ont quittés l'année dernière. Continuons du côté de Versailles. Merci à Christophe l'artisan de l'ombre pour un monde meilleur, Karen et Laurence l'infatigable duo capable de motiver les foules, Bruno pour m'avoir appris à dompter mon AFM, Mohamed pour ta bonne humeur, Jean-Michel pour ta vivacité pendant les TPs, Josph, Marie-Amandine, Thierry, Saïd, Sumit, Subodh, et à nouveau, j'en oublie. Pour finir, je voudrais remercier mes deux acolytes sans laboratoire fixe, Alex et Seb, avec qui j'ai pu partager les tribulations de thésard sur plusieurs sites. Merci Alex pour ta jovialité, pour les pauses-clopes alors que je ne fume pas et pour les kebabs qui ruinent une après-midi de travail. J'espère que tu te plais là où tu es et qu'on se recroisera un jour. Merci Seb pour ta pugnacité lorsque tu travailles, pour ton espièglerie lorsque tu ne travailles plus et ta personnalité rayonnante tout le temps. Bon courage pour cette dernière ligne droite.

Cette deuxième partie sera consacrée aux remerciements de la famille et des proches qui ont été un pilier durant ces années de par leur affection incommensurable. Un immense merci à tous ces individus au cœur gros comme ça qui auront su me soutenir sans faille tout au long des épreuves que réserve la vie. Débutons par Briec qui le sors m'aura fait suivre du groupe de *teenage rock* à la thèse en physique, j'ai passé plus d'année de ma vie à te côtoyer que l'inverse, j'espère que la tendance ne s'inversera pas. La smala des lycéens, à ceux restés sur place : Mike et Domi, Gratton, Anne-Lise, Marion, Johann et Mathilde, aux exilés : Manon, Paul, Pierre et Tiph et à l'expatrié Bonnet qui, bien que les chemins de vie se diversifient, arrivent à se retrouver inmanquablement l'espace de quelques jours chaque année. Merci pour votre tendre amitié qui

me procure la sensation que je ne suis jamais vraiment parti de Nantes. Les potes de la P1 et plus particulièrement les deux énergumènes Nao et Pierre avec qui j'ai pu partager le pain et surtout le vin. Nos différentes colocations ont été les pépinières de soirées surchargées, de projets culinaires nébuleux et plus généralement de machinations aberrantes en tout genre. Merci d'avoir navigué avec moi sur cette étroite frontière entre l'indépendance de l'adulte et l'insouciance de l'enfant qui nous a permis de vivre des moments de grâce fantastiques. À tous les amis de l'école de chimie, éparpillés aux quatre coins de la France, qui se sont déplacés en masse le jour de la soutenance et qui m'ont permis de vivre trois années d'école merveilleuses. À tous ceux avec qui j'ai pu partager ma passion de la musique et qui m'ont permis des bols d'air salvateurs entre deux prises de tête doctorales : Blackbird (Tristan, Jenny, Bertrand et Cédric), qui m'aura poussé dans mes retranchements techniques, l'Orchestre PLS qui, à défaut de me pousser dans mes retranchements techniques, m'aura poussé dans ceux de l'ivresse, Rodolphe, Manu, Nico, Pierre, Lucas, ... *Last but not least*, merci à ma meilleure amie, future coloc et concubine Louise qui emplit mon quotidien de joie et de délicatesse. Aux matins sportifs et à ceux passés emmitoufflés sous la couette, aux soirées-théâtre et à celles finissant au Chicken Spot à 4h, à tes moments d'éclat et ceux de paresse, à tes doux ébats et ton immense tendresse, merci.

Cela m'amène à clôturer cette partie par quelques mots sur ma famille à qui je dois ce que je suis aujourd'hui et envers laquelle je suis infiniment reconnaissant. Merci à tous les oncles, tantes, cousins, cousines qui, chacun dans leur genre, m'ont construit depuis ma naissance. Merci à ma petite sœur Laure pour son énergie tant physique pour m'engrener à venir courir qu'intellectuelle pour animer nos débats véhéments. Tu as toutes les qualités pour entreprendre ton projet de thèse et je te souhaite le meilleur pour la suite. Merci à la « deuxième petite sœur » Youri qui, pour le coup, est plus branchée course à patte que thèse. Je parachèverai ces louanges par celles adressées à mes géniteurs et pour lesquelles je ne saurais être exhaustif. Merci Papa d'avoir tenté de m'enseigner ta curiosité intellectuelle, ta droiture et « qu'il faut travailler pour être bon, pas pour être le meilleur », merci Maman d'avoir essayé de me transmettre ton sens de l'écoute et de la diplomatie et qu'il faut savoir prendre sur soi quelques fois mais sans jamais se replier sur soi-même, merci à vous pour votre patience, votre douceur, votre goût pour la culture des musées et des cafés et votre soutien inconditionnel pendant toutes ces années.

*À Jean, Marcelle, Odette et René.*



---

# Table des matières

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>1</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>I</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>I PRESENTATION DU PHOSPHORE NOIR</b> .....	<b>5</b>
1. L'ELEMENT PHOSPHORE.....	7
2. UN SIECLE D'ETUDE DU PHOSPHORE NOIR MASSIF .....	9
2.1 <i>Croissance des cristaux</i> .....	9
2.2 <i>Structure cristallographique</i> .....	11
2.3 <i>Propriétés physiques</i> .....	12
3. PHOSPHORE NOIR 2D .....	15
3.1 <i>Émergence des matériaux bidimensionnels</i> .....	15
3.2 <i>Originalité du phosphore noir</i> .....	17
3.3 <i>Préparation du phosphore noir 2D</i> .....	20
3.4 <i>Applications</i> .....	22
4. PROPRIETES OPTIQUES DU PHOSPHORE NOIR.....	24
4.1 <i>Spectroscopie de transitions électroniques</i> .....	24
4.2 <i>Spectroscopie Raman</i> .....	26
5. PROBLEMATIQUE DE LA THESE.....	31
<b>II TECHNIQUES ET DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>33</b>
1. MICROSCOPIES OPTIQUE ET CHAMP PROCHE .....	34
1.1 <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	34
1.2 <i>Microscopie optique</i> .....	36
2. DIFFRACTION D'ELECTRONS RETRODIFFUSES .....	40
3. SPECTROSCOPIE RAMAN .....	41
3.1 <i>Principe</i> .....	41
3.2 <i>Équipement</i> .....	42
3.3 <i>Tenseurs Raman et spectre typique du phosphore noir</i> .....	43
3.4 <i>Conditions de mesure</i> .....	44
3.5 <i>Développement de la spectroscopie Raman polarisée</i> .....	46
4. PHOTOLUMINESCENCE INFRA-ROUGE.....	50
4.1 <i>Principe de la photoluminescence</i> .....	50
4.2 <i>Montage expérimental</i> .....	52
4.3 <i>Développement instrumental : micro-PL dédiée au BP exfolié</i> .....	54
<b>III FABRICATION : COUCHES 2D ET HETEROSTRUCTURES</b> .....	<b>59</b>
1. METHODES D'EXFOLIATION .....	61
1.1 <i>L'importance du substrat SiO<sub>2</sub>/Si</i> .....	61
1.2 <i>Manipulation du phosphore noir sous atmosphère inerte</i> .....	63
1.3 <i>Exfoliation mécanique classique</i> .....	66

1.4	<i>Autres techniques</i> .....	71
1.5	<i>Conclusion</i> .....	75
2.	PASSIVATION DE LA SURFACE DU PHOSPHORE NOIR .....	75
2.1	<i>Couche mince d'alumine</i> .....	76
2.2	<i>Mesure en spectroscopie de perte d'énergie des électrons</i> .....	77
3.	ASSEMBLAGE D'HETEROSTRUCTURES 2D .....	79
3.1	<i>Les techniques d'assemblage</i> .....	80
3.2	<i>Montage expérimental</i> .....	81
3.3	<i>Hétérostructures hBN/BP/hBN</i> .....	82
3.4	<i>Autres assemblages</i> .....	84
<b>IV</b>	<b>SPECTROSCOPIE RAMAN</b> .....	<b>89</b>
1.	ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE.....	90
1.1	<i>Le cristal 3D</i> .....	90
1.2	<i>Etudes des couches minces de phosphore noir exfoliées</i> .....	96
2.	MODES RAMAN DU PHOSPHORE NOIR EXFOLIE.....	104
2.1	<i>Modes haute fréquence (<math>&gt; 100 \text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	104
2.2	<i>Modes basse fréquence (<math>&lt; 100 \text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	109
<b>V</b>	<b>PROPRIETES DE LUMINESCENCE</b> .....	<b>123</b>
1.	CRISTAL DE PHOSPHORE NOIR MASSIF (3D) .....	124
1.1	<i>Résultats de photoluminescence</i> .....	124
1.2	<i>Excitons et détermination de la bande interdite</i> .....	127
1.3	<i>Effet de l'exfoliation sur la luminescence</i> .....	134
2.	LUMINESCENCE DES COUCHES EXFOLIEES DE PHOSPHORE NOIR 2D .....	138
2.1	<i>Luminescence en fonction de l'épaisseur</i> .....	139
2.2	<i>Luminescence d'hétérostructures hBN / BP / hBN</i> .....	142
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>147</b>
1.	CONCLUSIONS .....	148
2.	PERSPECTIVES .....	151
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>155</b>
	<b>ANNEXES</b> .....	<b>191</b>
	ANNEXE A – MODELES OPTIQUES.....	191
1.	<i>Notations</i> .....	191
2.	<i>Indices de réfraction utilisés</i> .....	192
3.	<i>Contraste optique</i> .....	193
4.	<i>Calcul de la dépendance angulaire de l'intensité des modes Raman</i> .....	197
	ANNEXE B – SPECTROSCOPIE RAMAN POLARISEE DES MODES BASSE FREQUENCE .....	203
	ANNEXE C – PHOTOLUMINESCENCE DU CRISTAL MASSIF.....	205
1.	<i>Spectre du cristal de 2D Semiconductors et déconvolution</i> .....	205
2.	<i>Dépendance en fonction de la polarisation du laser incident</i> .....	206
	ANNEXE D – IMAGES OPTIQUES ET AFM .....	207
	ANNEXE E – EFFET DE LA PUISSANCE SUR LE SPECTRE DES COUCHES EXFOLIEES ET EFFET DE BURSTEIN-MOSS .....	208

# Introduction

---

Depuis 40 ans, les nanomatériaux représentent un champ disciplinaire en pleine expansion tant du point de vue de la recherche et l'innovation que des applications industrielles en découlant. On en retrouve maintenant dans des secteurs aussi variés que l'alimentation, la défense, les cosmétiques, le milieu du sport ou celui des transports. Ironiquement, l'immensité des technologies liées aux nanomatériaux provient de leurs dimensions réduites. En effet, à l'échelle du nanomètre (un milliardième de mètre !), les matériaux possèdent des propriétés très différentes de leurs parents massifs. En particulier, les phénomènes quantiques, imperceptibles à notre échelle, influent significativement sur le comportement de la matière. Fabriquer, caractériser les nanomatériaux, comprendre les phénomènes physiques les régissant, les intégrer dans des dispositifs ingénieux deviennent alors autant d'enjeux stratégiques pour l'industrie, le commerce, et plus généralement la société d'un pays.

Dans un monde globalisé, la maîtrise de la chaîne logistique des nanomatériaux, de leur fabrication à leur application est un atout compétitif voire souverain pour les États. Dans ce domaine, les États-Unis ont eu une longueur d'avance avec le lancement dès 2000 du *National Nanotechnology Initiative* visant à favoriser la recherche sur les nanotechnologies et leur transfert vers des domaines clés. Cet interventionnisme stratégique est d'envergure avec un budget total de presque 30 milliards de dollars, du même ordre de grandeur que les projets Manhattan ou Apollo. La position hégémonique des États-Unis est cependant de plus en plus contestée avec l'émergence de nombreux acteurs asiatiques notamment (japonais, coréen et plus récemment chinois). Le vieux continent n'est pas en reste avec la mise en place de plusieurs projets ou programmes interétatiques dans le but de développer la recherche sur les nanomatériaux et nanotechnologies. Le *Flagship graphene*, démarré en 2013, en est un exemple emblématique sur la dernière décennie. Au niveau national, de nombreuses politiques sont mises en place comme des centres dédiés (NanoInnov à Saclay), des axes de réflexions (Stratégie Nationale de la recherche et d'innovation) ou des financements de projets de recherche, notamment *via* l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

Mon projet de thèse s'inscrit dans ce troisième cas en faisant partie intégrante du projet de recherche EPOS-BP financé par l'ANR en 2017 dont le but est d'étudier les propriétés optoélectroniques d'un nanomatériau récemment découvert : le phosphore noir (abrégié BP pour *Black Phosphorus*). Synthétisé sous sa forme massive au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le phosphore noir est un semiconducteur à petit gap de structure lamellaire. À la manière d'un mille-feuilles, le cristal est composé de plusieurs plans atomiques reliés entre eux par des liaisons faibles dites de Van der Waals. C'est cette propriété qui permettra d'isoler le phosphore noir à l'échelle de nanomatériau sous la forme de quelques couches atomiques un siècle plus tard. On parle ainsi de matériau bidimensionnel ou matériau 2D, nommant un objet semi-infini dans le plan mais de dimension nanométrique dans l'épaisseur.

Depuis 2014, le phosphore noir 2D a montré de nombreux atouts : gap variable du moyen infrarouge au visible selon l'épaisseur, forte anisotropie des propriétés physiques en fonction des

axes cristallographiques du plan, forte mobilité de porteurs de charges ... Toutes ces performances placent le phosphore noir comme un candidat sérieux pour certaines applications disruptives dans le domaine de l'optique ou de l'électronique. Ces hauts-faits sont cependant pondérés par la forte réactivité du phosphore noir au contact de l'air. Alors que son oxydation peut être recherchée pour des aspects spécifiques de biodégradation par exemple, elle se révèle être un frein puissant pour l'étude du matériau en général. Pour pallier cela, le phosphore noir doit être manipulé en atmosphère inerte ou bien être recouvert d'un matériau résistant à l'air. Dans cette seconde approche, une possibilité est de réaliser des empilements de matériaux bidimensionnels et plus particulièrement de placer le phosphore noir entre deux matériaux inertes dans les conditions ambiantes, comme le nitrure de bore (hBN). En plus de pouvoir protéger un cristal 2D, ces assemblages (nommés hétérostructures de Van der Waals) peuvent permettre de combiner, exalter voire modifier les propriétés des matériaux impliqués.

Dans ce contexte, l'objectif de mon travail de recherche est double. La thématique du phosphore noir étant neuve au démarrage de ma thèse, un premier aspect est de développer au préalable les outils nécessaires pour obtenir un objet d'étude robuste. Fabriquer des couches minces de bonne qualité, empêcher leur dégradation, développer des techniques pour mesurer leur épaisseur ou l'orientation des axes cristallographiques sont autant d'enjeux auxquels il est impératif de répondre. Le second aspect est de progresser sur la compréhension des propriétés optiques du phosphore noir. Au vu de la littérature très partielle sur le cristal massif, il semble indispensable de commencer l'étude par apporter des données de référence sur ce matériau. Celles-ci servent ainsi de base pour l'analyse des effets de réduction de dimensionnalité sur les propriétés optiques du matériau.

Le contexte général de l'étude du phosphore noir est introduit chapitre I. Une première partie sera consacrée au cristal massif et à ses propriétés, explorées tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle. L'avènement des cristaux bidimensionnels et la place du phosphore noir dans cette famille seront exposés ensuite. Nous ferons enfin un focus sur l'état de l'art des propriétés optiques du phosphore noir lors de mon arrivée en thèse.

Les techniques expérimentales utilisées tout au long du travail de thèse seront présentées chapitre II. Les différentes microscopies employées dans l'observation et l'analyse des échantillons (optique, à force atomique, électronique) seront tout d'abord décrites. Nous présenterons ensuite la spectroscopie Raman pour l'étude des propriétés vibrationnelles du matériau. Un accent tout particulier sera mis sur le développement durant la thèse d'un système d'analyse de la polarisation pour orienter les cristaux de phosphore noir. Enfin, le principe de la photoluminescence sera abordé, celle-ci nous servant à étudier les propriétés optiques des cristaux de phosphore noir. Une partie sera également consacrée aux différentes étapes qui ont été nécessaires au développement d'un banc de microphotoluminescence pour l'étude des cristaux 2D.

Le chapitre III abordera la fabrication des échantillons d'étude. Dans un premier temps, nous présenterons et comparerons différentes méthodes implémentées durant la thèse pour permettre de réduire le phosphore noir à l'échelle de nanomatériau. Dans un second temps, nous exposerons les moyens de protection utilisés pour protéger le phosphore noir de l'oxydation. Une première

partie sera consacrée au stockage et à la manipulation des échantillons sous atmosphère neutre tandis qu'une seconde partie présentera les méthodes expérimentales nécessaires pour élaborer une barrière fine, inerte et transparente entre le phosphore noir et l'air ambiant. Dans ce contexte, nous détaillerons également le développement d'un système de transfert de matériaux 2D pour réaliser des hétérostructures en boîte à gants.

Le chapitre IV exposera l'étude des propriétés vibrationnelles du phosphore noir. En premier lieu, nous présenterons un mode opératoire robuste pour l'orientation des cristaux 3D et 2D à l'aide du système d'analyse de la polarisation développé. En second lieu, nous nous intéresserons aux effets de basse dimensionnalité sur les propriétés vibrationnelles du phosphore noir lorsque l'on atteint des épaisseurs de quelques couches atomiques.

Le chapitre V abordera l'étude en photoluminescence des cristaux 3D et 2D de phosphore noir. Une première étude sur le cristal massif investiguera la nature de la luminescence à température ambiante et cryogénique. L'exfoliation, méthode privilégiée pour la réduction d'épaisseur du phosphore noir, induit des effets sur les propriétés optiques que nous chercherons à comprendre dans une seconde partie. Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'étude des cristaux 2D de phosphore noir en fonction de leur épaisseur et de leur environnement diélectrique.

Nous proposerons en dernière partie une conclusion générale de l'étude ainsi que plusieurs perspectives découlant de résultats préliminaires ainsi que de la littérature récente sur le sujet.



---

# I Présentation du phosphore noir

---

*Ce premier chapitre présente le contexte dans lequel s'inscrivent mes travaux de thèse. Après une brève introduction sur la découverte de l'élément phosphore au XVII<sup>ème</sup> siècle ainsi que sur la diversité de ses formes, nous nous intéresserons à l'allotrope d'intérêt : le phosphore noir. Ce dernier, synthétisé pour la première fois il y a un peu plus d'un siècle, donnera du fil à retordre à la communauté scientifique. Synthèses ardues, structure cristallographique débattue, propriétés physiques variant drastiquement suivant les axes cristallins ; nous nous attacherons dans cette partie à présenter le long chemin des scientifiques de l'époque qui, malgré les difficultés d'analyse, auront su apporter des fondements rigoureux quant à la connaissance du matériau, et ce en moins d'une centaine d'articles.*

*L'année 2014 marque un, si ce n'est le, tournant de l'histoire du phosphore noir. Navigant sur la récente découverte des matériaux bidimensionnels, le graphène en proue, la communauté scientifique recherche ardemment des cristaux de structure lamellaire pouvant se réduire à l'échelle de couches atomiques, structure que possède le phosphore noir. Ce dernier réduit à l'échelle nanométrique laisse alors entrevoir plusieurs propriétés disruptives comme une absorption/émission de lumière modulable suivant l'épaisseur ou une bonne mobilité des porteurs de charge le plaçant comme candidat de choix pour plusieurs applications optoélectroniques. Nous présenterons ici les méthodes d'obtention des couches fines de phosphore noir, l'état des connaissances au démarrage de ce travail de leurs propriétés et de leurs applications, et un accent tout particulier sera mis sur les propriétés optiques du matériau, cœur du sujet de thèse. Sur cette base enfin, nous clôturerons ce chapitre par la présentation des objectifs de l'étude et la démarche suivie.*

## Sommaire

---

1. L'ELEMENT PHOSPHORE.....	7
2. UN SIECLE D'ETUDE DU PHOSPHORE NOIR MASSIF .....	9
2.1 Croissance des cristaux.....	9
2.1.a Premières synthèses (1914-2006) .....	9
2.1.b Synthèse par transfert en phase vapeur (2007).....	10
2.2 Structure cristallographique .....	11
2.2.a Structure orthorhombique .....	11
2.2.b Changement de phase à haute pression .....	12
2.3 Propriétés physiques .....	12
2.3.a Structure de bande électronique.....	12
2.3.b Propriétés des porteurs de charge .....	13
3. PHOSPHORE NOIR 2D .....	15

3.1	<i>Émergence des matériaux bidimensionnels</i> .....	15
3.1.a	Nanomatériaux de basse dimensionnalité.....	15
3.1.b	Matériaux 2D.....	16
3.1.c	Hétérostructures.....	17
3.2	<i>Originalité du phosphore noir</i> .....	17
3.2.a	Bande interdite modulable et directe.....	18
3.2.b	Premiers composants électroniques .....	19
3.2.c	Un plan atomique anisotrope.....	19
3.2.d	Réactivité chimique .....	20
3.3	<i>Préparation du phosphore noir 2D</i> .....	20
3.3.a	Voies « Top-Down » .....	20
3.3.b	Voies « Bottom-Up » .....	22
3.4	<i>Applications</i> .....	22
3.4.a	Dispositifs optoélectroniques.....	22
3.4.b	Applications biomédicales .....	23
4.	PROPRIETES OPTIQUES DU PHOSPHORE NOIR.....	24
4.1	<i>Spectroscopie de transitions électroniques</i> .....	24
4.1.a	Absorption / réflexion .....	24
4.1.b	Luminescence.....	25
4.2	<i>Spectroscopie Raman</i> .....	26
4.2.a	Phonons du phosphore noir .....	27
4.2.b	Raman polarisé .....	28
4.2.c	Modes basse fréquence .....	29
5.	PROBLEMATIQUE DE LA THESE.....	31

---

## 1. L'élément Phosphore

La découverte du phosphore est attribuée à l'alchimiste allemand Hennig Brandt (Brand selon les orthographe) qui en 1669 isole l'élément chimique. Ce dernier, cherchant à isoler la pierre philosophale de l'urine humaine calcine cette dernière hermétiquement et obtient une cire brillant dans le noir<sup>1</sup> (voir vue d'artiste Figure I-1). De cette propriété découlera son nom « Phosphoros », littéralement : « Qui apporte (*phérō*) la lumière (*phôs*) ». Exhibant sa découverte mais gardant le procédé secret, Brandt poussa deux autres chimistes à isoler le phosphore de leur côté, Kunckel en 1674 puis Boyle en 1680, ce qui leur permis d'être ensemble considérés comme les « trois premiers inventeurs »<sup>2</sup> de l'élément chimique.

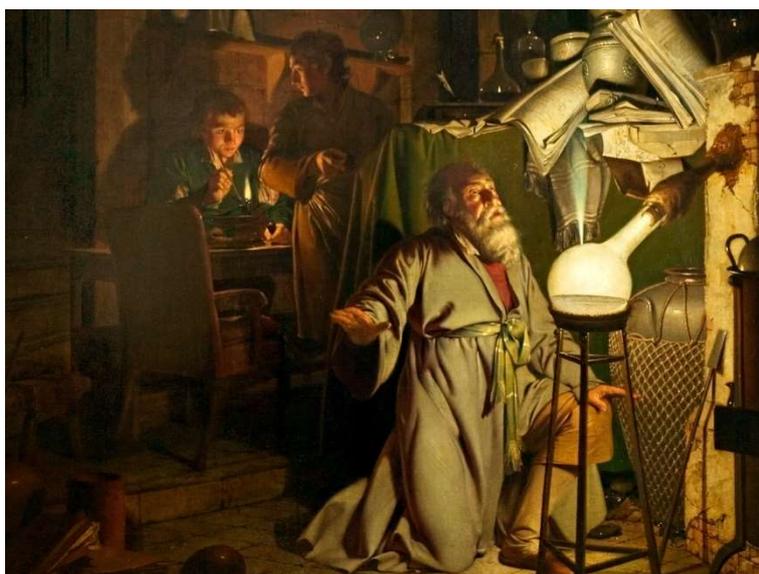


Figure I-1 - L'alchimiste découvrant le phosphore - Joseph Wright of Derby (1771) (détail)

Malgré la publication du procédé en 1692 par Homberg, la production prend son essor lorsque Gahn et Scheele découvrent un moyen d'obtenir du phosphore via la phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , composant majoritaire des os. Celui-ci broyé puis dissous dans de l'acide chlorhydrique donne un composé insoluble  $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ , qui placé au contact d'acide sulfurique chaud pour donner de l'acide phosphorique, se réduit en phosphore lors d'un séchage au charbon<sup>3</sup>. La production devient industrielle lorsque Aubertin et Boblique<sup>4</sup> puis Readman<sup>5</sup> développent un procédé pour extraire le phosphore de roches comme l'hydroxyapatite ou la fluorapatite. Le mélange des phosphates de la roche avec la silice du sable porté à  $1400^\circ\text{C}$  permet d'abord la synthèse de  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui est ensuite réduit en phosphore au contact du charbon. Il est intéressant de noter que malgré la différence des procédés et de leur capacité de production, toutes ces techniques ont pour principe la réduction d'oxydes de phosphore par le carbone. Elles ont permis le développement d'applications variées à commencer par la démocratisation des allumettes phosphorées<sup>6</sup> jusqu'aux engrais phosphatés, ingrédient essentiel de notre agriculture intensive représentant 80% de l'extraction totale de phosphore en 2013<sup>7</sup>.

Le phosphore possède une des chimies les plus complexes du tableau périodique en se présentant sous la forme d'un grand nombre de composés allotropiques (Figure I-2). Le tableau des inter-conversions des formes de phosphore donné par Corbridge<sup>8</sup> illustre cette complexité à l'origine des différentes couleurs des allotropes du phosphore.

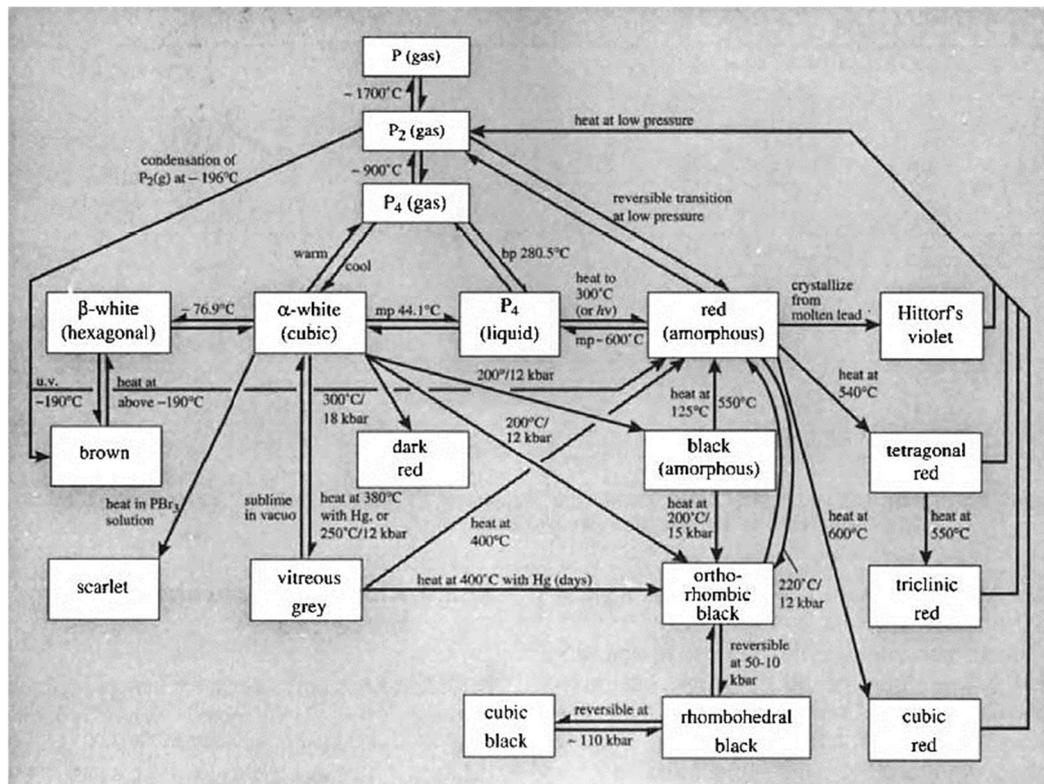


Figure I-2 - Tableau des inter-conversions entre les différentes formes de phosphore<sup>4,8</sup>.

**Phosphore blanc :** Le phosphore blanc est la forme synthétisée historiquement par la condensation du phosphore liquide ou gazeux. Il se présente sous la forme d'une cire transparente blanche ambrée avant de devenir opaque et laiteux lorsqu'exposé à la lumière. Son point de fusion relativement bas (44,1°C) ainsi que sa forte volatilité font que le phosphore blanc est souvent considéré comme l'allotrope le plus dangereux. Son utilisation telle quelle est quasi exclusivement réservée à l'usage militaire. Contrairement à ce qui est mentionné dans les ouvrages de Corbridge<sup>8</sup> et de Domange<sup>1</sup>, le phosphore blanc se présente sous la forme de trois variétés (et non deux !) : une phase cubique  $\alpha$ , une phase hexagonale à basse température  $\beta$  (-76.9°C) ainsi qu'une phase monoclinique non mentionnée dans le tableau  $\gamma$  présente à très basse température (-118°C)<sup>9,10</sup>

**Phosphore rouge :** En chauffant le phosphore blanc pendant plusieurs jours, Schrötter découvrit en 1847 une phase amorphe du phosphore qu'il nommera phosphore rouge<sup>11</sup>. Cet allotrope varie drastiquement de son homologue blanc par sa non toxicité et ses propriétés moins inflammables qui ont permis l'émergence d'allumettes plus sûres notamment<sup>6</sup>. Le phosphore rouge peut également se cristalliser suivant trois variétés avec des traitements thermiques appropriés.

**Phosphore violet ou Phosphore de Hittorf :** Le phosphore violet a été découvert par Hittorf

en 1865 en cristallisant du phosphore rouge amorphe dans du plomb fondu<sup>12</sup>. Sa structure monoclinique est faite d'une alternance de groupes P<sub>8</sub> et P<sub>9</sub> reliés entre eux par des ponts de phosphore. Sa parenté historique avec le phosphore rouge lui vaut d'être quelque fois qualifié de variété monoclinique de ce dernier.

**Phosphore bleu :** Dernier allotrope en date, le phosphore bleu a été synthétisé pour la première fois en 2016 par épitaxie par jet moléculaire sur substrat d'or<sup>13</sup>. Sa structure en nid d'abeille avait été prédite deux ans auparavant par calcul DFT<sup>14</sup>.

## 2. Un siècle d'étude du phosphore noir massif

### 2.1 Croissance des cristaux

#### 2.1.a Premières synthèses (1914-2006)

A l'aube du XX<sup>ème</sup> siècle, alors que la communauté scientifique ne connaît que trois allotropes du phosphore (blanc, rouge, violet), des physiciens allemands émettent l'hypothèse qu'il en existerait un autre à découvrir de forme rhomboédrique<sup>15</sup>. Cette forme peu courante avait été en effet observée pour d'autres éléments comme l'arsenic, l'antimoine et le bismuth<sup>16</sup>, tous faisant partis de la colonne du phosphore dans le tableau de Mendeleïev.

Au même moment, Bridgman, jeune enseignant d'Harvard commence ses recherches sur les phénomènes physiques aux hautes pressions qui lui vaudront le prix Nobel en 1946. Ayant remarqué un différentiel de densité entre le phosphore rouge ( $d=2.18$ ) et le phosphore blanc ( $d=1.84$ ), il plaça ce dernier dans une presse à 1.2 GPa / 200°C en espérant le faire transiter vers l'allotrope rouge, plus dense. Au bout de 15 minutes, Bridgman observe une baisse de pression qu'il attribue tout d'abord à la formation de phosphore rouge : « *The only apparent explanation was that red phosphorus had been formed.* »<sup>17</sup>. Néanmoins, le matériau extrait de la presse ne ressemble pas à du phosphore rouge, Bridgman le décrit comme « *grayish black like graphite* ». Ce nouveau matériau stable et plus dense ( $d=2.7$ ) est appelé aujourd'hui phosphore noir (« *black phosphorus* »)<sup>18</sup>. Quelques années plus tard, Bridgman montra qu'il était également possible de synthétiser du phosphore noir en partant cette fois ci de phosphore rouge<sup>19,20</sup>. La méthode de Bridgman partant du phosphore blanc se voit reproduite par plusieurs équipes<sup>21,22</sup> mais commence à montrer ses limites. En cause, les cristaux sont polycristallins avec des tailles de grain n'excédant pas 0.1 mm<sup>21</sup> (Figure I-3.a).

De nombreux progrès sont réalisés dans les années 60 pour obtenir du phosphore noir *via* une autre méthode que celle proposée par Bridgman. Une première voie consiste à faire croître du phosphore noir en utilisant un précurseur de phosphore blanc ainsi qu'un flux de métal pauvre comme le mercure<sup>23</sup> ou le bismuth<sup>24,25</sup> (Figure I-3.b). D'abord plébiscitée car permettant de se passer des hautes pressions, la méthode fut rapidement abandonnée dû à la toxicité et au prix élevé des manipulations sous flux de métaux ainsi qu'à cause de la pureté discutable du phosphore noir pouvant former des amalgames<sup>23</sup>. Une seconde voie exploite la cristallisation du phosphore noir par solidification de la phase liquide. D'abord infructueuse<sup>26</sup>, cette méthode a permis

d'obtenir des cristaux millimétriques de bonne qualité (Figure Figure I-3.c) en montant à hautes pressions (2.5 GPa) et hautes températures (1300°C)<sup>27</sup>. Durant les années 80, des améliorations sont apportées pour abaisser la température (270°C / 3.8 GPa<sup>28</sup>) ou la pression nécessaire (900°C / 1 GPa<sup>29</sup>).

*2.1.b Synthèse par transfert en phase vapeur (2007)*

Ce n'est qu'en 2007 que les premières synthèses de phosphore noir à pression atmosphérique par transfert en phase vapeur voient le jour. Du phosphore rouge est placé dans une ampoule avec de l'or, de l'étain et de l'iodure d'étain (SnI<sub>4</sub>). Le mélange est ensuite porté à 600°C avant d'être refroidi graduellement pendant 5 à 10 jours jusqu'à température ambiante<sup>30,31</sup>. Le processus a depuis été simplifié par Kopf (2014), en supprimant l'or des minéraux additifs à la réaction<sup>32</sup>. Cette technique a l'avantage de fournir des cristaux de haute pureté ainsi que de grandes surfaces monocristallines, facilitant l'étude du cristal ainsi que son exfoliation (Figure I-3.d).

Ces avancées ont fait de la croissance par transport en phase vapeur un procédé viable industriellement et c'est aujourd'hui, la méthode utilisée par les différents fournisseurs de cristaux (HQ Graphene et 2D Semiconductors notamment, Figure I-3.e et Figure I-3.f).

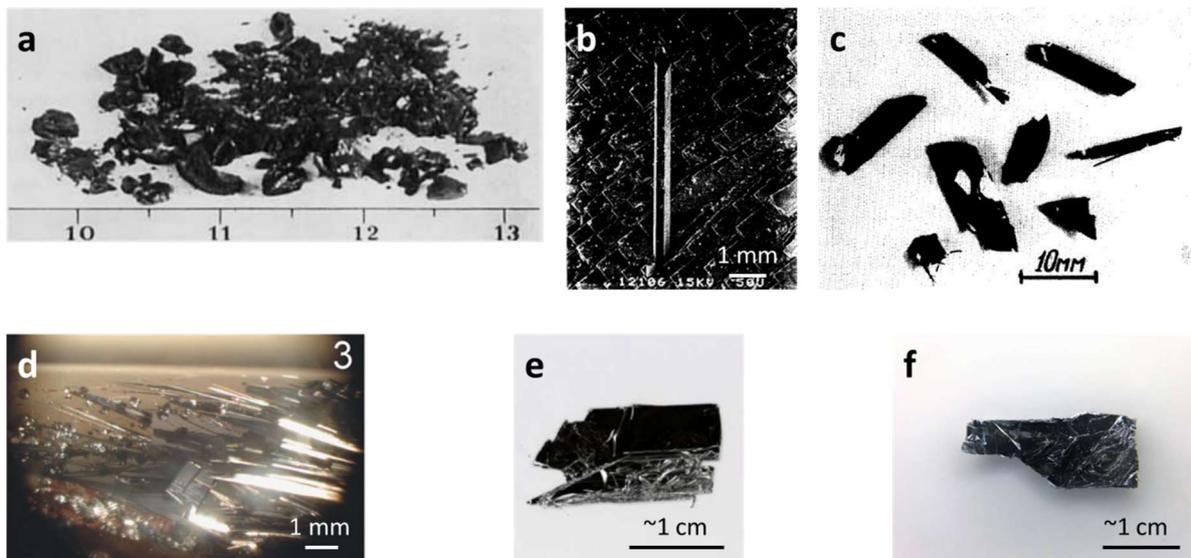


Figure I-3 - (a-b-c) Premières synthèses : (a) Croissance par la méthode de Bridgman reconnaissable avec ses petits cristaux polycristallins.<sup>22</sup> (b) Aiguille de phosphore noir obtenue par croissance sous flux de bismuth<sup>25</sup>, vue au microscope électronique à balayage. (c) Croissance via la phase liquide donnant des cristaux individuels de plus grande surface<sup>27</sup>. (d-e-f) Synthèses modernes par transfert en phase vapeur reconnaissables aux grandes surfaces monocristallines des cristaux: (d)<sup>31</sup>. (e) Cristal de la société HQ Graphene ([www.hqgraphene.com/](http://www.hqgraphene.com/)). (f) Cristal de 2D Semiconductors ([www.2dsemiconductors.com/](http://www.2dsemiconductors.com/)). D'après les fournisseurs, la longueur du bord du cristal est d'environ 1 cm.

## 2.2 Structure cristallographique

### 2.2.a Structure orthorhombique

En raison de la complexité des échantillons, plusieurs décennies ont été nécessaires pour établir la structure cristalline du phosphore noir. En 1925, Ling et Jung<sup>33</sup> l'étudient en diffraction rayon X (DRX) et proposent une première structure qui s'avéra fautive. A partir d'un échantillon provenant de Bridgman, Hultgren *et al.*<sup>34</sup> établissent que la structure présente une symétrie de type orthorhombique et est lamellaire en étant composée de couches atomiques espacées de 5.25 Å. Brown *et al.* préciseront la structure 30 ans plus tard en étudiant, plutôt que de la poudre, un cristal massif en DRX. Ils proposeront ce qui est aujourd'hui, la nomenclature officielle<sup>24</sup> présentée en Figure I-4.

À pression atmosphérique, le phosphore noir appartient au groupe d'espace  $Cmca$  (ou  $D_{2h}^{18}$ ). Les axes du réseau sont orthogonaux entre eux et les paramètres de maille valent respectivement :  $a=3.3136$  Å,  $b= 10.4780$  Å,  $c=4.3763$  Å. Chaque atome de phosphore possède cinq électrons de valence dans la couche électronique 3p ce qui lui permet de créer trois liaisons covalentes hybrides  $sp^3$  avec ses voisins. Deux des liaisons sont situées dans le plan des couches atomiques tandis que la troisième se forme entre un atome au-dessus ou en dessous créant cette structure « gaufrée » caractéristique du phosphore noir (Figure I-4.a). Les deux électrons restant, non appariés, sont à l'origine des liaisons de van der Waals entre les couches atomiques.

**a = y = Zigzag direction / b = z = Stacking direction / c = x = Armchair direction**

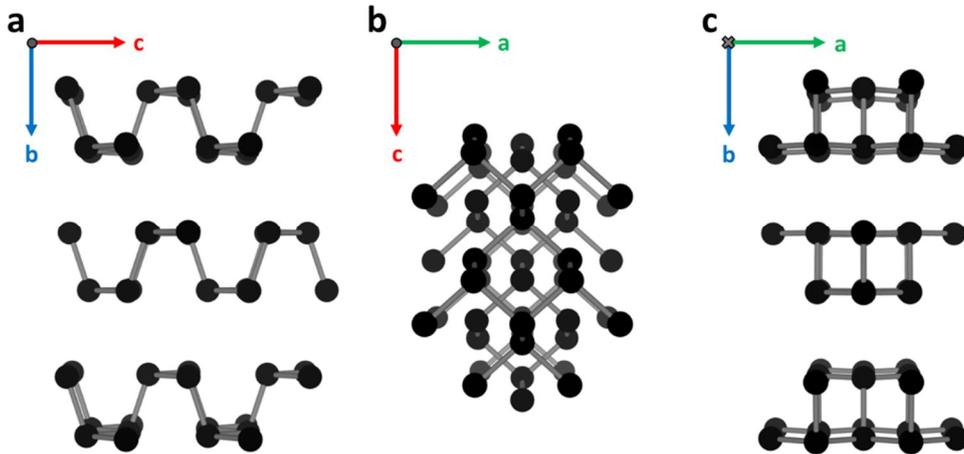


Figure I-4 - (a) Vue en coupe des couches atomiques normales à la direction zigzag. Vue en coupe d'un plan orthogonal à la direction d'empilement (b) et la direction armchair (c).

Les difficultés historiques de définition de la structure cristallographique du phosphore noir se retrouvent encore aujourd'hui dans la diversité des notations utilisées. On peut trouver trois bases différentes. La première notée (a,b,c) correspond aux axes cristallographiques. La seconde est la base cartésienne (x,y,z). Enfin, la base formée par les directions (armchair, zigzag, stacking)

est empruntée au champ lexical des nanotubes et du graphène. Dans ce travail, la notation cristallographique (a,b,c) sera privilégiée autant que possible. La Figure I-4 résume et fait le lien entre ces notations.

### 2.2.b Changement de phase à haute pression

Bridgman<sup>35</sup> est le premier à noter une transition de phase du phosphore noir en 1948 à haute pression. En 1963, Jamieson<sup>36</sup> identifiera cette nouvelle phase (II) du phosphore noir comme étant rhomboédrique de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . Il observera également une transition vers une phase (III) cubique simple ( $Pm\bar{3}m$ ). Kikegawa *et al.*<sup>37</sup> préciseront les transitions de phase du phosphore noir à haute pression à 5.5 GPa entre les structures orthorhombique (I) et rhomboédrique (II) et à 10 GPa pour celle entre rhomboédrique (II) et cubique simple (III).

Le développement des cellules à enclume de diamant dans les années 70 apporte un nouveau souffle au domaine de recherche des structures sous pression du phosphore noir. Akahama<sup>38</sup> *et al.* découvriront successivement trois autres phases dans les années 2000, la phase (IV) à 107 GPa, la phase (V) à 137 GPa hexagonale et enfin une dernière (VI) à 262 GPa cubique centrée<sup>39,40</sup>. En 2017, Fujihisha *et al.*<sup>41</sup> définit la phase (IV) comme incommensurable avec un « super groupe d'espace » : Cmmm (00 $\gamma$ ) s00\*, phénomène apparaissant sous haute pression pour certains halogènes et chalcogènes. Ces résultats témoignent d'une recherche encore active en physique des hautes pressions sur le phosphore noir.

## 2.3 Propriétés physiques

### 2.3.a Structure de bande électronique

Dans les années 80 démarrent les premières études de la structure électronique du phosphore noir. Celles-ci débutent par une première modélisation en liaisons fortes<sup>43</sup> avant de s'élargir à d'autres méthodes comme la méthode des orbitales locales<sup>44</sup> ou du pseudo-potential auto-cohérent<sup>45-47</sup>. Des simulations numériques *ab initio* viendront préciser la structure de bande grâce à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation GW<sup>48</sup> qui fait souvent référence.

La structure de bande du massif prévoit une bande interdite directe au point Z<sup>43,45,49,50</sup> comme montré Figure I-5.a b et c. Ce comportement sera confirmé expérimentalement par spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES)<sup>51,52</sup>. On note cependant que plusieurs publications<sup>48,53</sup> calculent une bande interdite au centre de zone de Brillouin au point  $\Gamma$  comme montré Figure I-5.d. Cette différence vient du fait que ces auteurs considèrent une cellule de calcul adaptée aux couches minces ne prenant pas en compte la symétrie existant suivant l'axe d'empilement dans le cristal. La prise en compte de cette symétrie permet de rétablir la bande interdite au point Z.

---

\* Cmmm correspond au groupe d'espace, (00 $\gamma$ ) indique la présence de points de diffractions satellites dans l'espace réciproque suivant c\*, s00 ajoute une translation interne au premier miroir m. Pour plus de détails voir <sup>42</sup>.

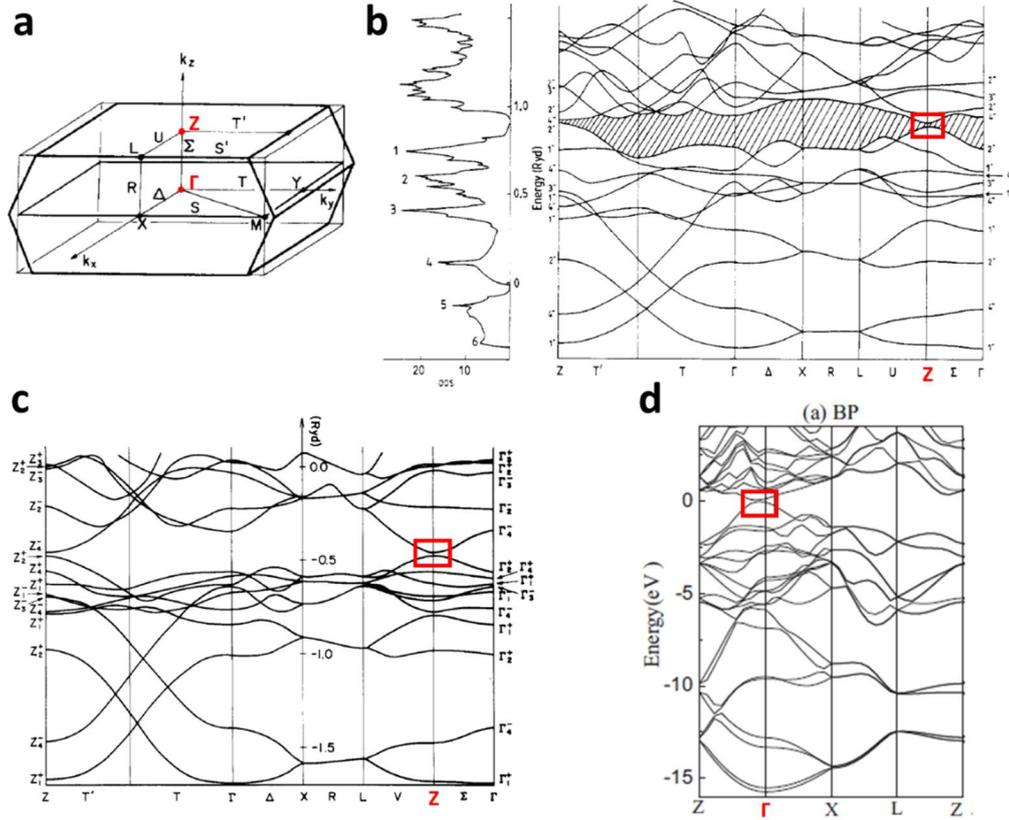


Figure I-5 – (a) Première zone de Brillouin du phosphore noir. Structures de bandes donnant un gap direct au point Z calculées par la méthode du pseudo potentiel auto-cohérent (b)<sup>45</sup> et par la méthode des liaisons fortes (c)<sup>43</sup>. (d) Structure de bandes donnant un gap direct au point  $\Gamma$  calculées *ab initio*<sup>53</sup>.

Il est intéressant de mentionner certaines avancées que la modélisation de la structure de bande a permises dans la compréhension des propriétés du phosphore noir. La densité d'états calculée par Asahina et Morita<sup>45</sup> montre 6 pics distincts de nature différente (Figure I-5.b). Alors que les pics de plus basses énergies (4-5-6) sont quasi exclusivement composés d'orbitales 3s, les pics 2 et 3 d'un mélange d'orbitales 3p et 3s, le pic de densité 1, le plus haut en énergie dans la bande de valence, est très majoritairement composé d'orbitales 3p<sub>x</sub>. Cette dernière information est essentielle et conduit à l'hypothèse d'une forte anisotropie des propriétés électroniques dans le plan des couches, ce qui se confirmera expérimentalement quelques années plus tard. Ces mêmes auteurs calculeront également les constantes diélectriques anisotropes du matériau. Celles-ci se révéleront en très bon accord avec les valeurs expérimentales déduites des spectres de transmission dans l'infrarouge lointain<sup>54</sup>. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau I-1.

### 2.3.b Propriétés des porteurs de charge

Les premières mesures de conductivité électrique et d'effet Hall ont été réalisées sur le phosphore noir massif<sup>21-55</sup> dans les années 50. Il apparaît que les cristaux sont non-intentionnellement dopés p, la nature du dopant restant incertaine. Plusieurs pistes sont avancées comme la présence de lacunes<sup>56</sup> ou de contaminants de croissance comme l'étain<sup>57</sup>. Keyes montre ainsi que la mobilité

des trous est supérieure à celle des électrons avec une dépendance en température en  $T^{-3/2}$  attestant que la mobilité est limitée par les vibrations du réseau<sup>58</sup>. La polycristallinité des échantillons rendit difficile une analyse suivant les différents axes cristallographiques, comme le mentionnait Keyes<sup>21</sup> dès 1953: « *It should be noted that the structure of black phosphorus is highly anisotropic and that the electrical properties may vary strongly with crystalline direction* ». Akahama *et al.*<sup>59</sup> purent étudier les mobilités des porteurs suivant trois directions grâce à des cristaux de meilleure qualité trente ans plus tard. Alors que la tendance générale des métaux et des semiconducteurs est que la mobilité est inversement proportionnelle à la masse effective des porteurs, le phosphore noir déroge à cette règle. En effet, alors qu'on observe des mobilités très faibles suivant l'axe b, les masses effectives les plus lourdes se trouvent suivant l'axe a. L'axe c quant à lui respecte la tendance en affichant des masses effectives très faibles et de très bonnes mobilités des porteurs de charge. Pour exploiter les fortes mobilités des électrons et surtout des trous, il faudra orienter les dispositifs suivant l'axe armchair (c)<sup>60</sup>. Ces données sont résumées Tableau I-1.

	Zigzag (a)		Stacking (b)		Armchair (c)	
	e <sup>-</sup>	h <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	h <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	h <sup>+</sup>
Mobilité (cm <sup>2</sup> /V.s) <sup>59</sup>	460	1300	400	540	2300	3300
Masse effective exp. (m <sup>*</sup> /m <sub>0</sub> ) <sup>61</sup>	1.027	0.648	0.128	0.28	0.0826	0.076
Masse effective th. (m <sup>*</sup> /m <sub>0</sub> ) <sup>46</sup>	1.16	0.81	0.17	0.36	0.09	0.09
Constante diélectrique exp. <sup>54</sup>	13.0		8.3		16.5	
Constante diélectrique th. <sup>45</sup>	10.2		8.3		12.5	

Tableau I-1 – Tableau récapitulatif des mobilités, masses effectives et constantes diélectriques suivant les axes cristallographiques.

Malgré des études clairsemées tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle, les propriétés du phosphore noir massif restent encore mal connues aujourd'hui, et en particulier ses propriétés optiques. Celles-ci seront étudiés du point de vue de la caractérisation structurale dans les chapitres III et IV pour définir la qualité et l'orientation des cristaux ainsi qu'au niveau fondamental dans le chapitre V lors de l'étude des propriétés de luminescence.

## 3. Phosphore noir 2D

### 3.1 Émergence des matériaux bidimensionnels

#### 3.1.a Nanomatériaux de basse dimensionnalité

La première mention historique des nanomatériaux est attribuée à Feynman qui en 1961 considéra la possibilité de manipuler les atomes un à un lors d'une conférence devenue célèbre : « *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics* »<sup>62</sup>. D'abord passée relativement inaperçue, elle fut posée ensuite comme base du domaine des nanotechnologies dans les années 80 avec l'émergence des nanomatériaux 0D comme les quantum dots<sup>63,64</sup>. En 40 ans, le domaine s'est considérablement élargi et diversifié notamment grâce au perfectionnement des méthodes d'élaboration et des techniques de caractérisation toujours plus poussées, ainsi que des moyens de simulation et calculs numériques, à tel point qu'on parle maintenant « d'âge nano » pour caractériser cette période<sup>65</sup>. On présente brièvement ici les trois types de structure nanométriques (0D, 1D, 2D) issus du carbone, emblématiques de cette période.

**Fullerènes (0D) :** Les fullerènes sont des molécules polyédriques de carbone constituées d'un pavage d'hexagones et de pentagones. Découverts en 1985<sup>66</sup> dans des résidus de suie, ces molécules attirèrent très tôt l'intérêt de la communauté scientifique avec un millier de publications dès 1993. Les nombreuses propriétés physico-chimiques singulières (supraconductivité, catalyse ...) de ces objets feront que la dynamique de publication ne faiblira pas avec le temps et que l'on compte encore plus de mille articles par an depuis trente ans (voir Figure I-6).

**Nanotube de carbone (1D) :** Un nanotube de carbone<sup>†</sup> peut se décrire comme un plan atomique de graphite enroulé sur lui-même sous forme tubulaire comme montré Figure I-6. Ces objets possèdent deux dimensions d'ordre nanométrique définies par le diamètre du tube, la troisième le long de l'axe du tube étant illimitée<sup>‡</sup> d'où l'appellation de matériaux 1D. Identifiés comme structure filamentaire dès les années 70<sup>67</sup>, mais réellement identifiés et décrits comme structure tubulaire au début des années 90<sup>68</sup>, les nanotubes de carbone représentent aujourd'hui plus d'une dizaine de milliers de publications par an.

**Graphène (2D) :** Isolé expérimentalement en 2004 par Geim et Novoselov<sup>69</sup>, le graphène est un simple feuillet de graphite d'épaisseur nanométrique et de dimension latérale infinie<sup>‡</sup>. Les propriétés disruptives du graphène, notamment d'un point de vue électronique, feront qu'il deviendra l'éminent représentant d'une nouvelle famille de nanomatériaux, les matériaux 2D, avec plus de vingt mille publications par années depuis une décennie (voir Figure I-6).

---

<sup>†</sup> Par abus de langage on décrit ici un nanotube monoparoi. Il existe également des nanotubes multiparois.

<sup>‡</sup> En pratique les dimensions infinies des nanotubes et du graphène sont d'un ordre de grandeur très supérieur aux autres dimensions nanométriques (typiquement de l'ordre de la centaine de micromètres).

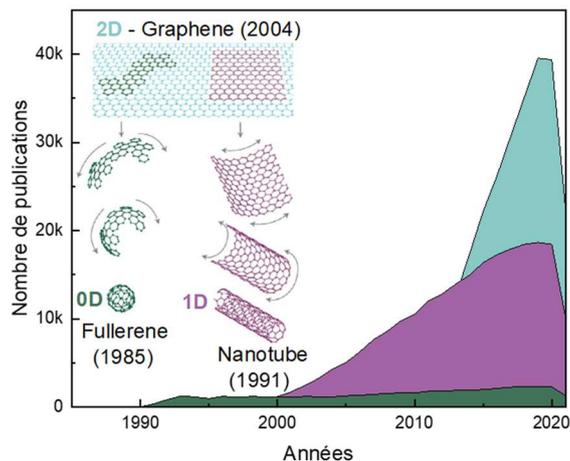


Figure I-6 - Nombre de publications répertoriées sur Web Of Science pour les termes *Fullerene* (0D), *Carbon nanotube* (1D) et *Graphene* (2D). Illustration tirée de [70].

### 3.1.b Matériaux 2D

La découverte des propriétés électroniques du graphène découle du fait de pouvoir arracher au cristal de graphite un plan atomique par exfoliation mécanique. Cette propriété déclencha un véritable entrain dans la communauté scientifique pour isoler d'autres matériaux 2D à partir de cristaux lamellaires. Parmi la multitude de matériaux 2D découverts à ce jour, on s'attachera à présenter deux représentants : le nitrure de bore hexagonal (hBN) et les dichalcogénures de métaux de transitions (TMDCs) :

Isoélectronique du graphite, le hBN est un composé d'hybridation  $sp^2$  et présente une structure lamellaire très proche de celle du graphite. Son caractère isolant (gap à 6 eV), sa planéité à l'échelle atomique, sa transparence à faible épaisseur et sa stabilité chimique l'ont identifié comme un matériau incontournable dans les dispositifs optiques et électroniques à base de matériaux 2D pour préserver ou exalter leurs propriétés. Il peut ainsi être utilisé comme substrat en remplacement de la silice, comme encapsulant protecteur de l'environnement ou comme couche diélectrique<sup>71,72</sup>.

Les TMDCs regroupent tous les matériaux de la forme  $MX_2$  où M est un métal de transition et X un dichalcogénure (S, Se, Te). Bien que plusieurs matériaux possèdent des propriétés atypiques (NbS<sub>2</sub> supraconducteur par exemple), la plupart sont des semi-conducteurs dont la bande interdite varie d'un matériau à l'autre allant de l'infrarouge (HfTe<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>) jusqu'à loin dans le visible (SnS<sub>2</sub>). La majorité des publications se concentrent sur les TMDCs à base de molybdène (Mo) et de tungstène (W), dont la particularité est que le gap devient direct à la monocouche, ce qui offre la possibilité de nombreuses applications optoélectroniques à cette épaisseur<sup>73,74</sup>.

Les publications relatives au hBN et aux TMDCs sont rapportées par année (Figure I-7) et comparées à celle du graphène et du phosphore noir. On remarque un intérêt grandissant dans les années 2010 poussé par le graphène dont le nombre de publications est bien supérieur.

Comparativement au phosphore noir, le hBN et les TMDCs représentent respectivement 2 et 5 fois plus de publications par année en moyenne.

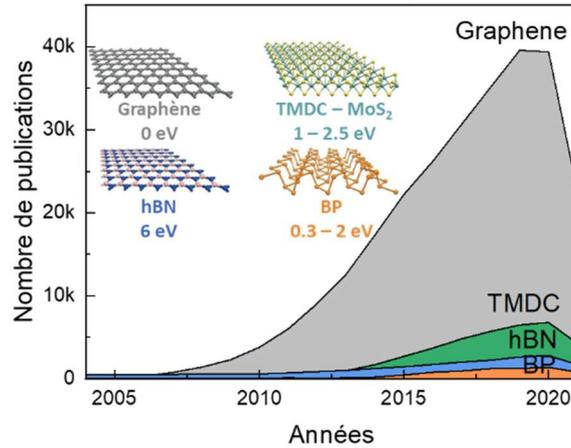


Figure I-7 - Nombre de publications répertoriées sur Web Of Science pour les termes *Graphène*, *TMDC*, *Hexagonal boron nitride* (hBN) et *Black phosphorus*. Illustration tirée de [75].

### 3.1.c Hétérostructures

Les hétérostructures de Van der Waals sont des structures composées d'un empilement de plusieurs matériaux 2D. En résulte, un matériau artificiel dont on contrôle la nature, l'ordre et l'orientation de chaque couche atomique. Débuté dans les années 2010, ce pan de la recherche des nanomatériaux connaît un succès grandissant de par l'infinité des possibilités qu'il propose. En effet, cela permet de combiner les propriétés des matériaux 2D (contact métallique en graphène sur une diode de TMDC par exemple), de les améliorer (la mobilité des porteurs de charge du graphène est préservée s'il est encapsulé dans du hBN) voire d'en obtenir de nouvelles (moduler les propriétés optiques d'une hétérostructure MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> avec la distance entre les deux couches atomiques)<sup>76,77</sup>.

Un des enjeux de cette thèse fût de comprendre l'influence qu'un diélectrique pouvait avoir sur les propriétés des couches atomiques de phosphore noir. À cette fin, nous avons développé un moyen de fabrication d'hétérostructures combinant des couches de phosphore noir et de hBN qui sera présenté au chapitre III, tandis que leur étude le sera au chapitre V.

### 3.2 Originalité du phosphore noir

Le phosphore noir se distingue des autres matériaux 2D en combinant trois propriétés intéressantes : une bande interdite directe modulable en fonction de l'épaisseur, de bonnes performances électroniques et une anisotropie dans le plan atomique. Ces propriétés sont à pondérer par le fait que le phosphore noir tend à se dégrader au contact de l'air, ce qui rend sa manipulation délicate.

3.2.a Bande interdite modulable et directe

Le phosphore noir présente une bande interdite modulable passant du moyen infrarouge pour le cristal massif (0.25 à 0.3 eV selon la température<sup>78</sup>) pour atteindre le visible pour la monocouche atomique (2 eV<sup>79</sup>). Contrairement aux TMDCs, la bande interdite reste directe quel que soit le nombre de couches. De ce fait le phosphore noir est souvent considéré comme le chaînon manquant entre le graphène avec sa bande interdite nulle et les TMDCs avec leurs bandes interdites dans le visible. On notera que le gap du cristal massif peut être étendu au moyen infrarouge en l'alliant à l'arsenic, le système binaire ( $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ ) gardant la structure du phosphore noir jusqu'à  $x = 83\%$  pour une bande interdite de 0.15 eV<sup>80</sup>. Comme montré Figure I-8.a, la gamme d'énergie du phosphore noir couvre celle de plusieurs semi-conducteurs III-V de l'InSb au GaAs, ainsi qu'une grande partie des TMDCs. De ce fait, le matériau est alors pressenti pour de nombreuses applications dans l'imagerie thermique (vision nocturne, guidage de missile, ...), les télécoms ou les cellules photovoltaïques.

La Figure I-8.b présente la structure de bande de la monocouche de phosphore noir calculée près de 40 ans avant les premières exfoliations (!)<sup>43</sup>. Celle-ci montre un gap direct au point  $\Gamma$  de 2.5 eV. À mesure que l'épaisseur augmente, les interactions entre les couches atomiques engendrent une dispersion de la bande de valence (resp. conduction) vers les hautes (resp. basses) énergies suivant l'axe  $\Gamma$ -Z<sup>58</sup>. Ces effets font que le gap est retrouvé au point Z pour le cristal massif.

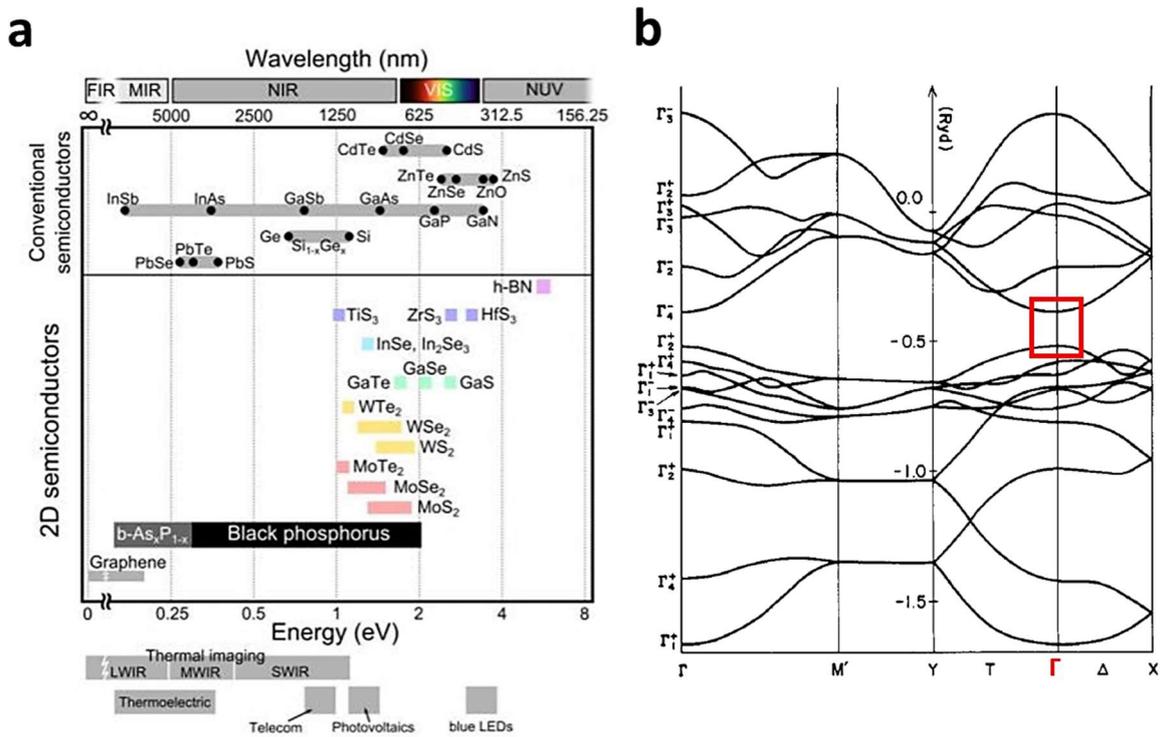


Figure I-8 – (a) Bandes interdites de semiconducteurs 2D<sup>81</sup>. (b) Structure de bande de la monocouche de phosphore noir calculée par la méthode des liaisons fortes<sup>43</sup>.

Avec son gap direct et modulable en fonction de l'épaisseur, le phosphore noir présente des atouts indéniables dans la famille des matériaux semiconducteurs 2D pour ses propriétés optiques dans une large gamme de longueur d'onde. Étudier les propriétés de luminescence en fonction de l'épaisseur a constitué un objectif majeur de la thèse qui fera l'objet du chapitre V.

### 3.2.b Premiers composants électroniques

La première publication sur ce sujet fût centrée sur l'étude d'un transistor à effet de champ (*field effect transistor*)<sup>82</sup>. Ce type d'études permet d'évaluer les performances du phosphore noir dans un composant électronique à transport de charge, avec une mobilité des porteurs allant jusqu'à  $10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et un rapport des courants ON/OFF (avec / sans tension de grille) de  $10^2$  à  $10^4$ <sup>82-90</sup>. Les performances du phosphore noir sont intermédiaires entre celle du graphène à forte mobilité ( $10^3$  à  $10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) mais pénalisée au niveau du rapport ON/OFF par son gap nul ( $\sim 1$ ) et les TMDCs de mobilité de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  mais avec un bon rapport ON/OFF (jusqu'à  $10^8$ )<sup>91</sup>. Le phosphore noir est aujourd'hui assemblé en hétérostructures avec d'autres matériaux 2D, comme le hBN<sup>92-94</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>95</sup>, WS<sub>2</sub><sup>96</sup> ou le WSe<sub>2</sub><sup>97</sup>, pour former des dispositifs plus performants.

### 3.2.c Un plan atomique anisotrope

La plupart des semiconducteurs 2D ont une structure cristalline hexagonale dans le plan des couches, rappelant le fameux réseau en nid d'abeille des atomes de carbone dans le graphène. Il en résulte des propriétés isotropes dans le plan. Le réseau cristallin gaufré du phosphore noir lui confère au contraire une forte différence de propriétés entre les axes zigzag et armchair : le plan atomique du phosphore noir est fortement anisotrope.

De l'anisotropie de la structure découle une anisotropie générale des propriétés du phosphore noir. Les premiers transistors montrèrent une mobilité des porteurs de charge presque 50% plus élevée pour l'axe armchair que zigzag<sup>82,88,98</sup>. Les premières expériences optiques montrèrent une absorption<sup>79,99</sup> et une luminescence exacerbées<sup>100</sup> pour l'axe armchair. Enfin, plusieurs études ont pu montrer une conductivité thermique deux fois plus grande suivant l'axe zigzag cette fois-ci<sup>101-104</sup>.

Cette anisotropie se retrouve également dans les propriétés mécaniques, les différentes liaisons du phosphore noir ne se comprimant pas de la même façon lorsque celui-ci est mis sous pression<sup>105</sup>. Dans le plan, l'axe zigzag est très peu déformable contrairement à l'axe armchair, qui se comporte de façon comparable à l'axe d'empilement, ce dernier étant pourtant constitué de faibles liaisons de Van der Waals. Les valeurs communément admises de module d'Young sont calculées à 0.17 TPa pour l'axe zigzag et 0.04 TPa pour l'axe armchair<sup>106</sup>, même si plusieurs expériences semblent montrer des valeurs quasi deux fois plus faibles<sup>107</sup>. Pour comparaison, les modules d'Young dans le plan du graphène, hBN et MoS<sub>2</sub> sont respectivement de 1 TPa, 0.25 TPa et 0.33 TPa<sup>108</sup>. Cela explique la difficulté d'exfoliation du phosphore noir vis-à-vis des autres matériaux 2D découlant d'une plus faible solidité mécanique dans le plan.

L'orientation du plan atomique de phosphore noir est donc un fort enjeu pour les dispositifs électroniques et plus généralement pour l'ensemble des applications. C'est une des problématiques

abordées dans ce travail au chapitre IV.

### 3.2.d Réactivité chimique

Le talon d'Achille du phosphore noir est sa forte réactivité chimique en présence d'air qui provoque une dégradation de la surface sous forme des petites bulles dont la taille augmente rapidement avant de recouvrir l'ensemble de la surface. Cette dégradation est décelable via de nombreuses techniques expérimentales comme le SNOM<sup>109</sup>, le TEM<sup>110</sup> ou la XPS<sup>111</sup> mais également la spectroscopie Raman<sup>110,112,113</sup>. Favron *et al.*<sup>110</sup> ont établi que le mécanisme de dégradation résulte de la présence simultanée d'H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> et de lumière. La paire d'électrons non liés du phosphore noir est très réactive<sup>114</sup> et induit la dissociation des molécules d'O<sub>2</sub> qui s'adsorbent en surface pour former des liaisons P-O<sup>115,116</sup>. Se forment alors des oxydes de phosphore (PO<sub>x</sub>) qui sont hydrophiles<sup>117</sup>. L'eau contenue dans l'air s'adsorbe à l'oxyde grâce à une liaison hydrogène et brise la liaison P-P retenant l'atome de phosphore à la surface pour former des gouttes d'acide phosphorique<sup>118</sup>. Ce mécanisme est photo-assisté et s'accélère lorsque l'intensité lumineuse augmente ou que le gap du phosphore noir s'élargit<sup>110</sup> pour les couches atomiques. C'est alors un enjeu de cette thèse que de maîtriser la réactivité du phosphore noir pour le manipuler de façon reproductible.

Plusieurs méthodes ont été développées pour mettre en place une protection entre le phosphore noir et l'air environnant. La technique la plus répandue est de recouvrir le phosphore noir avec un matériau inerte à l'air qui évite le contact de l'oxygène avec le phosphore. Actuellement, la plupart des recherches sont menées en utilisant un dépôt d'oxyde, le plus souvent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>90,114,119-122</sup> ou MgO<sup>123</sup>. Une autre solution est de réaliser une hétérostructure, en encapsulant le phosphore noir avec un matériau 2D résistant à l'air comme le hBN<sup>93,94,124-126</sup>. Ces deux techniques, qui seront mises en œuvre dans ce travail, ont ainsi montré une stabilité du phosphore noir de plusieurs jours à quelques mois<sup>109,127,128</sup>. Dans ce travail, l'objectif sera de contrôler et limiter la dégradation pour mener des études reproductibles. Ce sera un des objets du chapitre III.

## 3.3 Préparation du phosphore noir 2D

### 3.3.a Voies « Top-Down »

**Exfoliation :** L'exfoliation mécanique est la première technique qui a été utilisée pour obtenir des matériaux 2D<sup>69</sup>. Elle consiste à cliver le cristal, en décollant des couches atomiques à l'aide de scotch ou d'un polymère adhérent. Le phosphore noir étant moins rigide que d'autres matériaux 2D, cette méthode est plus difficile à mettre en œuvre et l'obtention de couches atomiques est plus rare (Figure I-9.a). Cela rend la méthode d'exfoliation mécanique inapte à une production pilote au niveau industriel, mais intéressante pour la recherche comme cela sera montré dans ce travail. L'exfoliation reste plébiscitée dans la communauté car elle préserve les propriétés de transport du cristal massif notamment<sup>82</sup>.

A noter que l'exfoliation du phosphore noir peut être également réalisée dans un milieu liquide. Les molécules de solvant s'intercalent entre les couches atomiques et brisent les liaisons de Van der Waals à l'aide d'ultrasons. Cependant la surface des cristaux obtenus est souvent trop faible

(inférieure au micron) comme montrée Figure I-9.b et de qualité insuffisante pour l'optoélectronique.

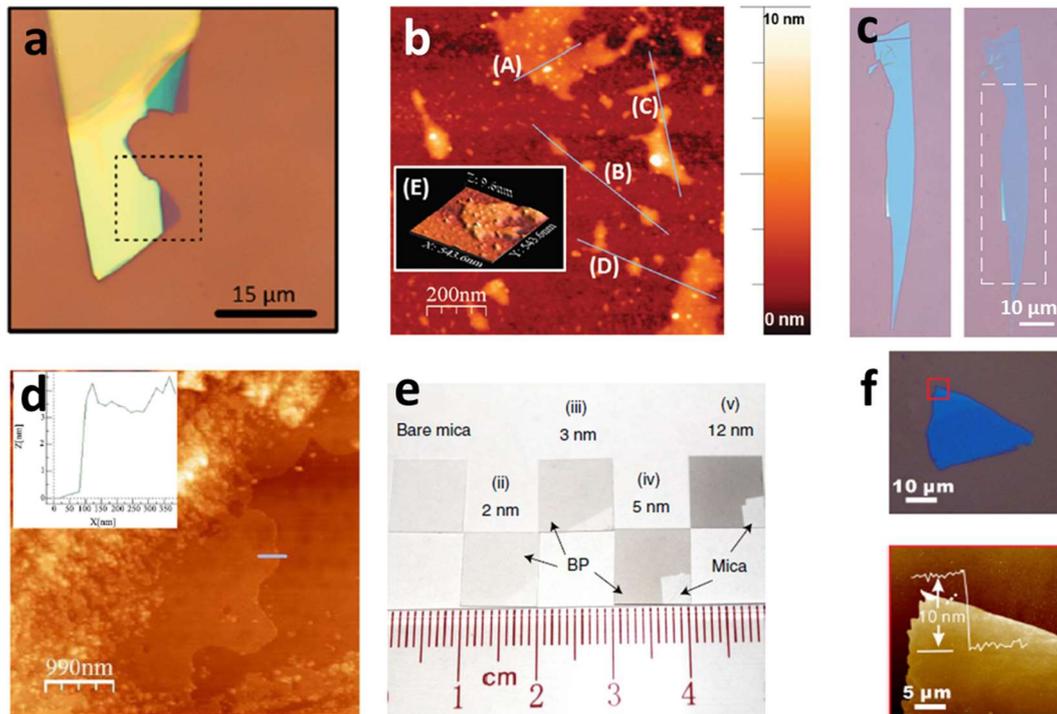


Figure I-9 - (a-b-c) Techniques Top-Down - (a) Image optique d'une des premières exfoliations de phosphore noir<sup>85</sup>. (b) Image AFM d'une exfoliation phase liquide montrant des fragments de 4 nm environ<sup>129</sup>. (c) Image optique d'un amincissement par plasma  $O_2$  passant de plusieurs nanomètres (gauche) à deux couches (droite)<sup>130</sup>. (d-e-f) Techniques Bottom-Up - (d) Image AFM d'un film phosphore noir élaboré par CVD de plusieurs centaines de micromètres de côté et épais de 4 couches<sup>131</sup>. (e) Photographie de phosphore noir déposé par PLD sur des substrats de mica<sup>132</sup>. (f) Image optique (en haut) et AFM (en bas) d'un fragment de phosphore noir élaboré par épitaxie en phase gazeuse<sup>133</sup>.

**Amincissement par gravure :** Une méthode alternative et intéressante pour le phosphore noir est la gravure ionique réactive (RIE). Les premiers résultats ont été obtenus en 2014 par Lu *et al.*<sup>134</sup> qui avaient fabriqué des monocouches en appliquant un plasma d'argon en ICP-RIE<sup>135,136</sup> (*Inductively Coupled Plasma*). Pei *et al.*<sup>130</sup> montraient deux ans plus tard des résultats similaires à l'aide d'un plasma d'oxygène. Celui-ci, réglé à faible puissance, crée une couche d'oxyde  $P_xO_y$  qui vient grignoter le phosphore noir couche atomique par couche atomique (Figure I-9.c). Les auteurs montrent notamment qu'il est possible de suivre la gravure en mesurant la luminescence des couches très fines (1 jusqu'à 4 couches). Cette méthode a l'avantage de pouvoir contrôler l'épaisseur du phosphore noir à la couche atomique tout en gardant une surface exploitable. Néanmoins, les couches fines peuvent être abîmées par le bombardement ionique et la couche d'oxyde isolante peut se révéler indésirable pour des applications électroniques. La gravure thermique a également donné des résultats intéressants. Le cristal placé dans un four sous argon à 400°C, est sublimé permettant d'amincir le cristal de façon contrôlable<sup>137</sup>. Quelques essais de gravure ont été menés durant ce travail et seront présentés au chapitre III.

### 3.3.b Voies « Bottom-Up »

Les méthodes de fabrication de couches minces à partir d'un substrat, par exemple avec un dépôt CVD (*Chemical Vapor Deposition*) restent encore marginales pour le phosphore noir. Ceci est dû notamment à sa forte volatilité qui ne facilite pas son adsorption sur un substrat<sup>138</sup>. Smith *et al.*<sup>131</sup> ont réussi à élaborer du phosphore noir sur une large surface en sublimant du phosphore rouge à 600°C sous argon sur substrat de silice à l'aide d'un catalyseur de Sn / SnI<sub>4</sub>. En résultent des films de phosphore noir de 2 nm d'épaisseur pour une surface latérale de quelques microns de côté (Figure I-9.d). Néanmoins les couches minces se révèlent relativement peu cristallines et polluées d'impuretés ce qui est préjudiciable pour de futures applications.

L'ablation d'un cristal de phosphore noir à l'aide d'un laser pulsé de haute puissance en PLD (*Pulsed Laser Deposition*) a aussi permis de le redéposer sur un substrat de silice chauffé à 150°C dans une chambre sous vide. Les couches obtenues ont une surface centimétrique mais le phosphore noir se révèle n'être que très partiellement cristallin avec une faible mobilité ( $\sim 10$  cm<sup>2</sup>/V.s)<sup>139</sup>. On notera une amélioration récente (Sep. 2021) de cette technique avec les résultats de Wu *et al.*<sup>132</sup> montrant un phosphore noir monocristallin de seulement trois couches déposées en PLD (Figure I-9.e) et de mobilité comparable aux échantillons exfoliés ( $3 \cdot 10^2$  cm<sup>2</sup>/V.s).

Xu *et al.*<sup>133</sup> ont récemment présenté (Dec. 2020) la synthèse en phase gazeuse de phosphore noir par épitaxie sur un précurseur de Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub> préalablement créé en mélangeant un film d'or avec de l'étain et du phosphore rouge à 750°C (Figure I-9.f). Le phosphore noir croît alors suivant la direction d'empilement (010) et montre une très bonne cristallinité en diffraction par les rayons X et de fortes mobilités de charges ( $> 10^3$  cm<sup>2</sup>/V.s).

Ces deux dernières avancées<sup>132,133</sup> pourraient être un tournant dans la production de couches fines de phosphore noir dans les prochaines années. Celles-ci font en effet état de l'obtention d'échantillons dotés de larges surfaces ( $\sim 200$   $\mu$ m de côté), d'une épaisseur contrôlable, une haute cristallinité et présentant des performances électriques au-dessus de la moyenne.

## 3.4 Applications

### 3.4.a Dispositifs optoélectroniques

Les savoir-faire acquis en fabrication de nano dispositifs grâce au graphène quelques années plus tôt ont permis de réaliser les premiers composants en phosphore noir dès les premières exfoliations<sup>82</sup>. Après la fabrication de transistors<sup>83,83,85-89</sup> et de circuits logiques<sup>90</sup>, les composants optiques et optoélectroniques se sont développés après la découverte de la nature directe et modulable de sa bande interdite. La combinaison de cette propriété avec les bonnes mobilités de porteurs de charge ont fait du phosphore noir un candidat sérieux pour le développement de photodétecteurs<sup>140</sup>, notamment dans l'infrarouge<sup>141</sup>. D'abord centré sur le proche infrarouge<sup>142,143</sup>, le domaine de réponse des photodétecteurs à base de phosphore noir s'est élargi en atteignant 3  $\mu$ m en 2016<sup>144</sup> puis 8  $\mu$ m récemment en faisant espérer de futures applications dans le moyen infrarouge<sup>145,146</sup>. Ces avantages ont également permis de réaliser des cellules solaires, où plusieurs études sont arrivées à des conversions énergétiques de 6 à 8%<sup>84,147-149</sup>. On pourra enfin noter

d'autres formes d'applications plus originales comme des capteurs de gaz  $\text{NO}_x$ <sup>150</sup> ou de peroxyde d'hydrogène<sup>151</sup>, des photocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau<sup>152,153</sup> ou dans le domaine du stockage d'énergie dans des batteries Li-ion<sup>154</sup>, Na-ion<sup>155</sup>, K-ion<sup>156</sup>, Mg-ion<sup>157</sup> et Li-S<sup>158</sup>.

### 3.4.b Applications biomédicales

Un aspect moins connu du phosphore noir est sa biocompatibilité, le rendant approprié pour des applications cliniques. Les autres matériaux 2D comme le  $\text{MoS}_2$  ou le  $\text{WSe}_2$ <sup>159</sup> ont la fâcheuse tendance à s'accumuler dans l'organisme et à poser des problèmes cytotoxiques s'ils ne sont pas fonctionnalisés avec des ligands biocompatibles. Au contraire, la grande réactivité du phosphore noir à l' $\text{O}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  et la non-toxicité de ses oxydes (produits de dégradation comme les phosphates) font que le phosphore noir est relativement bien toléré par le corps humain<sup>160</sup>.

De là, plusieurs applications ont consisté à combiner des performances observées en optoélectronique et à les appliquer à des problématiques biomédicales. On pourra alors citer des transistors en phosphore noir détectant l'immunoglobuline G<sup>161</sup> ou la présence de traces de mercure dans un organisme<sup>162</sup>. Le phosphore noir est également intéressant pour toutes les applications bio-optiques grâce à ses fortes propriétés d'absorption / émission dans une large gamme de longueur d'onde. On pourra ici citer des développements de biocapteurs fluorescents<sup>163,164</sup>, chimioluminescents<sup>165</sup> et des systèmes d'imagerie applicables au domaine médical<sup>166</sup>. Enfin et sans rentrer dans les détails, plusieurs études montrent un intérêt pour le phosphore noir dans le domaine biochimique et médical avec le développement de capteurs pour détecter des surplus de marqueur cardiaque<sup>167</sup>, de dispositifs pour le séquençage d'ADN<sup>168</sup> ou permettant de combattre des tumeurs en les irradiant d'infrarouge<sup>169,170</sup>.

Une représentation schématique de quelques-unes de ces applications est présentée Figure I-10.

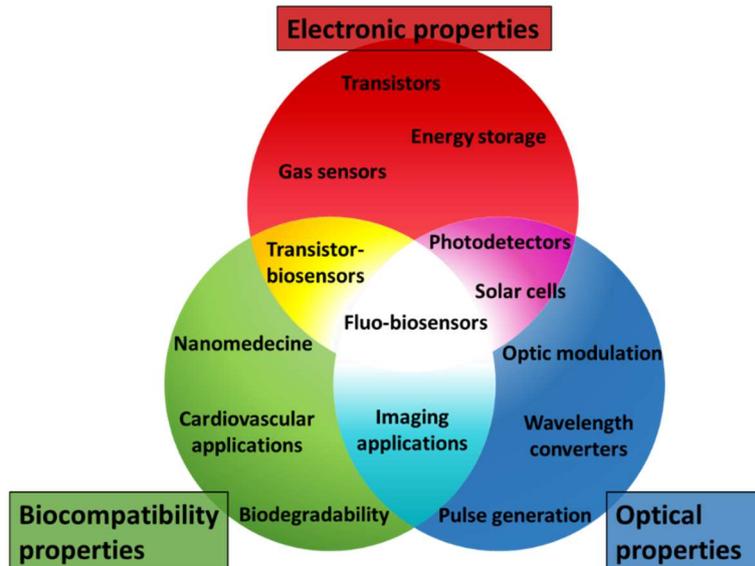


Figure I-10 - Schéma présentant différentes applications du phosphore noir.

## 4. Propriétés optiques du phosphore noir

Dans cette partie, on présentera les rares données disponibles au début de ce travail sur les propriétés optiques du phosphore noir en spectroscopie de transition électronique (absorption et luminescence notamment) et de transition vibrationnelle en spectroscopie Raman.

### 4.1 Spectroscopie de transitions électroniques

Les transitions d'un électron entre son niveau fondamental et un niveau excité donnent lieu aux phénomènes d'absorption et de luminescence. En étant excité par un rayonnement électromagnétique, l'électron du matériau capte l'énergie du photon incident pour passer à un niveau d'énergie plus élevé. On peut alors étudier à quelle énergie du rayonnement incident l'électron va migrer d'un niveau à l'autre ce qui est à la base des spectroscopies d'absorption. De façon opposée, on peut s'intéresser à la désexcitation de l'électron *via* l'émission d'un photon. Cette émission de lumière est alors caractéristique du matériau étudié et est à la base des spectroscopies de luminescence.

#### 4.1.a Absorption / réflexion

Les premières mesures d'absorption du cristal de phosphore noir sont réalisées en 1985<sup>58,171</sup> estimant son gap proche de 0.3 eV<sup>43</sup>. Elles mettent également en lumière deux aspects singuliers du phosphore noir : l'anisotropie de l'absorption et le comportement du gap en température.

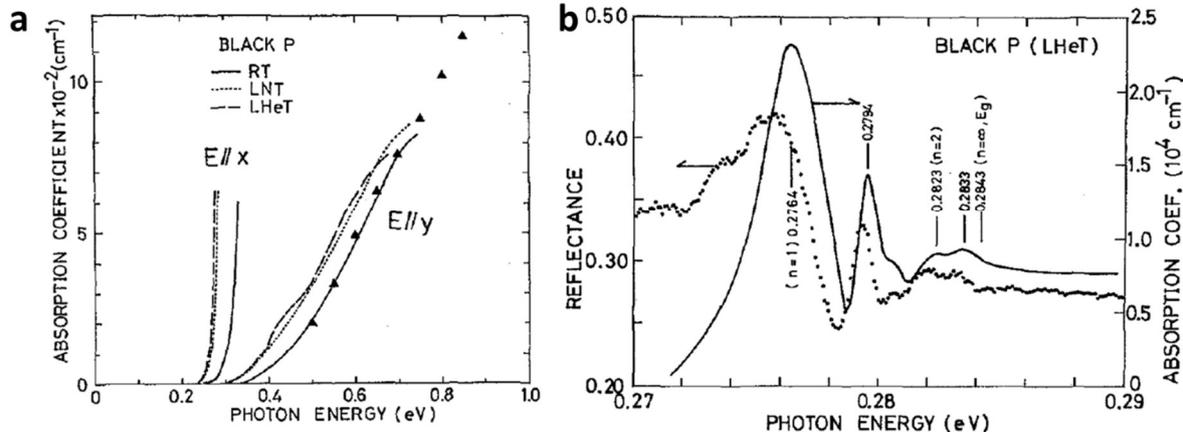


Figure I-11 - (a) Spectre d'absorption du cristal de phosphore noir selon la polarisation de la lumière incidente et la température. (b) Spectre de réflectivité du cristal de phosphore noir à 2 K (points) et spectre d'absorption (ligne) calculé par transformation de Kramers-Kronig<sup>58,171</sup>.

La forte anisotropie de l'absorption est observée en polarisant la lumière incidente suivant les axes armchair et zigzag. Le seuil d'absorption est plus abrupt suivant armchair (x sur la Figure I-11.a) que suivant zigzag (y sur la Figure I-11.a), à cause de la bande de valence formée à partir d'orbitales  $3p_x$ <sup>45</sup>.

L'autre aspect singulier est que l'énergie du gap diminue lorsque la température décroît passant d'environ 0.28 eV à 0.25 eV pour l'axe armchair (Figure I-11.a). Ce comportement est atypique pour un semiconducteur mais a été observé sur certaines perovskites et des chalcogénures de plomb. Il trouve son origine dans un couplage électron-phonon anormal lié à la structure particulière du phosphore noir<sup>172</sup>.

Kondo et Morita<sup>58,171</sup> ont également observé le spectre de réflectivité à très basse température (Figure I-11.b) et identifié une première signature excitonique du phosphore noir, avec un début de série de Rydberg : fondamental à 0.2764 eV et premier état excité à 0.2823 eV.

Après la redécouverte du phosphore noir comme matériau 2D en 2014, des études expérimentales<sup>80,173-180</sup> et théoriques<sup>49,79,181,182</sup> reprennent et confirment ces résultats sur les couches nanométriques. Pour la monocouche, Li *et al.*<sup>180</sup> observent un pic d'absorption à 1.73 eV. L'étude de la série de Rydberg des excitons dans les couches atomiques de phosphore noir a permis à Zhang *et al.*<sup>178</sup> de proposer une première valeur pour l'énergie de liaison de l'exciton dans la monocouche de 300 meV sur SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs ont estimé une énergie de liaison dans le vide à environ 800 meV qui a été confirmée ultérieurement par calculs *ab initio*<sup>182</sup> et expérimentalement par des mesures d'excitation de la photoluminescence (PLE)<sup>100</sup>. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)<sup>183-185</sup> réalisée en microscopie électronique à transmission a également confirmé l'ouverture de la bande interdite pour les faibles épaisseurs de phosphore noir. Cette technique a l'avantage de pouvoir étudier des échantillons suspendus sans environnement diélectrique. Elle a ainsi permis d'établir que le gap électronique de la monocouche suspendue est de 1.9 eV, plus élevée que les valeurs obtenues sur substrat ou en solvant<sup>184</sup>. L'effet de l'environnement sur les performances optiques des couches fines de phosphore noir fera l'objet de discussions au chapitre V.

#### 4.1.b Luminescence

Les spectres de luminescence des couches atomiques (1 à 5 L) de phosphore noir ont été obtenus rapidement et au contact de différents diélectriques (SiO<sub>2</sub>, Si, PMMA, ...) dans les premières années qui ont suivi l'exfoliation du phosphore noir<sup>85,88,100,130,180,186-188</sup>. Ces couches atomiques émettant à relativement haute énergie, la détection de leur luminescence a bénéficié des détecteurs les plus sensibles comme les CCD silicium dans le visible et InGaAs pour le proche infrarouge comme montré Figure I-12.a. Nous verrons dans ce travail que pour les couches au-delà de 5 L, le problème est beaucoup plus délicat du point de vue expérimental.

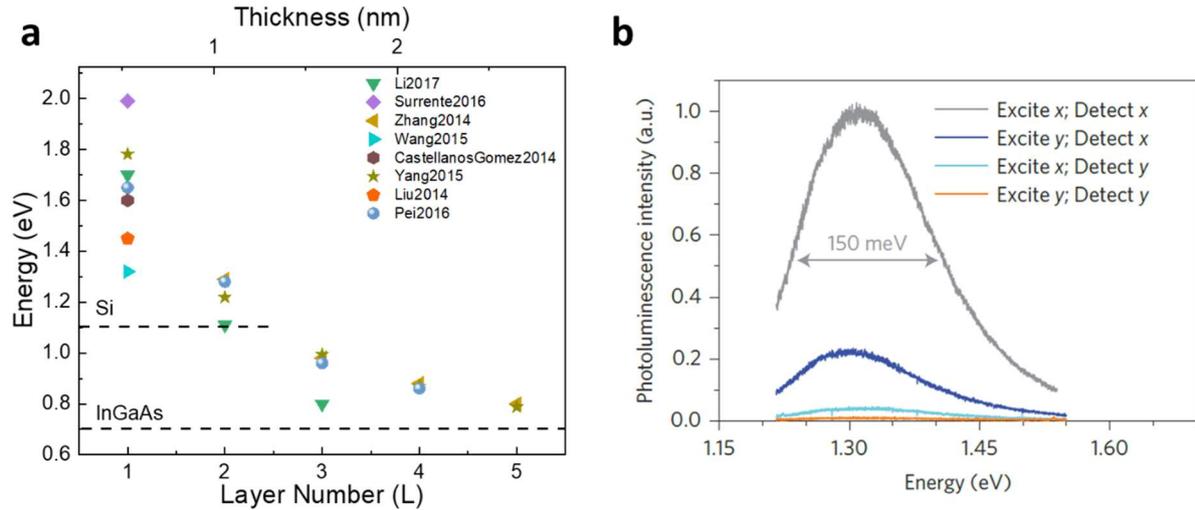


Figure I-12 – (a) État de l'art des études sur la luminescence du phosphore noir début 2019. (b) Spectres de luminescence d'une monocouche de phosphore noir suivant les polarisations incidentes et détectées. L'axe armchair est noté x, l'axe zigzag est noté y<sup>100</sup>.

Les spectres des couches atomiques dont il est question ici se présentent généralement sous la forme d'une seule bande étendue sur plus de 100 meV. Les énergies reportées varient assez largement entre 1.3 et 2 eV pour la monocouche, entre 1.1 et 1.3 eV pour la bicouche et entre 0.8 et 1 eV pour la tricouche selon les paramètres des études et notamment la température. En plus des effets de polarisation sur l'absorption, Wang *et al.*<sup>100</sup> montrent que la luminescence est également polarisée suivant l'axe armchair (x) comme montré Figure I-12.b. L'intensité de photoluminescence varie à la fois selon la polarisation de l'excitation incidente et selon la polarisation en détection.

Alors que l'exploration de la luminescence des couches atomiques (1-5 L) de phosphore noir s'est faite rapidement, aucun article n'était sorti sur la luminescence des couches plus épaisses lors de mon début de thèse. Cela est attribué aux difficultés de détection dans l'infrarouge moyen. Un des objets de ce travail, présenté chapitre II, a été de développer un système dédié à la photoluminescence infrarouge du phosphore noir pour combler le manque d'étude entre les couches atomiques et le massif.

## 4.2 Spectroscopie Raman

Lors de la rencontre entre un faisceau lumineux avec les électrons d'une liaison chimique, le transfert d'énergie vers la matière peut provoquer l'apparition d'un dipôle induit. Si le transfert est élastique, lorsque le dipôle vibre, il y a émission d'un rayonnement de même fréquence. Le processus peut également se faire avec absorption ou émission d'un phonon, quasi-particule associée à une vibration de la liaison chimique. Par conservation de l'énergie, la fréquence du phonon est ajoutée ou retranchée à celle du rayonnement lumineux incident et la fréquence du rayonnement diffusé s'en trouve décalée.

Cette diffusion inélastique est à la base de la spectroscopie Raman et permet de venir sonder la matière. Dans le cas du phosphore noir, la spectroscopie Raman est entre autres utilisée pour suivre la dégradation des échantillons, définir l'orientation des cristaux en spectroscopie Raman polarisé et leur épaisseur en exploitant les modes de vibration à basse fréquence.

#### 4.2.a Phonons du phosphore noir

La dispersion des phonons du phosphore noir est présentée en Figure I-13.a et est composée de 12 branches, dont neuf modes optiques et trois modes acoustiques. On peut observer deux groupes de six branches séparés d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$ . Le groupe le plus haut en énergie comprend six modes optiques correspondant à des étirements de liaisons atomiques. Le groupe à basse énergie comprend trois modes optiques et trois modes acoustiques liés à des modes de flexions. Au point  $\Gamma$ , les branches se décomposent comme :

$$\Gamma = 2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$$

Six modes sont actifs en Raman ( $A_g^1, A_g^2, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}^1, B_{3g}^2$ ), cinq modes sont actifs en infrarouge ( $B_{1u}^1, B_{1u}^2, B_{2u}^1, B_{2u}^2, B_{3u}$ ) et un mode est inactif ( $A_u$ ). En plus de cela, trois modes infrarouges sont associés à des branches acoustiques et donc d'énergie nulle en  $\Gamma$ , ce qui les rend impossibles à observer en spectroscopie infrarouge ( $B_{1u}^2, B_{2u}^2, B_{3u}$ ). De fait, seuls les six modes Raman et les deux modes infrarouge restant ( $B_{1u}^1, B_{2u}^1$ ) ont été observés expérimentalement<sup>189-191</sup> (Figure I-13.b). En pratique, avec une géométrie en rétrodiffusion et des échantillons de phosphore noir orientés avec leur plan basal normal à la lumière incidente, seuls trois modes sont théoriquement observables :  $A_g^1$  à  $363 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g}$  à  $442 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_g^2$  à  $470 \text{ cm}^{-1}$ <sup>192</sup>.

Les variations de fréquences, de largeurs à mi-hauteur et les intensités relatives de ces trois modes nous permettront de discriminer la qualité des différents échantillons au chapitre III. Plus particulièrement, la décroissance du rapport des modes  $A_g^1/A_g^2$  avec le temps d'exposition à l'air<sup>110,112,113</sup> ou l'émergence de pics caractéristiques d'oxyde de phosphore<sup>193,194</sup> seront des indicateurs précieux pour mesurer la fiabilité des méthodes de protection.

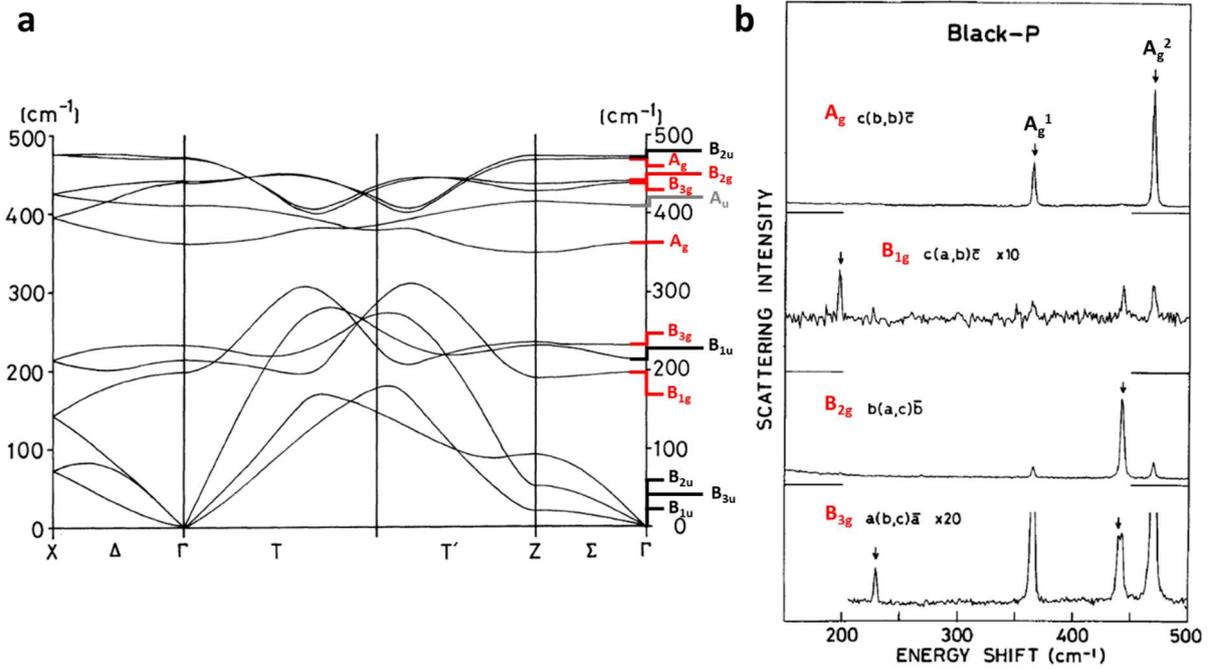


Figure I-13 - (a) Dispersion des phonons du phosphore noir massif, les modes actifs Raman (au point  $\Gamma$ ) sont indiqués en rouge, les modes infrarouge en noir et le mode inactif en gris (Adapté de [195]). (b) Spectres Raman associés. Les principaux modes observés sont  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  (Adapté de [190]). La notation  $x(y,z)\bar{x}$  indique que le rayonnement incident se propage suivant  $x$  / polarisé suivant  $y$  et que le rayonnement détecté est analysé suivant  $z$  et se propage suivant  $x$ .

#### 4.2.b Raman polarisé

Comme montré Figure I-13.b, l'apparition d'un mode de phonon est déterminée par sa symétrie ainsi que par les directions de propagation et de polarisation des rayonnements incident et diffusé vis-à-vis des axes cristallins. La spectroscopie Raman polarisée consiste à mesurer la dépendance angulaire des modes Raman en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon avec polarisation fixe<sup>99,196-198</sup> ou en fonction de l'angle de rotation de la polarisation avec l'échantillon fixe<sup>102,175,199,200</sup>. On préférera cette dernière méthode, celle-ci ne nécessitant pas d'avoir à recentrer la zone d'intérêt à chaque rotation angulaire. On parlera de configuration parallèle lorsque l'analyse se fait parallèlement à la polarisation incidente ( $b(X,X)\bar{b}$ ) ou orthogonale lorsque l'analyse se fait perpendiculairement à la polarisation incidente ( $b(X,X+90^\circ)\bar{b}$ ), la propagation se faisant suivant l'axe d'empilement  $b$ .

Il est alors possible de tracer l'intensité des différents modes phonon en fonction de l'angle de la polarisation incidente vis-à-vis d'un axe cristallin comme montré Figure I-14 où le  $0^\circ$  correspond à l'axe zigzag. Alors que le mode  $B_{2g}$  possède un comportement relativement stable, les modes  $A_g$  montrent des profils changeants, pointant suivant les axes armchair ou zigzag. Cette propriété fait que plusieurs auteurs ont tenté d'orienter les cristaux de phosphore noir en se fiant aux maxima d'intensité des modes  $A_g$ . Néanmoins, selon les publications, les auteurs affirment que ces maxima sont orientés suivant armchair<sup>198</sup> ou zigzag<sup>98</sup>, faisant naître une controverse sur le

mode opératoire d'orientation<sup>201</sup>. En cause, la forme des graphes polaires varie en fonction de plusieurs paramètres comme l'épaisseur des échantillons<sup>99,199,200</sup>, la longueur d'onde utilisée<sup>98,196,199</sup> ou la température<sup>200</sup>. Ces comportements sont en partie exposés Figure I-14 et expliquent la controverse. Une étude sur l'orientation des cristaux en spectroscopie Raman polarisée est présentée chapitre IV.

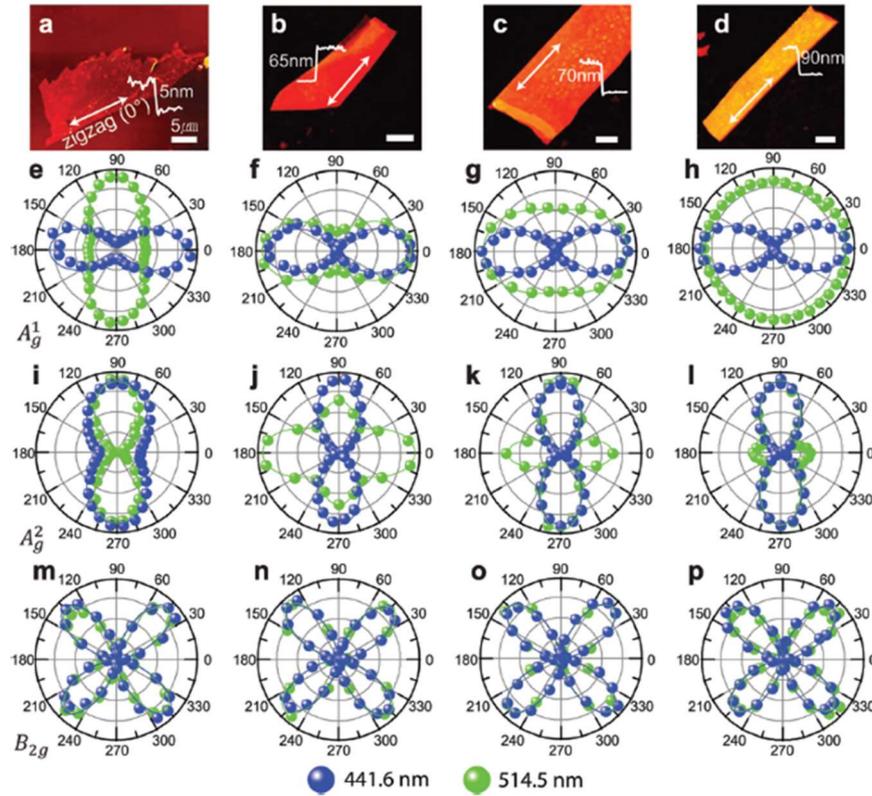


Figure I-14 - Dépendance de l'intensité des modes Raman  $A_g^1$ ,  $A_g^2$ ,  $B_{2g}$  en fonction de la polarisation incidente en configuration parallèle. Les mesures sont réalisées en fonction de l'épaisseur du phosphore noir (a, b, c, d) et de la longueur d'onde du laser utilisée. L'axe zigzag correspond au  $0^\circ$  sur les graphes polaire et est repéré par une flèche sur les images optiques (D'après [199]).

#### 4.2.c Modes basse fréquence

En plus des modes à haute fréquence caractéristiques des liaisons atomiques intra-plan atomique, il existe des modes de vibrations relatifs aux faibles liaisons inter-plans. De ce fait, ils apparaissent à basse fréquence en dessous de  $100 \text{ cm}^{-1}$  et sont directement liés au nombre de couches atomiques et à l'interaction entre celles-ci. Les modes de vibration peuvent être perpendiculaires au plan atomique et sont nommés mode de respiration (ou *Breathing* –  $B_n$ ) ou parallèles et sont nommés mode de cisaillement (ou *Shear* –  $C_n^a$  et  $C_n^c$ ). On notera que contrairement à bon nombre de matériaux 2D<sup>202-204</sup>, les modes de cisaillement sont non-dégénérés dus à l'anisotropie du plan<sup>201</sup>.

Dans le cristal massif, ces modes sont associés aux branches acoustiques d'énergie nulle au point  $\Gamma$  comme montré Figure I-13.a. Pour les couches fines, il n'existe plus de symétrie de translation

suivant l'axe d'empilement et le groupe d'espace change. Il passe de  $Cmca$  pour le cristal massif à  $Pmna$  pour un nombre de couches impair et  $Pbcm$  pour un nombre de couches pair. De fait, certains modes inactifs pour le cristal le deviennent pour les couches minces<sup>205</sup>. Dans notre configuration, seuls les modes de respiration  $B_n$  peuvent être observés et leurs fréquences selon l'épaisseur sont montrées Figure I-15. Mises à part les études théoriques, aucune étude expérimentale n'a observé les modes de cisaillement dans le phosphore noir.

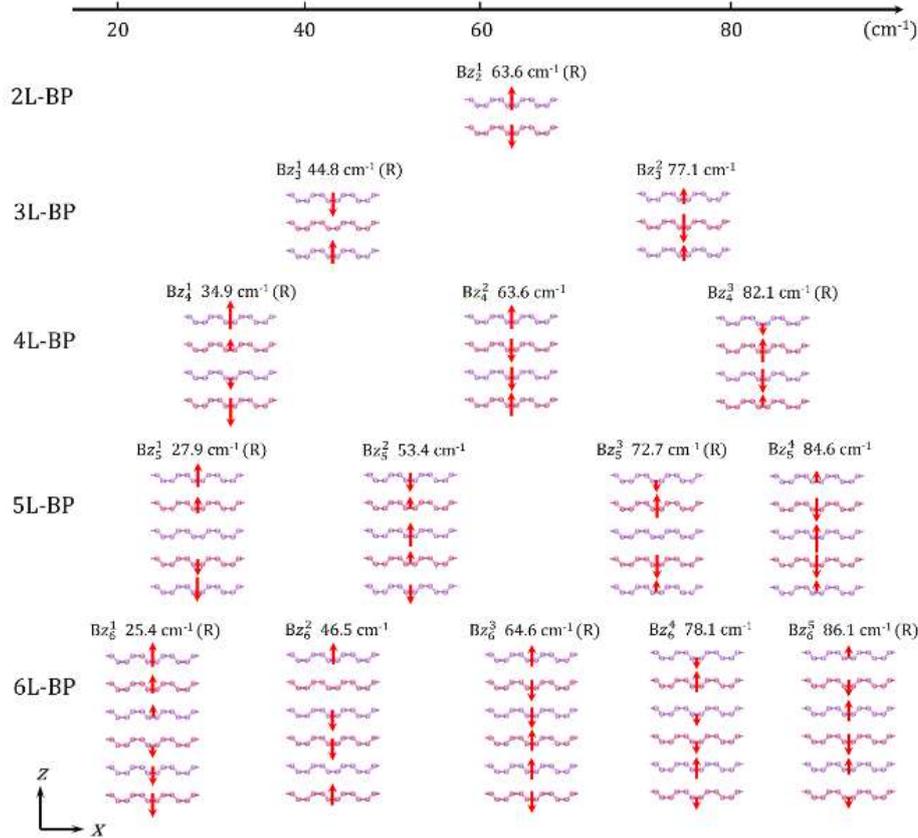


Figure I-15 – Schéma des vibrations et fréquences calculées des modes de respiration du phosphore noir. Les modes sont représentés en fonction de l'épaisseur (L couches) et sont suivis d'un (R) s'ils sont actifs Raman (D'après [206]).

Comme montré Figure I-15, il existe  $L/2$  modes de respiration actifs en Raman pour un nombre  $L$  de couches paires et  $(L-1)/2$  modes actifs en Raman pour un nombre  $L$  de couches impaires. Malgré la relation de linéarité du nombre de modes avec l'épaisseur, les études expérimentales n'ont pu mettre en évidence qu'une demi dizaine de modes tout au plus<sup>197,205,207,208</sup>. Cela peut s'expliquer par la faible intensité des modes basse fréquence, la difficulté d'obtenir une bonne résolution proche du pic laser ou la dégradation du phosphore noir à l'air. En plus des modes prévus par la théorie, de nombreux écarts sont observés dans cette gamme de fréquence. On peut alors citer l'observation de mode actifs infrarouge<sup>207</sup> ou d'un mode de respiration entre l'ensemble des couches fines et le substrat, également mentionné dans certaines études de matériaux 3D comme  $KBr$  ou  $NaCl$ <sup>208</sup>. Ce dernier aspect renforce l'idée que le caractère lamellaire du phosphore noir n'est pas si marqué qu'il le paraît.

Les difficultés expérimentales ainsi que les différents modes supplémentaires observés font qu'il est encore aujourd'hui délicat de mesurer avec précision l'épaisseur du phosphore noir à l'aide de cette méthode, contrairement à d'autres matériaux 2D<sup>202,204,209</sup>. Une étude sur le spectre basse fréquence du phosphore noir est présentée chapitre IV qui tentera d'apporter des éléments de réponses vis-à-vis des modes supplémentaires et de la difficulté de mesure d'épaisseur.

## 5. Problématique de la thèse

Alors que l'intérêt pour le phosphore noir est croissant dans plusieurs régions du monde comme l'Amérique du Nord ou la Chine depuis 2014, il se fait plus timide pour l'Europe et la France notamment. Pour exemple, à ce jour en France, seuls deux projets de thèse en plus du mien ont été exclusivement orientés autour de ce matériau. Sans doute, cela peut-il s'expliquer par les difficultés expérimentales que le phosphore noir impose. Exfoliation sous atmosphère inerte, protection des couches minces, luminescence centrée sur l'infrarouge ; tous ces éléments font qu'il semble ardu de bifurquer facilement d'un matériau bidimensionnel vers le phosphore noir. Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet EPOS-BP financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), qui a été à l'origine du financement de la thèse. Le projet a pour but de lancer une thématique nouvelle sur le phosphore noir et regroupant mes deux laboratoires d'accueil, le LEM et le GEMaC, ainsi que deux laboratoires partenaires l'UMPhy et Thalès TRT. L'objectif général d'EPOS-BP est de développer les éléments adaptés de fabrication, protection et caractérisation pour étudier les propriétés optoélectroniques du phosphore noir et développer ses applications pour l'électroluminescence en spins polarisés.

Dans ce contexte, mon travail de recherche a été centré sur l'étude des propriétés optiques du phosphore noir en fonction de l'épaisseur des cristaux. Pour ce faire, le choix a été d'étudier les propriétés de photoluminescence. Cette démarche a impliqué de s'atteler à plusieurs problèmes aussi bien physiques qu'instrumentaux :

- Dans un premier temps, mettre au point des techniques fiables de fabrication et de protection des échantillons. L'instrumentation d'une boîte à gants pour l'exfoliation mécanique a été la voie principale. Il s'agissait aussi de tester la faisabilité d'alternatives proposées dans la littérature.
- Dans un second temps, mettre au point des méthodes de caractérisation combinant et recoupant un panel de techniques d'imagerie et de spectroscopie avec en ligne de mire la mesure de deux paramètres majeurs : l'épaisseur et l'orientation cristalline. Ceci nous a amené à revisiter en profondeur des approches proposées dans la littérature en spectroscopie Raman.
- Parallèlement il s'agissait d'obtenir des données de référence sur les propriétés optiques des cristaux massifs de phosphore noir qui manquaient au début de ce travail.
- Finalement, il a été nécessaire de monter un banc de micro-photoluminescence infrarouge adapté à la petite surface des échantillons exfoliés pour pouvoir étudier les propriétés de luminescence des couches atomiques de phosphore noir.

Le développement de ces différents sujets et des résultats est exposé dans les chapitres II à V. Le chapitre II présente les différentes techniques et les différents développements instrumentaux qu'il a été nécessaire de réaliser pour caractériser et étudier les propriétés en spectroscopies de luminescence et Raman.

Le chapitre III est quant à lui consacré à la fabrication des couches fines de phosphore noir, l'objectif étant de comprendre comment arriver à élaborer des échantillons d'épaisseur nanométrique. Un accent a été mis pour permettre la fabrication des hétérostructures et ainsi étudier l'effet du diélectrique environnant les couches de phosphore noir.

Le chapitre IV traite de la spectroscopie Raman et répond à deux aspects distincts. Le premier est consacré à la spectroscopie Raman polarisée dans le but d'obtenir un moyen fiable d'orienter le phosphore noir dans le plan. Le second est d'explorer et comprendre les effets de la réduction d'épaisseur et de Raman résonant sur les modes vibratoires.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la luminescence du phosphore noir massif pour mieux comprendre et caractériser le matériau qui est exfolié. Il se termine par l'étude des effets de l'exfoliation et de la réduction d'épaisseur sur les propriétés de photoluminescence.

# II Techniques et développements expérimentaux

Dans ce chapitre nous présenterons les techniques expérimentales utilisées pour étudier les échantillons de phosphore noir, reçus directement du fabricant ou exfoliés et assemblés par les méthodes présentées au chapitre III. Nous mettrons l'accent sur les méthodes d'analyse ainsi que sur les développements instrumentaux spécifiques réalisés sur la durée de la thèse.

## Sommaire

1. MICROSCOPIES OPTIQUE ET CHAMP PROCHE .....	34
1.1 Microscopie à force atomique (AFM) .....	34
1.1.a Principe et matériel utilisé.....	34
1.1.b Analyse des mesures .....	35
1.2 Microscopie optique .....	36
1.2.a L'étape préliminaire du repérage.....	36
1.2.b Contraste optique .....	36
2. DIFFRACTION D'ELECTRONS RETRODIFFUSES .....	40
3. SPECTROSCOPIE RAMAN .....	41
3.1 Principe .....	41
3.2 Equipement.....	42
3.3 Tenseurs Raman et spectre typique du phosphore noir .....	43
3.4 Conditions de mesure .....	44
3.5 Développement de la spectroscopie Raman polarisée .....	46
3.5.a Principe.....	46
3.5.b Montages optiques pour le contrôle et l'analyse de la polarisation .....	48
3.5.c Validation sur le cristal de BP massif .....	49
4. PHOTOLUMINESCENCE INFRA-ROUGE.....	50
4.1 Principe de la photoluminescence.....	50
4.1.a Recombinaison bande à bande et exciton libre.....	50
4.2 Montage expérimental.....	52
4.3 Développement instrumental : micro-PL dédiée au BP exfolié.....	54
4.3.a Développements expérimentaux .....	54
4.3.b Acquisition et installation d'un nouveau laser.....	55
4.3.c Validation sur le phosphore noir massif .....	57

# 1. Microscopies optique et champ proche

## 1.1 Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie à champ proche permettant de mesurer la topographie d'un échantillon. Nous l'avons utilisé comme outil de caractérisation systématique pour la mesure d'épaisseur des échantillons 2D.

### 1.1.a Principe et matériel utilisé

La méthode exploite les forces d'interactions attractives et répulsives entre une fine pointe montée sur un levier flexible et l'échantillon. Comme montré Figure II-1.a, un faisceau laser est pointé sur la face supérieure du levier et est réfléchi en direction d'un détecteur composé de quatre photodiodes permettant de convertir les mouvements du levier en tension électrique. La mesure est effectuée à hauteur de pointe constante pour ne pas abîmer l'échantillon. Lorsqu'une variation d'épaisseur est détectée, une boucle de rétroaction actionne un piézoélectrique en z pour réajuster la distance. Dans notre cas ce piézoélectrique est placé sur la pointe en plus des deux piézoélectriques en x et y permettant le balayage de la surface.

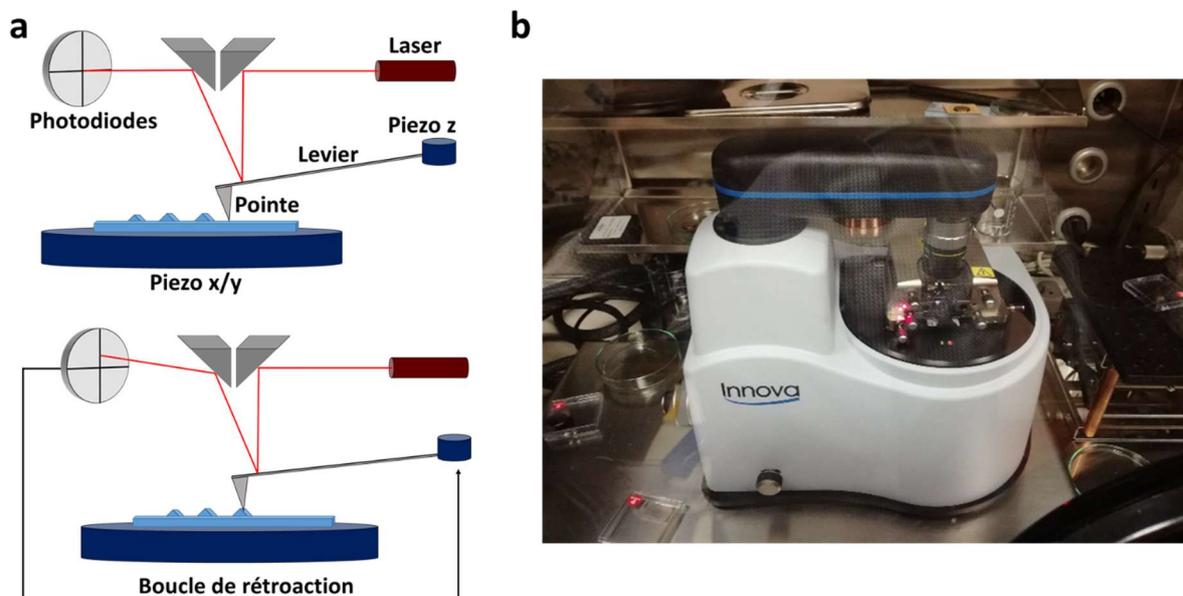


Figure II-1 - (a) Principe de l'AFM. (b) Photo du système installé en boîte à gants.

L'AFM peut s'utiliser selon deux modes pour réaliser des images, *contact* ou *tapping*. C'est ce dernier mode que nous avons privilégié pour limiter l'usure de la pointe et son interaction avec nos échantillons fragiles.

L'AFM utilisé est un Innova de Bruker fonctionnant sous atmosphère inerte grâce à son installation en boîte à gants (voir Figure II-1.b). Ce dispositif permet des mesures sur des échantillons de phosphore noir non passivés, juste après leur fabrication par exfoliation. Nous

avons utilisé des pointes en silicium dopé antimoine avec un rayon de pointe d'environ 8 nm. La dimension maximale des cartographies est de  $90 \times 90 \mu\text{m}^2$  et la hauteur maximale de marche accessible de  $7.5 \mu\text{m}$ .

### 1.1.b Analyse des mesures

Le traitement et l'analyse des mesures sont réalisés avec le logiciel NanoScope Analysis de Bruker. Comme montré Figure II-2.a, l'image brute peut présenter de forts gradients de hauteur dus au fait que l'échantillon n'est pas strictement parallèle au plan de mesure de l'AFM. On corrige cette désorientation en appliquant des polynômes de degré 1 ou 2 suivant x et/ou y de façon à redresser le plan du substrat vis-à-vis de celui de l'échantillon. La Figure II-2.b montre comment apparaît, le cristal exfolié de phosphore noir, après redressement.

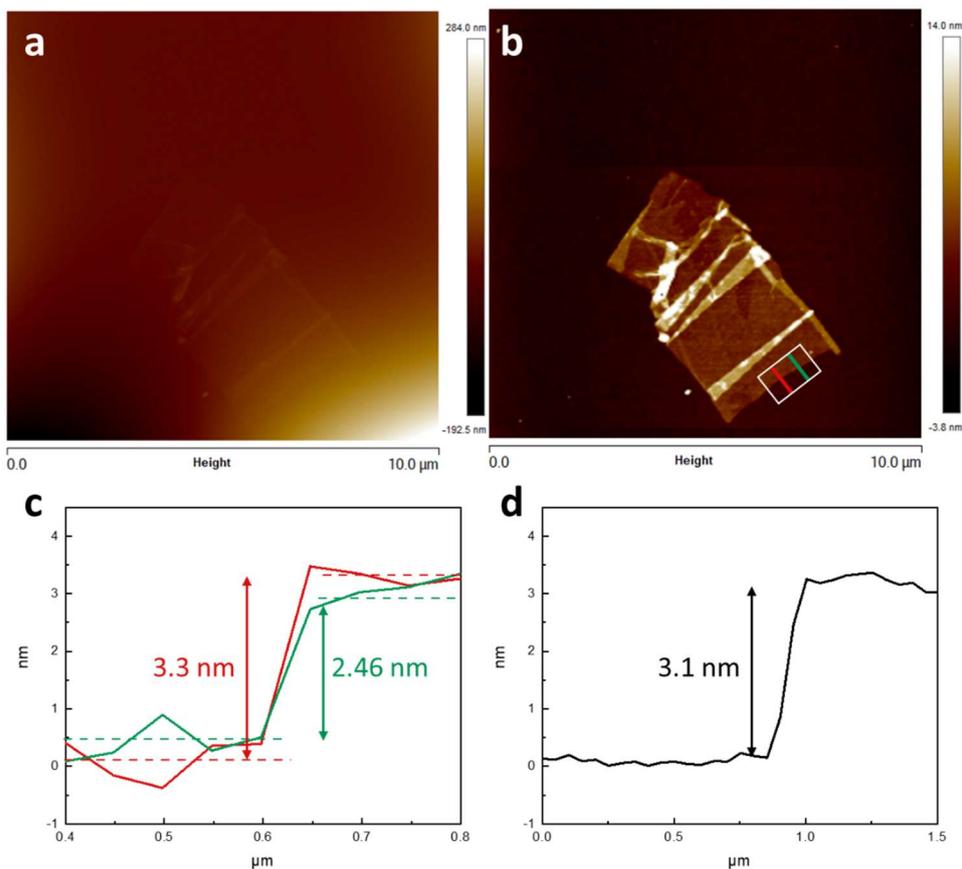


Figure II-2 - Images AFM d'un film 2D de phosphore noir avant (a) et après (b) redressement. Profils d'épaisseur extraits de l'image AFM : (c) le long d'une ligne tracée de même couleur en (b) ; (d) moyenné sur la longueur du rectangle blanc en (b).

L'épaisseur des échantillons est mesurée en extrayant un profil perpendiculairement à la marche formée en bord de l'échantillon. La Figure II-2.c montre qu'il existe une dispersion des mesures d'épaisseur pour un même bord de marche. Les profils vert et rouge sur la Figure II-2.b, présentent par exemple un écart d'épaisseur de  $0.8 \text{ nm}$ . Pour améliorer la mesure, une moyenne

est effectuée sur plusieurs profils enregistrés sur une longueur de bord de marche telle que définie par le carré blanc sur la Figure II-2.d. On estime l'incertitude sur l'épaisseur des couches exfoliées de phosphore noir à environ  $\pm 0.5$  nm ( $\sim \pm 1$  L), supérieure à la résolution de l'appareil (0.2 nm) probablement attribuable à la rugosité de la surface et des bords.

### 1.2 Microscopie optique

La microscopie optique permet d'observer et de repérer les couches atomiques de phosphore noir à condition d'utiliser le substrat adapté, ici du Si dopé p (B) recouvert de 285 nm de silice (voir chapitre III, partie 1.1). Nous avons utilisé plusieurs microscopes optiques :

- A l'intérieur de la boîte à gants du LEM, un microscope Zeiss ou une binoculaire HQ Graphene installée au cours de la thèse. Ces appareils permettent l'observation des échantillons dès leur exfoliation, étape indispensable pour sélectionner les cristallites utiles aux études physiques. Le microscope dispose de plusieurs objectifs allant de 5x à 50x.
- Au GEMaC, nous avons utilisé un microscope Nikon, qui a permis l'obtention d'images de résolution supérieure à l'aide d'un objectif 100x.

#### 1.2.a L'étape préliminaire du repérage

Pour repérer les cristaux exfoliés, on cartographie d'abord l'ensemble de la surface avec l'objectif 5x du microscope en boîte à gants, comme présenté en Figure II-3.a. Un repérage plus fin est ensuite effectué au 20x (Figure II-3.b) pour identifier des zones d'intérêt dont la couleur indique des échantillons atomiquement fins. Puis, des images au 50x sont prises sur une vingtaine à une trentaine de cristallites 2D par substrat avant d'en mesurer leur épaisseur par AFM. Enfin et après passivation, des images des cristaux 2D sélectionnés sont réalisées au GEMaC avec l'objectif 100x (Figure II-3.c).



Figure II-3 – (a) Image optique d'un substrat obtenue en juxtaposant 12 images enregistrées avec l'objectif 5x au LEM. (b) Image optique 20x au LEM. (c) Image optique 100x de l'encadré rouge en (b) au GEMaC.

#### 1.2.b Contraste optique

Les images optiques de repérage permettent d'estimer l'épaisseur des films grâce à l'analyse du contraste optique à une longueur d'onde donnée ( $C$ ). Celui-ci est dépendant linéairement de l'épaisseur dans la gamme des couches atomiques pour la plupart des matériaux 2D. Le contraste

optique est défini comme :

$$C = \frac{|I_{flake} - I_{substrat}|}{I_{flake} + I_{substrat}} \quad (1)$$

avec  $I_{flake}$  et  $I_{substrat}$  les intensités lumineuses du film 2D et du substrat respectivement.

C'est une méthode très répandue car elle est très rapide et peu coûteuse contrairement à celle opérée avec un AFM. Elle a fait ses preuves pour le graphène pour lequel l'épaisseur est déterminée avec une précision de la monocouche<sup>210-212</sup>. Elle est également souvent utilisée pour les films de phosphore noir<sup>110,134</sup>. Néanmoins, le coefficient de proportionnalité utilisé dans les publications est généralement déterminé avec très peu d'échantillons. Nous avons naturellement cherché à exploiter cette méthode en interrogeant sa validité pour le phosphore noir.

Expérimentalement, le contraste est déterminé à l'aide d'un logiciel de traitement des images (ImageJ). Le contraste est calculé pour chacune des trois couleurs de pixel : RVB (Rouge Vert Bleu). La Figure II-4.a présente les contrastes R, V et B en fonction de l'épaisseur obtenue en AFM pour une quarantaine de cristallites BP, imagées dans un même intervalle de temps et avec des conditions d'éclairage identiques.

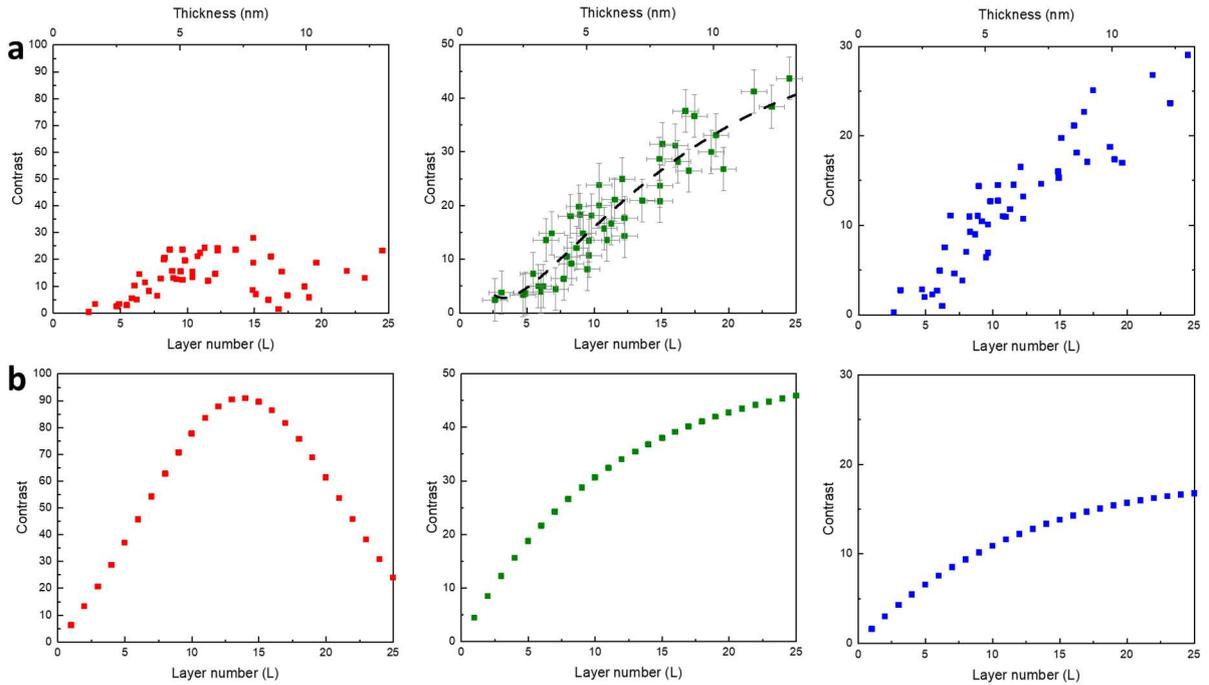


Figure II-4 - (a) Contrastes optiques (rouge / vert / bleu) mesurés sur une quarantaine de cristallites 2D de phosphore noir exfoliées et transférées sur substrat  $\text{SiO}_2$  (285 nm)/Si en fonction de leur épaisseur exprimée en nombre de couches atomiques et en nm. L'épaisseur a été mesurée par AFM et le contraste avec l'objectif x100 sur le microscope Nikon. Les incertitudes de mesure de contraste et d'épaisseur sont marquées en traits fins pour le contraste vert. Le polynôme (2) reliant l'épaisseur au contraste vert est tracé en pointillés noirs. (b) Contraste optique (rouge / vert / bleu) calculé avec le modèle détaillé en Annexe A.

On constate d'abord que les points sont dispersés pour chacune des trois couleurs. Les incertitudes des mesures AFM ( $\pm 0.5$  nm) et du contraste optique (estimée à  $\pm 4$  %) expliquent cette dispersion, comme on peut le voir sur le contraste vert.

Ces résultats mettent surtout en évidence que la gamme de linéarité du contraste optique est limitée pour le phosphore noir. En effet, les calculs théoriques des contrastes optiques détaillés en Annexe A et présentés en Figure II-4.b montrent que l'approximation linéaire n'est valable à 10% près que jusqu'à 6 L environ pour les contrastes vert et bleu et 10 L pour le contraste rouge. Au-delà le contraste présente une variation non linéaire avec l'épaisseur. Les valeurs calculées du contraste sont supérieures (resp. inférieures) à celles mesurées pour le contraste rouge (resp. bleu), probablement à cause d'une connaissance approximative des indices de réfraction du phosphore noir. L'évolution du contraste vert avec l'épaisseur est bien décrite par le modèle.

Le contraste du phosphore noir est maximum dans le rouge ce qui fait que cette gamme de longueurs d'onde est généralement utilisée dans la littérature pour la mesure d'épaisseur sur les couches atomiques de phosphore noir<sup>110,134</sup>. Il a cependant l'inconvénient d'atteindre un maximum vers 13 L et de décroître ensuite (voir Figure II-4.b). Les mesures expérimentales du contraste rouge sont également très en deçà des prévisions théoriques. Le contraste vert est, lui, un peu plus faible théoriquement pour les couches atomiques mais monotone et croissant jusqu'à une épaisseur de 25 couches. Enfin, la sensibilité du contraste bleu à l'épaisseur est nettement plus faible. Nous avons donc choisi d'exploiter le contraste vert pour le repérage. Un ajustement des mesures de contraste dans le vert ( $C_v$  en %) est donné à l'aide d'un polynôme (tracé en pointillés sur la Figure II-4.a), qui sera utilisé pour déterminer l'épaisseur par voie optique.

$$e \text{ (nm)} = 0.64.C_v - 24.10^{-3}.C_v^2 + 39.10^{-5}.C_v^3 \quad (2)$$

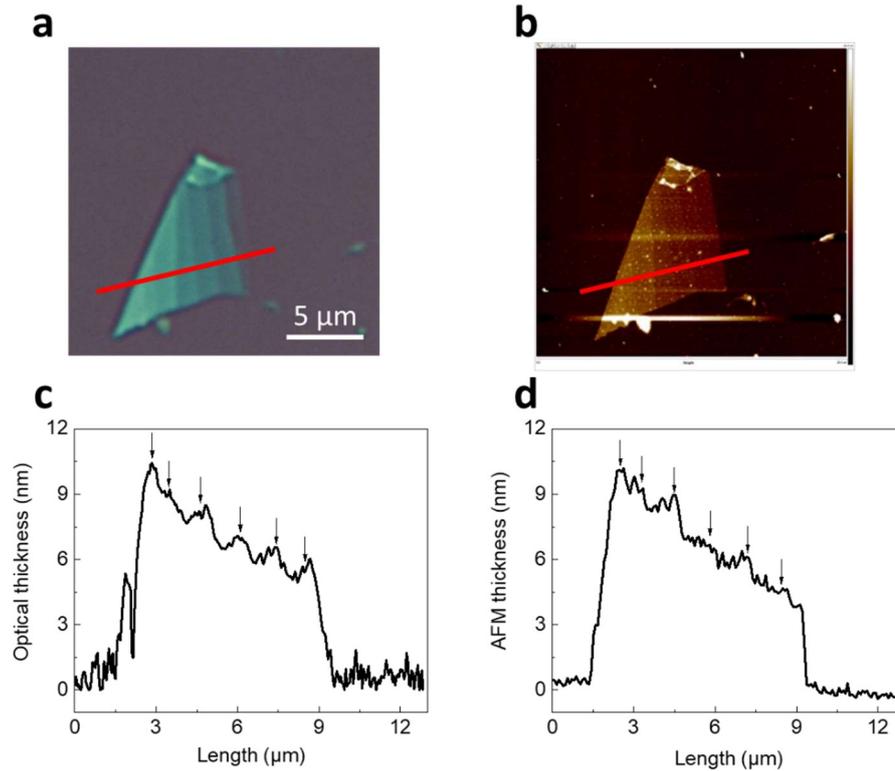


Figure II-5 – (a) Image optique RGB. (b) Image AFM. (c) Profil d'épaisseur mesuré à partir du contraste optique dans le vert en utilisant la calibration donnée en équation (2). (d) Profil d'épaisseur mesuré par AFM. Les profils sont extraits le long des lignes rouges tracées sur les images.

Comme exemple d'utilisation nous présentons en Figure II-5 une cristallite 2D « en escalier » avec des marches d'épaisseur. Les épaisseurs obtenues à partir du contraste optique dans le vert (relation de calibration (2)) sont comparées à celles issues de l'AFM indiquées entre parenthèses : 5.4 nm (4.7 nm), 6.4 nm (6.0 nm), 7.0 nm (6.6 nm), 8.8 nm (8.5 nm), 9.1 nm (9.2 nm) et 10.3 nm (10.0 nm). On constate que les mesures optiques donnent des valeurs d'épaisseur proches de celles mesurées en AFM, à mieux qu'un nanomètre (2 L) près. En résumé, le contraste optique dans le vert pourra être utile pour évaluer l'épaisseur des multicouches de phosphore noir, avec une incertitude d'environ  $\pm 2 L$ , et ceci jusqu'à une trentaine de couches.

Dans le domaine de linéarité, le contraste dans le vert du phosphore noir est mesuré ici à 0.8 %/L. Le contraste du phosphore noir est ainsi le plus faible des matériaux 2D et sa gamme de linéarité est étroite. Les résultats sont comparés aux 2D les plus couramment rencontrés dans le Tableau II-1.

	Dom. linéarité	Contraste / L	$\lambda$ (nm)	Refs
Graphène	90 L	7 %	550 nm	213
hBN	80 L	2.5 %	516 nm	214,215
MoS <sub>2</sub>	6 L	12 %	Rouge	216
BP	5 - 12 L	5-7 %	Rouge	110,134
	6 L	0.8 %	Vert	Ce travail

Tableau II-1 - Domaine de linéarité du contraste en fonction de l'épaisseur, contraste par couche atomique et longueur d'onde d'étude pour différents matériaux 2D sur SiO<sub>2</sub>(285 nm)/Si.

Le contraste optique est, bien sûr, encore plus faible en l'absence de couche antireflet SiO<sub>2</sub>/Si. On le calcule à 0.2 %/L dans le domaine linéaire sur les substrats PDMS utilisés pour l'exfoliation et le transfert, en accord avec la littérature<sup>217</sup>. C'est une limitation importante pour l'assemblage des hétérostructures à base de phosphore noir, que nous discuterons au chapitre III.

## 2. Diffraction d'électrons rétrodiffusés

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD : *Electron Back Scattered Diffraction*) est une technique permettant de déterminer localement l'orientation cristallographique d'un échantillon. Elle est mise en œuvre dans un Microscope Electronique à Balayage (MEB) où l'échantillon est placé avec une position inclinée de 20° par rapport au faisceau d'électrons focalisé sur la surface. Les électrons rétrodiffusés et diffractés par les plans atomiques du matériau suivant les conditions de Bragg forment des cônes de diffraction. L'intersection entre ces cônes et le dispositif détecteur, un écran phosphorescent, forme des lignes de Kikuchi. Leur analyse permet de remonter aux indices de Miller des plans de diffraction et d'en déduire l'orientation cristallographique de l'échantillon comme schématisée Figure II-6.a<sup>218</sup>. La technique EBSD permet typiquement de mesurer l'orientation de cristaux de dimensions latérales supérieures à 50 nm, d'épaisseur supérieure à une dizaine de nanomètres et avec une précision sur l'orientation de 1°.

Les mesures ont été réalisées au Département Matériaux et Structures (DMAS) de l'ONERA avec Denis BOIVIN et Nicolas HOREZAN avec un MEB à émission de champ Zeiss Merlin équipé d'une caméra EBSD Nordiff et le logiciel de traitement TSL Oim. Les mesures ont été réalisées à une tension de 20 kV avec un pas de 1  $\mu$ m sur l'échantillon.

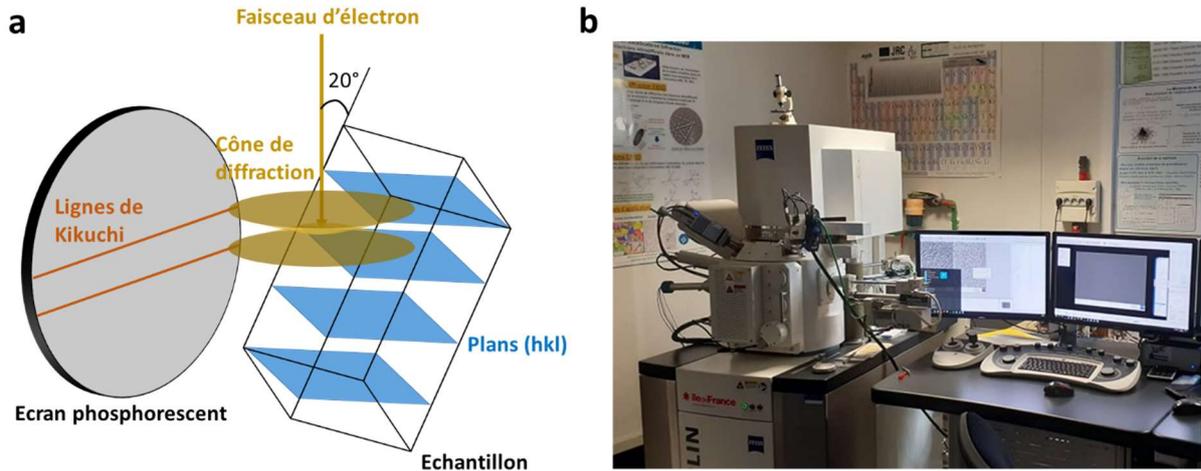


Figure II-6 – (a) Principe de la technique EBSD. (b) Photo du système EBSD de l'ONERA

Nous utiliserons plus loin le Raman polarisé pour orienter cristallographiquement des couches atomiques de phosphore noir. L'EBSB sera la technique de référence pour valider la méthode.

### 3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique très répandue dans la communauté des matériaux 2D. Cela vient de la richesse des spectres pouvant renseigner sur plusieurs types de propriétés sur le plan structural, la cristallinité, la qualité, l'épaisseur ou l'orientation du matériau. Dans cette partie, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé ainsi que les conditions de mesure choisies pour le phosphore noir. Enfin, nous aborderons les développements techniques qui ont permis le contrôle de la polarisation incidente et l'analyse de la polarisation diffusée.

#### 3.1 Principe

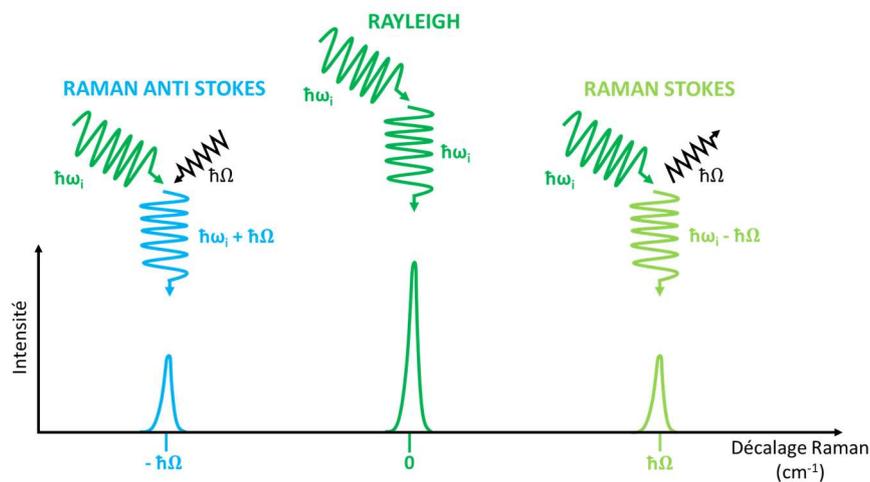


Figure II-7 – Interactions photon / phonon et spectre associé pour les diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Anti-Stokes. En pratique dans un spectre Raman le signal à 0 cm<sup>-1</sup> correspond au pic de diffusion Rayleigh (élastique) et à la réflexion spéculaire du laser.

L'effet Raman est une diffusion inélastique de la lumière avec création (effet Stokes) ou annihilation (effet anti-Stokes) d'un phonon optique. L'énergie (3) et le vecteur d'onde (4) sont conservés tels que :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\Omega \quad (3)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{K} \quad (4)$$

où  $\omega_i$ ,  $\omega_d$  et  $\Omega$  sont respectivement les pulsations du photon incident, photon diffusé en Raman et du phonon comme schématisé Figure II-7.  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_d$  et  $\vec{K}$  sont les vecteurs d'onde associés. La conservation du vecteur d'onde impose qu'on ne sonde que les phonons au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. En pratique, l'échantillon est excité à l'aide d'un laser monochromatique et on mesure l'intensité diffusée présentée en fonction de  $\omega_i - \omega_d$  qu'on appelle « décalage Raman », exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2 Equipement

Les mesures Raman ont été réalisées sur un spectromètre Raman LabRAM HR800 Horiba Jobin Yvon installé au GEMaC. Le système est équipé de trois lasers d'excitation : un laser rouge He Ne (633 nm), un laser vert Argon (514 nm) et un laser UV He Cd (325 nm). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon en passant par un microscope Olympus BX41 muni d'objectifs de 10x à 100x. Un trou confocal de diamètre réglable permet à la fois d'ajuster la résolution spectrale et de contrôler la profondeur d'analyse dans les matériaux transparents. Le faisceau est ensuite analysé à l'aide d'un monochromateur muni d'un réseau de 1800 traits/mm pour les excitations visibles ou 2400 traits/mm pour l'excitation UV et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Les échantillons sont placés dans une cellule Linkam, ouverte, pour des mesures sous flux de gaz argon de pureté 5N.

Dans la configuration standard, le rayonnement rétrodiffusé traverse un filtre passe-bas en énergie (dit « *edge* ») pour couper le faisceau réfléchi ou diffusé Rayleigh. La fréquence de coupure est d'environ  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas, seule la raie Stokes est mesurable. Dans cette configuration, un filtre interférentiel est utilisé pour ôter les raies parasites du laser.

Une configuration spécifique dite Ultra Basse Fréquence (ULF pour *Ultra Low Frequency*) fonctionnant avec le laser 514 nm est présentée en Figure II-8. Elle permet d'accéder aux modes en dessous de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Un filtre de Bragg en réflexion est utilisé pour enlever plus efficacement les raies parasites du laser. Trois filtres Notch, chacun de densité optique 3, sont placés successivement sur le trajet du faisceau diffusé pour couper la réflexion sur une gamme de fréquence très étroite et atteindre des fréquences aussi faibles que  $7 \text{ cm}^{-1}$ . Les raies Stokes et anti-Stokes sont ainsi accessibles dans cette configuration.

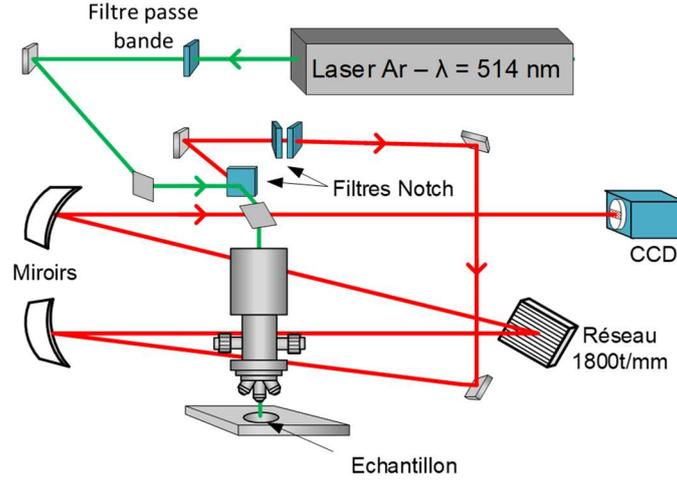


Figure II-8 – Schéma du spectromètre Raman en configuration ULF installé au GEMaC.

### 3.3 Tenseurs Raman et spectre typique du phosphore noir

L'intensité Raman mesurée dépend de la polarisation des photons incidents et analysés :

$$I \propto |\widehat{e}_s^T \cdot R \cdot \widehat{e}_i|^2 \quad (5)$$

où  $R$  est le tenseur Raman,  $e_i = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  et  $e_s^T = (x' \ y' \ z')$  sont les polarisations de la lumière incidente et diffusée respectivement. Les tenseurs associés aux phonons haute fréquence  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  du phosphore noir (voir Figure I-14) sont composés d'éléments complexes et s'expriment sous la forme suivante dans la base (a,b,c) du cristal :

$$R^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, R^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, R^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ f & 0 & 0 \end{pmatrix}, R^{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & g & 0 \\ g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

La propagation du faisceau incident se fait suivant  $z$ , correspondant à l'axe  $b$  des cristaux donc le champ électrique incident, transverse, sera situé dans le plan (a,c). Avec une configuration expérimentale en rétrodiffusion dans le système utilisé, nous mesurons les champs électriques diffusés dans le plan (a,c). Les vecteurs  $\widehat{e}_i$  et  $\widehat{e}_s$  sont donc tous deux dans le plan (a,c).

Compte tenu des éléments nuls dans les tenseurs (6), seuls les modes  $A_g$  et  $B_{2g}$  peuvent être observés dans une configuration de rétrodiffusion Raman. La Figure II-9 présente un spectre typique d'un cristal massif BP de bonne qualité. Il est composé de trois pics centrés en  $364 \text{ cm}^{-1}$ ,  $441 \text{ cm}^{-1}$  et  $468 \text{ cm}^{-1}$  notés  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  respectivement. Les modes  $A_g$  correspondent à des elongations des liaisons chimiques suivant  $b$  pour  $A_g^1$  et  $c$  pour  $A_g^2$ , le mode  $B_{2g}$  correspond à une torsion de la liaison suivant  $a$ . Ces modes sont schématisés sur la Figure II-9.

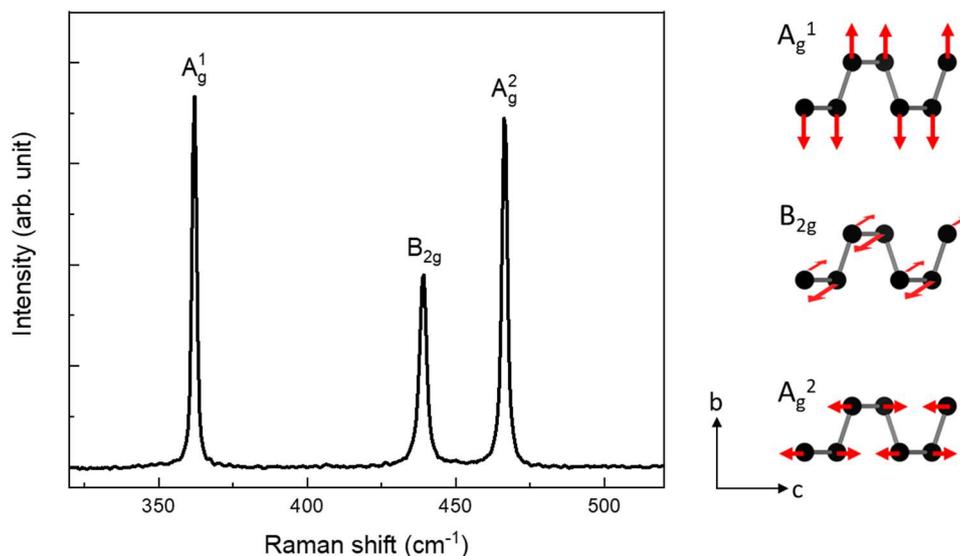


Figure II-9 - Spectre Raman typique d'un cristal massif de phosphore noir (laser 514 nm - 2 mW, 30 s de pose). A droite, représentation des vibrations de la structure cristalline correspondant aux pics  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ .

Des informations importantes peuvent être tirées d'un tel spectre Raman. Tout d'abord, des écarts de fréquence peuvent renseigner sur la contrainte du matériau<sup>189,219</sup>. La largeur à mi-hauteur donne une indication de la qualité cristalline. Pour un échantillon de bonne qualité comme celui présenté Figure II-9, les largeurs sont en dessous de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pour les modes  $A_g$  et en dessous de  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode  $B_{2g}$ . Ces valeurs peuvent monter jusqu'à 6 et  $8 \text{ cm}^{-1}$  respectivement pour des échantillons de moindre qualité. Enfin l'intensité des modes, et plus particulièrement le rapport d'intensité des modes  $A_g^1/A_g^2$ , est exploité pour suivre l'état d'oxydation de la surface et donne ainsi une idée du vieillissement du matériau (voir Chapitre I, p20). Pour une surface fraîchement clivée d'un échantillon massif, ce rapport est typiquement de l'ordre de  $1^{113}$ .

### 3.4 Conditions de mesure

La spectroscopie Raman est une technique optique, non destructive par nature. Néanmoins, le laser d'excitation est focalisé sur l'échantillon avec un diamètre de l'ordre du micromètre. La puissance surfacique mise en jeu peut être très importante. Il convient donc d'être prudent pour éviter les effets d'échauffement et de dégradation, *a fortiori* lorsque le matériau est absorbant et réactif. Il est alors nécessaire de trouver un compromis sur l'intensité du laser pour éviter l'échauffement et la dégradation tout en conservant un signal Raman suffisant.

Il est plus facile d'étudier en Raman les échantillons passivés qui évitent le contact direct du phosphore noir avec l'air. La recherche des conditions optimales de mesure a été réalisée sur des cristaux 2D d'environ 100 nm d'épaisseur, passivés avec une couche de 1 nm d'alumine.

Sans plus de précaution, les mesures ont montré que la puissance laser doit rester très faible ( $100 \mu\text{W}$  sur l'échantillon ; par la suite et si rien n'est précisé, les valeurs de puissance sont données sur les échantillons) sous peine d'observer au microscope optique des sortes d'« impact laser » de

couleur foncée à l'endroit de focalisation sur les couches de BP passivées. Nous avons choisi de travailler en maintenant l'échantillon sous flux constant de gaz neutre, ici l'argon, à un débit d'environ 1 L/min. En chassant l'air à la surface de l'échantillon, cette technique présente le double avantage d'éviter la dégradation sous flux laser et d'éliminer les raies Raman basse fréquence des molécules d'air.

Dans ces conditions de balayage argon, des spectres ont été enregistrés en fonction de la puissance du laser, avec un temps de pose de 1 min et en changeant d'endroit entre chaque mesure. Les résultats de l'analyse des spectres sont présentés sur la Figure II-10.

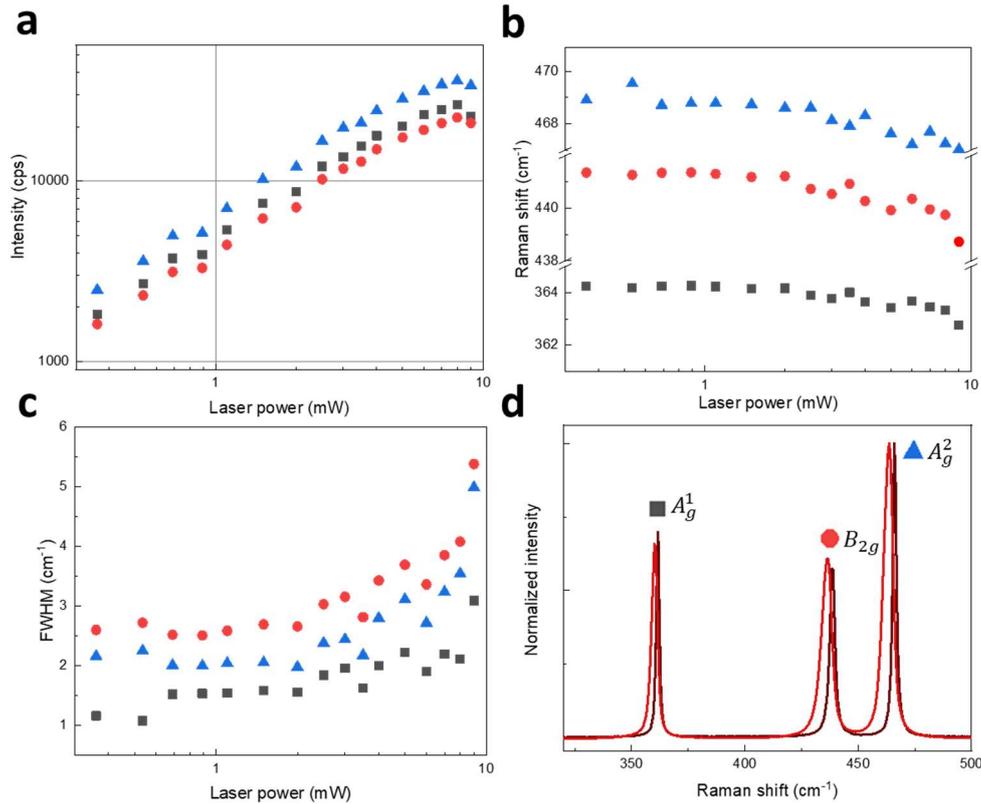


Figure II-10 - Etude en fonction de la puissance laser incidente : (a) intensité Raman, (b) fréquence au maximum du pic (c) de la largeur à mi-hauteur des modes  $A_g^1$  (carré noir),  $B_{2g}$  (rond rouge) et  $A_g^2$  (triangle bleu). (d) Spectre Raman d'un cristal BP de 100 nm d'épaisseur à 2 mW (noir) et 9 mW (rouge). Les spectres sont ajustés par des courbes de pseudo-Voigt dont sont extraites intensités, fréquences et largeurs à mi-hauteur de chaque composante.

On constate que la position et la largeur des pics sont constantes jusqu'à 2 mW. Puis, de 2 mW à 9 mW, les largeurs augmentent et les pics se décalent vers les basses fréquences, effets typiques d'un échauffement du matériau. Cet effet est clairement visible sur les spectres de la Figure II-10.d. On constate que les rapports entre les pics  $A_g$  n'évoluent pas, attestant d'un échauffement et non d'une dégradation de la surface. Au-delà de 10 mW, l'échantillon commence à se détériorer.

En conclusion de cette étude préliminaire, on se placera à 2 mW pour l'étude des couches de phosphore noir passivées avec 1 nm d'alumine en spectroscopie Raman. La dégradation est limitée par le balayage d'argon et cette puissance laser permet d'obtenir un bon rapport signal sur bruit sans échauffement significatif. Ces conditions seront conservées pour l'étude des couches passivées avec 10 nm d'alumine.

### 3.5 Développement de la spectroscopie Raman polarisée

L'orientation du cristal et des couches fines de phosphore noir est un enjeu pour comprendre les propriétés de ce matériau très anisotrope. Elle peut être obtenue en diffraction des rayons  $X^{200}$  pour les échantillons massifs ou diffraction électronique<sup>98,220</sup> pour les échantillons fins déposés sur grille dans un microscope électronique à transmission. Elle peut être obtenue également, nous allons le voir, en Raman polarisé<sup>98,99,188,196,198-200</sup>, technique plus légère de mise en œuvre et adaptée aussi bien aux cristaux massifs qu'aux couches atomiques. Dans cette partie, nous présentons les développements instrumentaux qui ont été nécessaires pour le contrôle de la polarisation incidente et l'analyse de la polarisation diffusée.

#### 3.5.a Principe

L'échantillon est éclairé en polarisation incidente rectiligne et l'onde diffusée est analysée dans deux configurations :

- PARA ( $\parallel$ ) : l'axe de passage de l'analyseur est parallèle à la polarisation incidente.
- ORTHO ( $\perp$ ) : l'axe de passage de l'analyseur est orthogonal à la polarisation incidente.

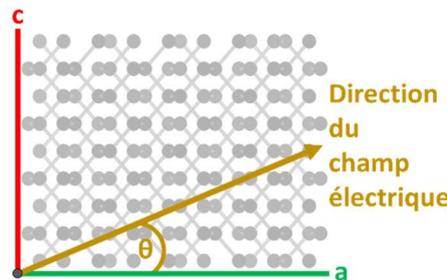


Figure II-11 - Angle  $\theta$  de la polarisation du champ électrique incident (en jaune) par rapport à l'axe a (zigzag) du phosphore noir.

On notera  $\theta$  l'angle entre l'axe de la polarisation incidente et l'axe a du cristal comme schématisé Figure II-11. L'intensité diffusée sera mesurée en fonction de  $\theta$  en configuration PARA et ORTHO. Le calcul qui suit établit l'intensité des différents modes en fonction de  $\theta$  pour un cristal massif.

La polarisation incidente s'écrit :  $\hat{e}_i = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ 0 \\ \sin\theta \end{pmatrix}$

Dans la configuration PARA , on a  $\hat{e}_s = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ 0 \\ \sin\theta \end{pmatrix}$

Dans la configuration ORTHO,  $\hat{e}_s = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ 0 \\ -\sin\theta \end{pmatrix}$ .

D'après l'équation (5) et l'expression des tenseurs (6), on trouve les intensités des modes  $A_g$  et  $B_{2g}$  pour la configuration PARA :

$$\begin{aligned} I_{\parallel}^{A_g}(\theta) &= [|a|\cos^2(\theta) + |c|\cos(\varphi_{ac})\sin^2(\theta)]^2 + c^2\sin^4(\theta)\sin^2(\varphi_{ac}) \\ I_{\parallel}^{B_{2g}}(\theta) &= |f|^2 \sin^2(2\theta) \end{aligned} \quad (7)$$

et de même pour la configuration ORTHO :

$$\begin{aligned} I_{\perp}^{A_g}(\theta) &= [(|a| - |c|\cos(\varphi_{ac}))^2 + |c|^2\sin^2(\varphi_{ac})]\sin^2\theta\cos^2\theta \\ I_{\perp}^{B_{2g}}(\theta) &= |f|^2 \cos^2(2\theta) \end{aligned} \quad (8)$$

On note les éléments complexes de tenseur sous la forme module et argument  $a = |a|e^{i\varphi_a}$  et  $\varphi_{ac} = \varphi_a - \varphi_c$  la différence de phase entre  $a$  et  $c$ .

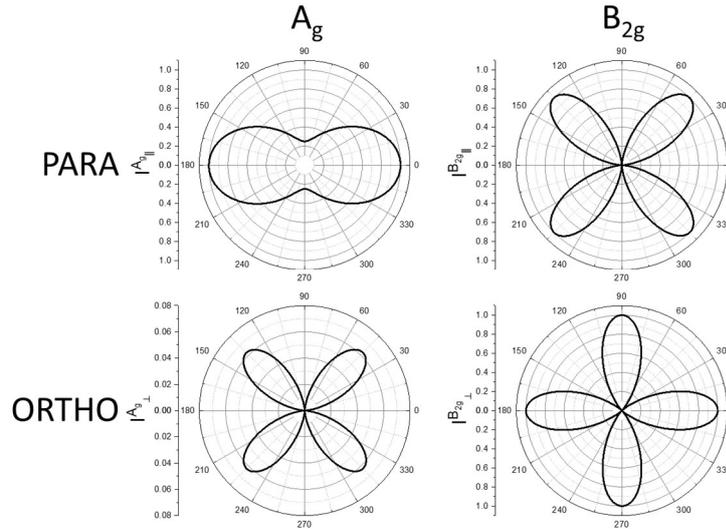


Figure II-12 - Intensités des modes  $A_g$  et  $B_{2g}$  en analyse parallèle et orthogonale tracées d'après les équations (7) et (8). Les éléments de tenseurs utilisés  $|a|=1, |c|=0.5, f=1, \varphi_{ac} = 0^\circ$  sont tirés de [196].

La Figure II-12 présente les intensités des modes  $A_g$  et  $B_{2g}$  en analyse parallèle et orthogonale d'après les équations (7) et (8). Les paramètres de tenseurs utilisés sont tirés de la littérature<sup>196</sup> et une discussion plus détaillée de ces valeurs est présentée au chapitre IV. On constate que l'intensité des modes Raman présente des maxima et minima à des angles caractéristiques du cristal, que nous pouvons relier aux axes cristallographiques. À noter que dans une même

configuration, les extinctions sont obtenues à des angles différents pour les modes  $A_g$  et  $B_{2g}$ . Pour un même mode Raman, elles sont également différentes entre les modes PARA et ORTHO.

### 3.5.b Montages optiques pour le contrôle et l'analyse de la polarisation

Comme explicité dans l'introduction (voir chapitre I, partie 4.1.b), nous avons pris le parti dans ce travail de faire tourner la polarisation plutôt que l'échantillon, ceci pour pouvoir étudier des échantillons de taille micrométrique.

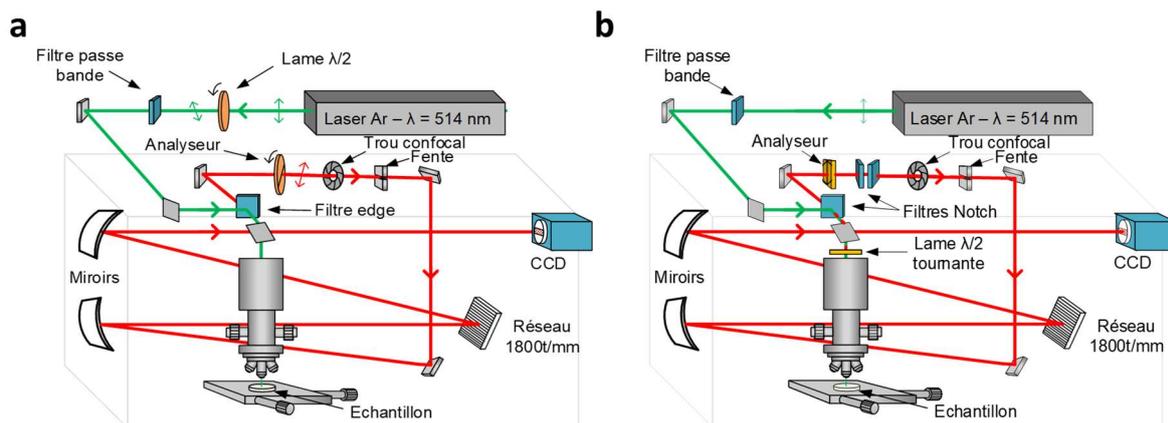


Figure II-13 - Schéma des montages de spectroscopie Raman polarisée développés au GEMaC pendant la thèse.

Le premier montage (Figure II-13.a) est réalisé dans le but de faire tourner les polarisations incidentes et analysées. La polarisation en sortie de laser est rectiligne selon la verticale. Sa rotation est assurée à l'aide d'une lame demi-onde. L'analyseur est situé à l'entrée du spectromètre. Lame et analyseur sont sertis dans des montures rotatives motorisées reliées à deux microcontrôleurs Thorlabs pilotés par ordinateur. Le spectromètre étant plus sensible suivant une direction de polarisation, on associe une lame quart d'onde à l'analyseur dont les axes neutres sont réglés à  $45^\circ$  de son axe de passage. De ce fait, on polarise circulairement le faisceau arrivant dans le spectromètre et on s'affranchit des différences de sensibilité de ce dernier. C'est ce montage qui a été utilisé principalement pour orienter les cristaux de phosphore noir. Cependant, l'encombrement de la monture de l'analyseur exclut son utilisation conjointe avec les filtres ULF et ne permet l'analyse en polarisation que des modes hautes fréquences.

Le second montage, développé en fin de thèse, consiste à ne faire tourner que la polarisation incidente en maintenant l'analyseur fixe, avec un axe de passage vertical pour la configuration PARA et horizontal pour la configuration ORTHO<sup>221</sup>. L'astuce consiste à placer la lame demi-onde dans le trajet aller-retour à l'intérieur du microscope comme montrée Figure II-13.b. Ainsi, la polarisation du laser est tournée d'un angle  $\theta$  en passant par la lame demi-onde et la lumière diffusée est quant à elle tournée d'un angle  $-\theta$ . Cette configuration présente plusieurs avantages. La lame demi-onde placée dans le microscope ne dévie pas ou très peu le laser incident et le montage est plus facile à aligner. L'analyseur est sertit en monture rotative manuelle, mais peu

encombrante ce qui rend ce montage compatible avec des mesures basses fréquences. Enfin, n'ayant plus qu'une seule monture à faire tourner, l'acquisition est plus rapide.

### 3.5.c Validation sur le cristal de BP massif

Pour valider le premier montage, nous avons comparé les résultats obtenus sur un cristal de phosphore noir massif, à la mesure directe en faisant tourner l'échantillon. La polarisation incidente est alors fixe et l'analyseur fixe en une configuration PARA.

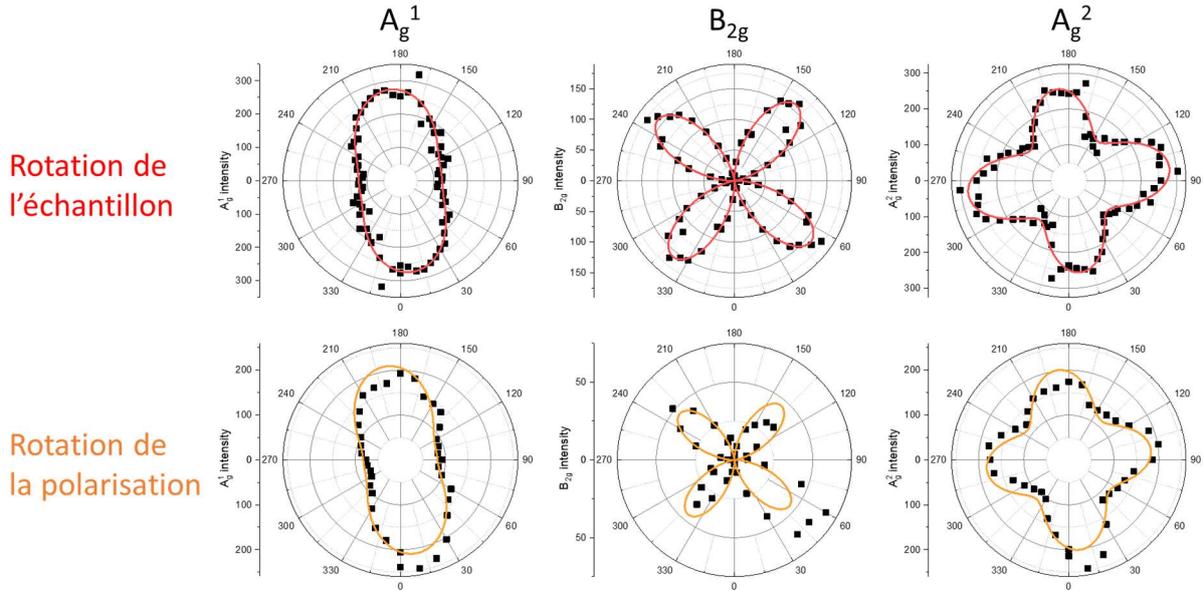


Figure II-14 - Intensité des modes haute fréquence  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon (première ligne) ou de l'angle de rotation de la polarisation du laser (deuxième ligne). Les deux mesures ont été réalisées en configuration PARA. Les lignes rouges et oranges correspondent aux courbes théoriques.

La Figure II-14 montre la dépendance angulaire des trois modes Raman par rapport au repère de la platine. On observe tout d'abord que les deux séries de mesure (en carrés noirs) sont bien décrites avec les équations (7), tracées en courbes de couleur. Les paramètres de tenseurs extraits du fit sont proches pour les deux séries de mesure : on trouve pour le mode  $A_g^1$  un rapport  $|a|/|c|$  de 1.55 pour la rotation de l'échantillon et de 1.45 pour celle de la polarisation. Ces résultats seront plus amplement discutés au chapitre IV. Du point de vue expérimental, les deux mesures donnent des résultats très proches au niveau de l'orientation cristallographique, à moins de  $0.4^\circ$ , ce qui valide notre montage utilisant la rotation de la polarisation.

Dans cette partie, nous avons introduit la spectroscopie Raman et défini les conditions expérimentales adaptées à l'étude du phosphore noir. Le développement d'un montage de Raman polarisé durant la thèse permettra l'orientation cristallographique de cristaux de phosphore noir exfoliés en multicouches atomiques au chapitre IV.

## 4. Photoluminescence infra-rouge

De façon très générale, la luminescence d'un solide se définit comme un « rayonnement hors équilibre »<sup>222</sup>. Cela signifie que le solide doit être alimenté par une source d'énergie et que celle-ci se transforme en lumière pour faire redescendre le système dans son état fondamental. En photoluminescence la source est généralement un laser. Nous commençons d'abord par décrire les mécanismes impliqués dans une mesure de photoluminescence avant de décrire le dispositif expérimental infrarouge du GEMaC. Les développements instrumentaux réalisés durant la thèse seront présentés, qui permettront de disposer d'un banc de micro-photoluminescence adapté à la luminescence des cristaux de phosphore noir exfoliés.

### 4.1 Principe de la photoluminescence

#### *4.1.a Recombinaison bande à bande et exciton libre*

La Figure II-15 schématise le processus de photoluminescence. L'absorption du laser incident d'énergie supérieure au gap conduit à la formation d'une paire électron-trou. Celle-ci se thermalise par interactions avec les phonons du matériau avec une constante de temps de quelques picosecondes, considérée comme instantanée comparativement aux temps caractéristiques de luminescence. Electrons et trous s'accumulent ainsi en bord de bande interdite. Le semi-conducteur revient à l'équilibre en recombinant la paire électron-trou par émission d'un photon. Dans ce cas, l'énergie des photons émis  $E_{lum}$  correspond à l'énergie de bande interdite  $E_g$ . L'électron et le trou sont souvent liés par attraction Coulombienne pour former une quasi-particule, avec une énergie de liaison  $E_b > 0$ . L'énergie de luminescence a alors son maximum en  $E_{lum} = E_g - E_b$  pour un semi-conducteur à gap direct comme le phosphore noir.

Selon les conditions de température vis-à-vis de l'énergie de liaison de l'exciton, on peut observer l'exciton et/ou une recombinaison radiative d'un électron et d'un trou indépendants, dite bande à bande (BB). Pour exemple, dans l'InSb pour lequel l'énergie de liaison est très faible (0.4 meV), une luminescence bande à bande est observable à température cryogénique<sup>223</sup>. Pour des semi-conducteurs à plus haute énergie de liaison comme GaSb (2.8 meV) ou GaAs (4.2 meV), une recombinaison bande à bande est observée à température de l'azote liquide<sup>224</sup>.

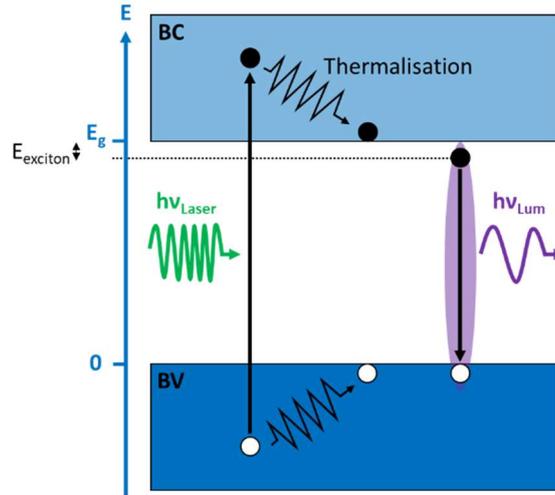


Figure II-15 - Schéma du processus d'excitation-relaxation des porteurs de charge libres en photoluminescence. La formation d'un exciton réduit l'énergie de luminescence.

L'électron et le trou peuvent se recombiner *via* d'autres chemins radiatifs. Le cristal étant rarement parfait, il y a toujours des impuretés. Ces défauts ne sont pas forcément isoélectroniques avec les atomes du cristal et un excès (défaut) d'électrons fera de lui un défaut donneur (accepteur). Ces impuretés jouent alors le rôle de pièges pour les excitons libres (notés X) qui vont perdre leur énergie cinétique pour venir se localiser sur ces atomes avec une énergie de localisation ( $E_L$ ) caractéristique de l'impureté. L'énergie de luminescence est alors :  $E_{lum} = E_g - E_b - E_L$ . On parle alors d'excitons liés (en anglais *Bound Excitons* - BE) qui peuvent être de plusieurs natures : excitons liés à un donneur ionisé ( $D^+X$ ) ou neutre ( $D^0X$ ), lié à un accepteur ionisé ( $A^-X$ ) ou neutre ( $A^0X$ ). Ces processus sont schématisés sur la Figure II-16, classés par énergie décroissante à partir du gap.

Les charges libres de la bande de conduction (électron) et de la bande de valence (trou) peuvent venir aussi se désexciter sur ces impuretés. La désexcitation d'un électron de la bande de conduction peut se faire par recombinaison radiative avec le trou d'un accepteur ( $eA^0$ ). Symétriquement, un trou de la bande de valence peut se recombiner radiativement avec un donneur ( $hD^0$ ). En présence simultanée de défauts accepteurs et donneurs, on observe généralement des recombinaisons radiatives issues de paires donneur-accepteur (DAP).

Enfin, il existe également une zoologie de quasi-particules plus complexes, déjà observées dans certains matériaux 2D comme les TMDCs. On peut notamment citer les biexcitons (XX), quasiparticule formée de deux excitons, les trions formés d'un exciton et d'un électron ( $X^-$ ) ou d'un exciton et d'un trou ( $X^+$ )<sup>225</sup>.

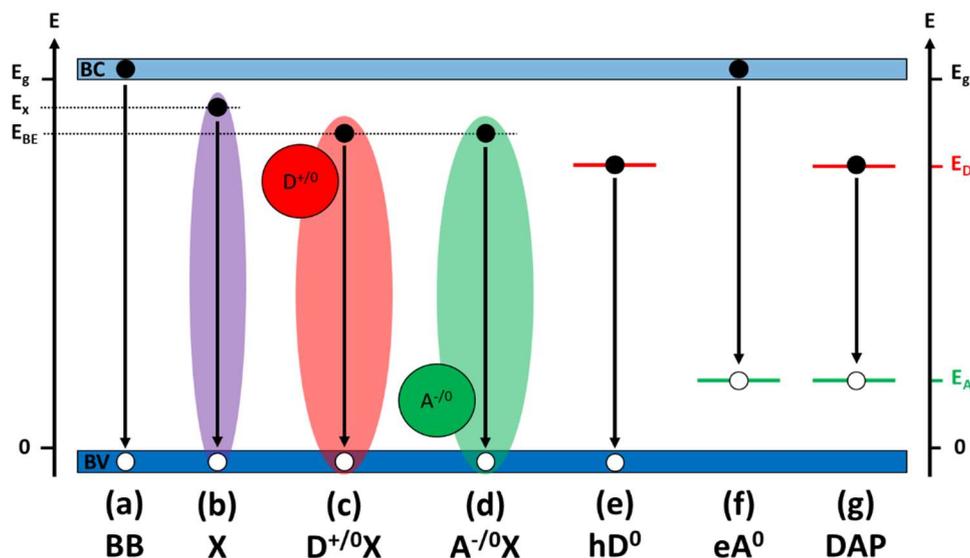


Figure II-16 - Illustration des chemins radiatifs possibles en photoluminescence : (a) Recombinaison Bande à Bande, (b) Exciton libre, Excitons liés (c) à un atome donneur (d) à un accepteur, (e) Trou libre et donneur neutre, (f) Electron libre et accepteur neutre et (g) Paire donneur-accepteur.

Notons pour conclure, que toutes les recombinaisons électron trou ne sont pas radiatives. Plusieurs processus peuvent permettre à l'électron de retomber en bande de valence sans émettre de photon. Dissipation en phonon, défauts structuraux ou bien recombinaison Auger permettent au système de dissiper l'énergie d'excitation en la transformant en chaleur. Leurs activations thermiques interviendront lors des études en température au chapitre V.

#### 4.2 Montage expérimental

Le montage existant au GEMaC au début de la thèse est un montage de photoluminescence permettant l'étude d'échantillons macroscopiques dans la gamme infrarouge (de 1000 à 0.4  $\mu\text{m}$  selon les détecteurs et séparatrices choisis). Il est présenté en Figure II-17.a. Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille pour atteindre un diamètre de spot d'environ 100  $\mu\text{m}$ , adapté à l'étude des cristaux massifs. Les lasers disponibles en début de thèse étaient un laser argon de faible puissance (514 nm, 10 mW max en sortie de laser) et un laser YAG (1064 nm, 500 mW max). Pour s'affranchir du rayonnement de corps noir, très présent dans le domaine infrarouge étudié, le faisceau est interrompu périodiquement à l'aide d'un hacheur mécanique (*chopper*) relié à une détection synchrone permettant l'élimination de tout signal qui n'est pas modulé par la fréquence du découpage.

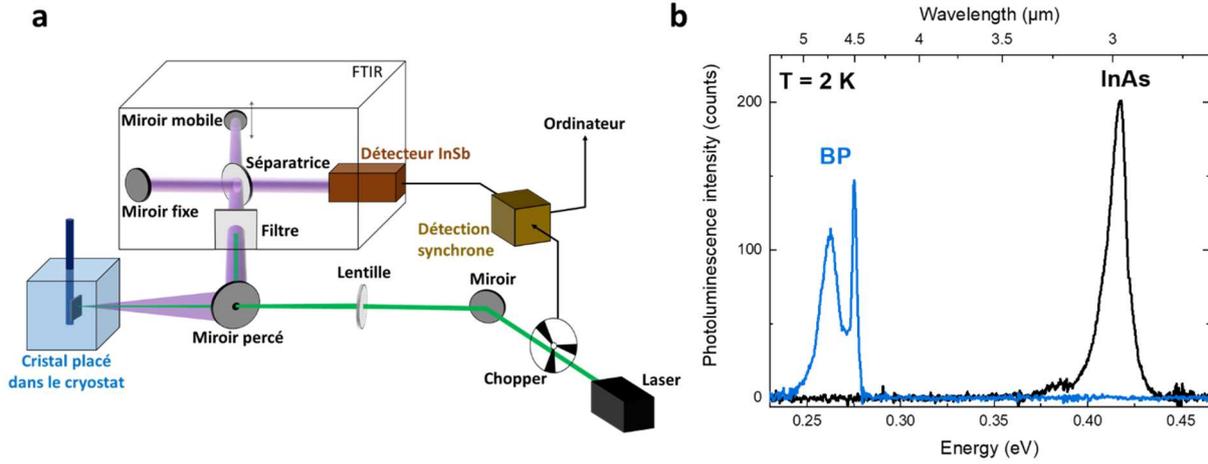


Figure II-17 – (a) Schéma du montage de PL infrarouge disponible en début de thèse au GEMaC. (b) Spectres PL d'un cristal de phosphore noir et d'un cristal d'InAs enregistrés à 2 K.

Avec ce montage, les échantillons peuvent être refroidis dans un cryostat Oxford à bain d'hélium liquide. En abaissant légèrement sa pression à l'aide d'une pompe à membrane, l'hélium peut devenir superfluide et atteindre la température de 2 K.

Pour éliminer les réflexions du laser du signal de luminescence, on fait passer ce dernier par un filtre passe-bas Ge (0.7 eV) avec le laser YAG ou Si (1.1 eV) avec le laser argon. Le signal de luminescence est ensuite amené dans un interféromètre à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier Transform InfraRed spectrometer*) où il est séparé en deux branches puis recombinaison dans un interféromètre de Michelson. La lame séparatrice utilisée est en  $\text{CaF}_2$  pour les mesures dont la luminescence se trouve sous  $2 \mu\text{m}$ , ou en quartz au-delà. Un détecteur en InSb refroidi à l'azote liquide est utilisé pour l'acquisition des interférogrammes.

Un des miroirs de l'interféromètre étant fixe et l'autre mobile, il existe une différence de trajet optique entre les deux branches à partir du moment où le miroir mobile s'écarte de sa position d'origine. Cela occasionne des interférences et l'intensité est alors fonction du nombre d'onde  $\sigma$  ( $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ;  $\lambda$  la longueur d'onde) et de la position  $x$  du miroir mobile :

$$I(x, \sigma) = I(\sigma) \cos(2\pi x \sigma) \quad (9)$$

On enregistre l'interférogramme en déplaçant le miroir et on recueille ainsi l'intensité  $I(x)$ . Elle s'obtient en intégrant (9) sur tous les nombres d'onde :

$$I(x) = \int_0^{\infty} I(\sigma) \cos(2\pi x \sigma) d\sigma \quad (10)$$

Pour obtenir le spectre de luminescence  $I(\sigma)$ , il suffit alors de calculer la Transformée de Fourier inverse de l'interférogramme (10) :

$$I(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \sigma) dx \quad (11)$$

Dans notre cas, le miroir est translaté de façon continue avec une vitesse de l'ordre de 0.1 cm/s et le FTIR acquiert un interférogramme en quelques secondes. Le moyennage de l'interférogramme sur plusieurs passages du miroir permet d'améliorer le rapport signal sur bruit des spectres de photoluminescence.

Ce montage a permis d'obtenir le premier spectre de photoluminescence d'un cristal de phosphore noir à 2 K et de le comparer à l'InAs, un autre semi-conducteur de référence dans l'infrarouge, comme montré Figure II-17.b. L'intensité intégrée de luminescence du phosphore noir est seulement 50% plus faible que le cristal épitaxié d'InAs. Ce dernier étant connu pour son fort rendement de luminescence dans l'optoélectronique infrarouge, cela indique que les cristaux massifs de phosphore noir sont de bonne qualité. L'étude de la photoluminescence du phosphore noir massif et exfolié sera développée au chapitre V.

### 4.3 Développement instrumental : micro-PL dédiée au BP exfolié

Pour l'étude des couches exfoliées, le montage de photoluminescence macroscopique s'est vite avéré insuffisant. Les cristaux exfoliés faisant au plus quelques dizaines de micromètres de côté, ils nécessitent une taille de spot laser plus fine, ainsi qu'un système de visualisation pour les repérer. Un banc de microphotoluminescence (micro-PL) a alors été développé durant les deux premières années de thèse pour répondre à ces besoins. Ce développement a été réalisé en deux étapes : le montage micro-PL puis l'acquisition d'un nouveau laser.

#### 4.3.a Développements expérimentaux

La première modification a consisté à remplacer la lentille par un objectif de microscope pour pouvoir focaliser le faisceau laser sur des objets micrométriques. Le choix s'est porté sur un objectif Cassegrain Thorlabs x25, NA = 0.4 pouvant fonctionner entre 0.4 et 20  $\mu\text{m}$ . Le diamètre de spot théorique accessible avec cet objectif, si la résolution est seulement limitée par la diffraction, est donné par la relation  $d = 1.22 \frac{\lambda}{NA}$ . En l'appliquant au laser argon (514 nm) et au laser YAG (1064 nm), on trouve respectivement un diamètre de spot de 1.6 et 3.2  $\mu\text{m}$ . Dans la pratique, les incertitudes d'alignement et la dégradation de la qualité du faisceau des lasers, utilisés à leur maximum de puissance, nous conduit à estimer plutôt un diamètre de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ .

L'installation d'un objectif implique un même trajet pour l'excitation et la collecte, ainsi que présenté sur la Figure II-18. On place alors une lame séparatrice en saphir avant l'objectif pour permettre à la moitié du laser de parvenir à l'objectif et à la moitié du signal de luminescence de continuer vers l'interféromètre.

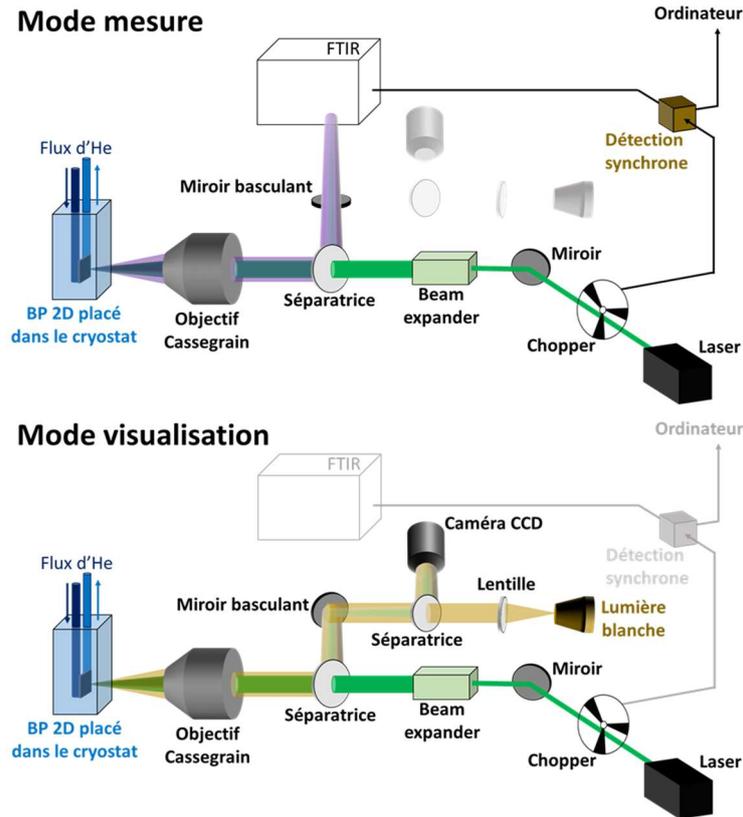


Figure II-18 - Schémas de fonctionnement en mode « mesure » et « visualisation » du montage de micro-photoluminescence développé au GEMaC.

Pour cibler les couches exfoliées au micromètre près, un cryostat mobile a été installé. Le cryostat est fixé sur un trépied amovible et peut se mouvoir dans le plan à l'aide de micromanipulateurs mécaniques. La fenêtre en quartz d'origine a été changée par une en saphir pour permettre la transmission dans le moyen infrarouge. De marque Oxford Instrument à flux d'hélium liquide, ce cryostat descend à 4 K lorsque l'échantillon est sous un bon vide de  $10^{-6}$  mbar.

Enfin, un système de visualisation a été mis en place pour permettre l'observation des objets mesurés. Une lumière blanche est envoyée sur l'axe optique à l'aide d'un miroir basculant pour venir éclairer l'échantillon par l'objectif de microscope. La lumière est collectée par ce même objectif avant de revenir vers une caméra CCD placée derrière une séparatrice en verre classique comme montré Figure II-18.

En fin de première année, le montage était opérationnel et a permis de mesurer les premiers spectres de luminescence de cristaux exfoliés de phosphore noir. Néanmoins, plusieurs limites observées sur ce montage nous ont conduits à apporter de nouvelles améliorations l'année suivante.

#### 4.3.b Acquisition et installation d'un nouveau laser

Un des problèmes du premier montage était sa faible sensibilité aux couches atomiques. Cela

était dû notamment à l'objectif Cassegrain dont la géométrie supprime le centre du faisceau et ne laisse passer que l'intensité sur les bords, à cause du miroir convexe en son centre (voir Figure II-19.a et Figure II-19.b). Pour pallier cela, on a placé un extenseur de faisceau ou « *beam expander* » x10 avant l'objectif pour élargir le faisceau sur un diamètre de 10 mm, de l'ordre du diamètre d'entrée de 20 mm de l'objectif. En étalant ainsi le faisceau, la perte d'excitation due à l'obstruction du miroir convexe n'est plus que de l'ordre de 30%.

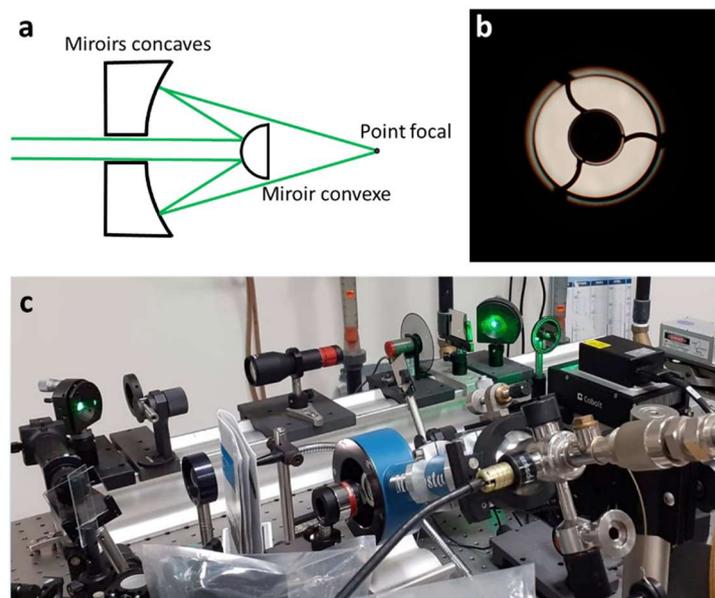


Figure II-19 - (a) Principe d'un objectif Cassegrain. (b) Vue de l'arrière de l'objectif montrant la partie obstruée due au miroir convexe et aux ailettes le soutenant. (Tiré du site Thorlabs.com). (c) Photo du montage réalisé.

La seconde limitation est le manque de puissance excitatrice. La multiplication des éléments optiques dans le montage de micro PL a eu pour conséquence de diminuer drastiquement la puissance reçue par l'échantillon. Par exemple, le laser argon passait de 10 mW en sortie à 0,09 mW sur l'échantillon. La puissance du laser YAG chutait de 600 mW en sortie à seulement 4.5 mW sur l'échantillon. On choisit alors de faire l'acquisition et d'installer un nouveau laser plus puissant et de longueur d'onde visible pour faciliter les alignements. Il s'agit d'un laser YAG doublé (Cobolt, 532 nm, 500 mW). Une fois installé, il a permis d'atteindre jusqu'à 30 mW sur l'échantillon, multipliant par 300 la puissance d'excitation dans le visible.

On notera également quelques améliorations comme l'achat d'un objectif Cassegrain 40x pour gagner en résolution spatiale et l'acquisition d'une caméra couleur facilitant le repérage des cristaux exfoliés de phosphore noir. C'est le montage complet qui est présenté en Figure II-18 et Figure II-19.c.

*4.3.c Validation sur le phosphore noir massif*

Pour valider le montage de micro-PL, nous avons répété l'expérience de photoluminescence sur les cristaux de phosphore noir et d'InAs présentés précédemment en Figure II-17.b. La validation a été obtenue à l'aide de l'ancien laser argon à 10 mW (0.09 mW sur échantillon) et du Cassegrain x25. La Figure II-20 montre en effet des spectres similaires pour le phosphore noir et l'InAs, même si les intensités ne sont pas directement comparables ici du fait de conditions d'acquisition différentes.

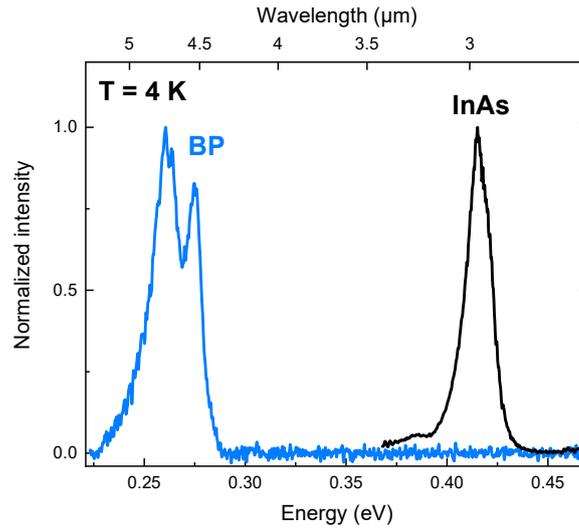


Figure II-20 – Spectres PL d'un cristal de phosphore noir et d'un cristal d'InAs réalisés à 4 K à l'aide du montage développé durant la thèse au GEMaC.

En conclusion, après avoir présenté le processus de photoluminescence, nous avons présenté le montage de PL infrarouge disponible à mon arrivée au GEMaC. Il nous permettra dans un premier temps d'étudier les propriétés de luminescence du cristal BP massif présentées au chapitre V. Un nouveau montage de micro photoluminescence a été développé durant cette thèse et permettra d'élargir l'étude en photoluminescence aux couches exfoliées de phosphore noir qui sera développée au chapitre V.

*Dans ce chapitre, nous avons introduit les différentes techniques de caractérisation et de spectroscopie utilisées durant la thèse. Un des paramètres clés dans l'analyse des matériaux 2D est la mesure de l'épaisseur. Notre étude montre, qu'en plus de l'AFM permettant une mesure à  $\pm 1 L$ , le contraste optique peut se révéler être un indicateur fiable et rapide, mais un peu moins précis ( $\pm 2 L$ ) de l'épaisseur. Ces techniques seront utilisées tout le long du manuscrit, servant de méthodes systématiques à la caractérisation des échantillons.*

*Nous avons également présenté les développements instrumentaux réalisés pour répondre aux exigences qu'impose le phosphore noir. Un système d'analyse de la polarisation en Raman a été installé pour mesurer une autre caractéristique structurale cruciale pour l'anisotropie du phosphore noir : son orientation cristalline. Cette technique sera mise à profit dans le chapitre IV pour orienter différents types d'échantillons. Enfin, les spectroscopies Raman et de photoluminescence permettent d'accéder aux propriétés vibrationnelles et électroniques du phosphore noir. En particulier, le développement d'un banc de micro-photoluminescence réalisé durant la thèse permettra d'étudier les propriétés de luminescence des couches atomiques de phosphore noir au chapitre V.*

# III Fabrication : Couches 2D et hétérostructures

*Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux liés à la fabrication des échantillons étudiés par la suite. Dans un premier temps, nous présenterons les méthodes d'exfoliation sous atmosphère contrôlée en boîte à gants pour la réalisation de couches fines de phosphore noir. Dans un second temps, nous nous consacrerons aux techniques que nous avons utilisées ou développées pour encapsuler le phosphore noir exfolié dans un matériau qui soit à la fois résistant à l'air pour prévenir sa dégradation, isolant électriquement et transparent pour permettre les études optiques du BP. Le matériau encapsulant étant susceptible de modifier l'environnement diélectrique du phosphore noir et par voie de conséquence ses propriétés, une question supplémentaire était de pouvoir tester l'impact de l'environnement diélectrique sur le BP. Dans cet objectif, nous présentons successivement deux types de techniques qui permettront de répondre à ces questionnements aux chapitres suivants: la passivation par l'alumine et la fabrication d'hétérostructures hBN/BP/hBN.*

## Sommaire

1. METHODES D'EXFOLIATION .....	61
1.1 L'importance du substrat $SiO_2/Si$ .....	61
1.1.a Contraste en microscopie optique.....	61
1.1.b Préparation des substrats.....	62
1.2 Manipulation du phosphore noir sous atmosphère inerte .....	63
1.2.a Boîte à gants et dessiccateurs.....	63
1.2.b Dessiccateurs sous atmosphère inerte.....	64
1.3 Exfoliation mécanique classique .....	66
1.3.a Préparation du polymère adhérent.....	66
1.3.b Méthode de clivage d'un cristal lamellaire massif.....	67
1.3.c Avantages et limites.....	69
1.4 Autres techniques .....	71
1.4.a Transfert assisté Au.....	71
1.4.b Amincissement par gravure plasma (ICP-RIE) .....	72
1.5 Conclusion.....	75
2. PASSIVATION DE LA SURFACE DU PHOSPHORE NOIR .....	75
2.1 Couche mince d'alumine .....	76
2.2 Mesure en spectroscopie de perte d'énergie des électrons .....	77
3. ASSEMBLAGE D'HETEROSTRUCTURES 2D .....	79
3.1 Les techniques d'assemblage .....	80
3.2 Montage expérimental.....	81

<i>3.3 Hétérostructures hBN/BP/hBN</i> .....	82
<i>3.4 Autres assemblages</i> .....	84

---

# 1. Méthodes d'exfoliation

Nous définirons ici la procédure de préparation du substrat et d'exfoliation mécanique classique sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Puis nous présenterons deux méthodes alternatives pour pallier certaines de ses limitations rencontrées. L'objectif est de préparer des échantillons de phosphore noir 2D adaptés aux études physiques menées en spectroscopie Raman et photoluminescence. Les enjeux sont :

- Atteindre les épaisseurs atomiques alors que le phosphore noir est un matériau difficile à exfolier.
- Obtenir des cristaux homogènes sur une dizaine de micromètres de large environ pour pouvoir les étudier isolément en micro-PL.

## 1.1 L'importance du substrat $\text{SiO}_2/\text{Si}$

### 1.1.a *Contraste en microscopie optique*

Dès la première étude sur le graphène par Geim et Novoselov<sup>69</sup>, les substrats composés d'une couche de silice sur silicium ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) se sont révélés appropriés pour étudier les couches atomiques de matériaux bidimensionnels. Les épaisseurs de silice utilisées de façon standard pour les matériaux 2D sont 90, 285 et 525 nm. Ces épaisseurs permettent de maximiser le contraste des monocouches lorsqu'on les observe dans le visible en microscopie optique<sup>226-228</sup>. Cet effet est dû aux interférences entre les différents rayons lumineux réfléchis aux interfaces, exacerbant l'intensité totale réfléchie pour certaines longueurs d'onde.

Le contraste d'une monocouche de phosphore noir sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  peut être calculé à l'aide d'un calcul de réflexions multiples internes. Le modèle mis en œuvre prend en compte les réflexions entre une monocouche de phosphore noir d'épaisseur 0.53 nm<sup>173</sup>, une couche de silice de 285 nm sur un substrat de silicium semi-infini. Les indices de réfraction utilisés pour chaque matériau sont détaillés en Annexe A. Le résultat présenté en Figure III-1.a permet de comprendre l'effet des interférences sur le contraste du matériau pour différentes épaisseurs d'oxyde aux longueurs d'onde visibles. On constate que certaines épaisseurs exacerbent le contraste de la monocouche. Dans le jaune-vert, domaine où la vision humaine est la plus performante, on note des contrastes exacerbés pour des valeurs d'épaisseur d'oxyde d'environ 100, 300 et 500 nm. Ces valeurs, proches de celles des substrats standard, justifient leur utilisation dans l'étude du phosphore noir.

Des substrats avec 285 nm d'épaisseur d'oxyde ont été choisis et utilisés durant l'intégralité de la thèse. Un abaque expérimental de la couleur des cristallites de phosphore noir en fonction de l'épaisseur d'oxyde est présenté en Figure III-1.b. Il est composé d'une juxtaposition des couleurs observées sur une vingtaine de cristaux de phosphore noir dont l'épaisseur a été déterminée par AFM dans une gamme de 15 à 120 nm. Cet abaque permet déjà de nous renseigner grossièrement sur l'épaisseur des échantillons et de faciliter ainsi leur repérage et leur sélection pour les études spectroscopiques.

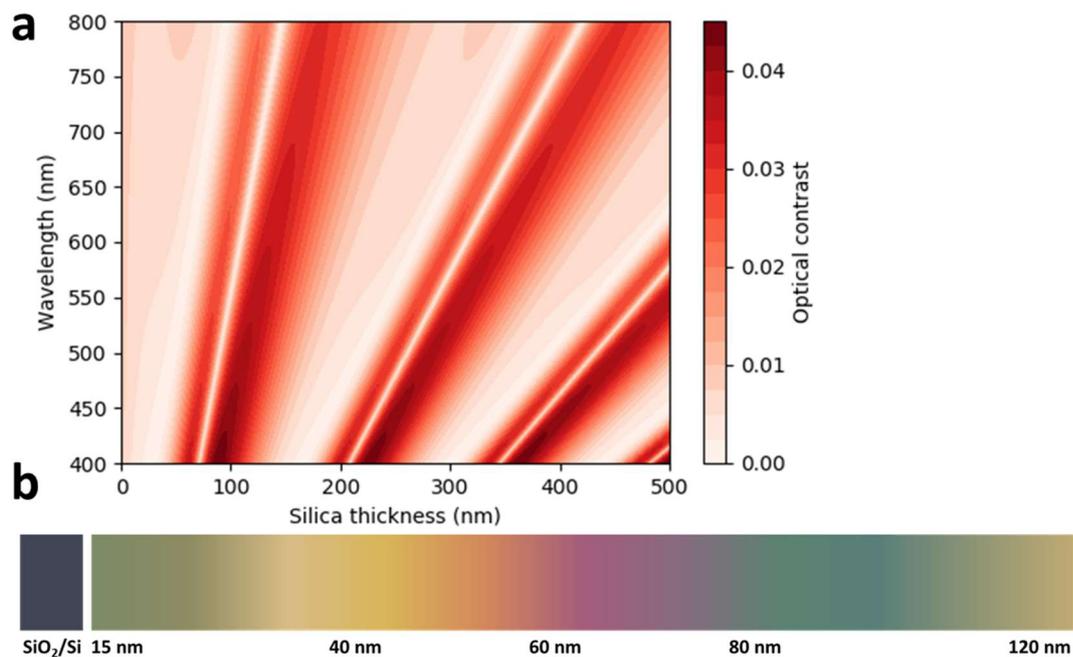


Figure III-1 - (a) Simulation du contraste d'une monocouche de phosphore noir déposée sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si d'épaisseur d'oxyde variable. (b) Couleurs expérimentales observées pour des cristallites de phosphore noir sur substrat SiO<sub>2</sub> (285 nm)/Si en fonction de leur épaisseur - microscope Zeiss au LEM (objectif 20x). La couleur du substrat seul est présentée à gauche.

### 1.1.b Préparation des substrats

Les substrats recevant les cristaux exfoliés sont obtenus par clivage de morceaux d'environ 1x1 cm<sup>2</sup> à partir de galettes SiO<sub>2</sub>/Si de 6 pouces (Ultrapak WaferShield) à l'aide d'une pointe diamant. Les substrats sont ensuite traités chimiquement à l'aide d'un porte échantillon en Téflon fait maison (Figure III-2.a) servant à éviter qu'ils ne s'entrechoquent et que des micro rayures ne viennent abîmer le couche d'oxyde Les étapes sont les suivantes :

- Acétone sous ultrasons pendant 15 min.
- Isopropanol (IPA) pendant 15 min dans le bain d'ultrasons.
- Séchage à l'azote.

Le rinçage à l'IPA permet notamment un séchage rapide de la surface sans laisser de trace. La Figure III-2 montre la surface observée en AFM d'un substrat avec (Figure III-2.b) et sans (Figure III-2.c) procédure de nettoyage. On constate l'efficacité de cette préparation, qui s'avère indispensable pour le transfert des cristaux exfoliés sur une surface plane.

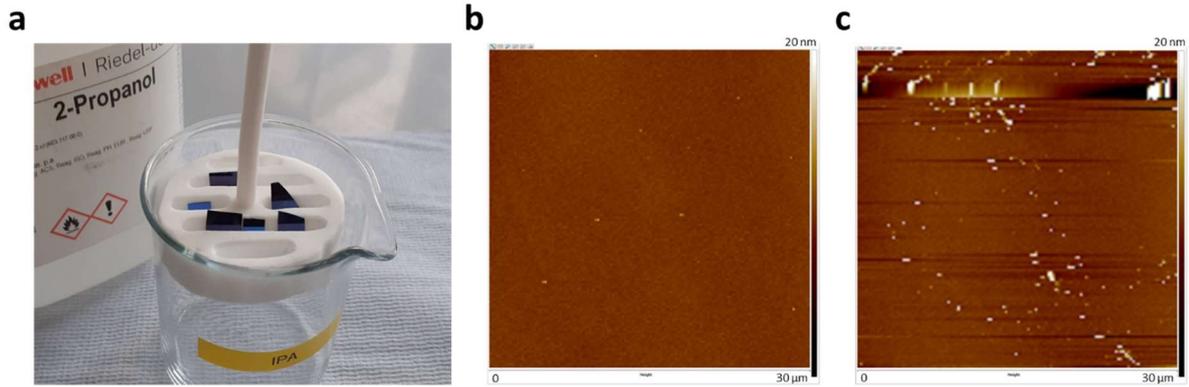


Figure III-2 - (a) Substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  placé sur un porte échantillon fait maison. Images AFM ( $30 \times 30 \mu\text{m}$ , échelle verticale = 20 nm) d'un substrat (b) avec et (c) sans procédure de nettoyage.

En résumé, les substrats commerciaux de silicium recouverts de 285 nm de silice, une fois nettoyés, peuvent être utilisés pour le repérage et l'observation de couches exfoliées de phosphore noir en microscopie optique grâce à leur contraste optique, qui nous renseigne sur leur épaisseur.

### 1.2 Manipulation du phosphore noir sous atmosphère inerte

Cette partie est consacrée aux méthodes utilisées et développées durant la thèse pour manipuler le phosphore noir sous atmosphère inerte, de façon à préserver au mieux son intégrité structurale. On présentera ici les moyens de fabriquer, caractériser, transporter et stocker les échantillons sans que ceux-ci ne soient exposés à l'air.

#### 1.2.a Boîte à gants et dessiccateurs

Le centre névralgique du dispositif expérimental est la boîte à gants (Jacomex, GP Concept, T4 –  $2 \times 0.9 \times 0.8 \text{ m}^3$ ) installée au LEM et présentée Figure III-3.a, laquelle fonctionne sous argon en circuit ouvert. L'approvisionnement du gaz se fait par bouteille B50 (5N) et celui-ci est évacué dans la pièce par la surpression imposée (1.1 atm) et par les quelques fuites inévitables de la chambre. Les niveaux d'oxygène et de vapeur d'eau sont contrôlés par un filtre à charbon actif et limités à respectivement 1 ppm et 0.5 ppm. Le filtre à charbon actif est régénéré annuellement par un flux d'argon hydrogéné et un chauffage à  $300^\circ\text{C}$ .

La boîte à gants est équipée d'un microscope optique (Microscope Zeiss – chapitre II, p36) ainsi que d'un AFM (présenté chapitre II, p34). Ainsi instrumentée, elle permet de réaliser l'exfoliation de cristaux par voie mécanique, le repérage, la sélection et la caractérisation des échantillons en atmosphère contrôlée. Le microscope Zeiss a été remplacé à mi-thèse par la machine dédiée à l'assemblage d'hétérostructures équipée d'une binoculaire (voir Figure III-14). Un stockage pérenne des échantillons est réalisé dans une armoire en plexiglas située au fond de la chambre.



Figure III-3 - (a) Boîte à gants installée avant ma thèse au LEM. (b) Système de mise sous atmosphère azote, installé durant la thèse au GEMaC.

Pour la passivation des échantillons à Thalès et leur caractérisation au GEMaC, il est nécessaire de pouvoir transporter les échantillons sans que ceux-ci ne soient au contact de l'air. Les échantillons sont placés dans des mini-dessiccateurs (Vacu storr fournis par Agar Scientific) qui sont fermés en boîte à gants. La légère surpression dans le dessiccateur impose aux fuites d'être orientées vers l'extérieur, ce qui permet d'éviter les entrées d'oxygène. Les dessiccateurs sont enveloppés dans une feuille d'aluminium pour éviter l'exposition des échantillons à la lumière. Enfin les dessiccateurs sont rouverts en boîte à gants pour la passivation à Thalès. Pour les caractérisations au GEMaC, les échantillons sont rapidement mis sous flux de gaz neutre (PL, Raman) ou sous vide (microPL, MEB).

#### 1.2.b Dessiccateurs sous atmosphère inerte

Le GEMaC n'étant pas équipé de boîte à gants, nous avons développé un système de purge permettant de stocker les échantillons à moyen terme sous gaz inerte. Ce système a été conçu et monté avec Rémi GILLET. Il est présenté Figure III-3.b. Le dessiccateur est branché à une ligne d'azote du réseau de gaz du laboratoire et à une pompe primaire, la bascule entre les deux se faisant à l'aide d'une vanne quart de tour. Une vanne anti-retour ainsi qu'un manomètre ont été installés entre la ligne d'azote et le dessiccateur. La procédure est la suivante : on met le dessiccateur sous vide ( $< 100$  mbar) puis on le remplit avec de l'azote en fermant la vanne quart de tour. Ces étapes sont reproduites trois fois avant d'effectuer un dernier remplissage avec une légère surpression d'azote (1.1 bar) pour seulement permettre des fuites vers l'extérieur.

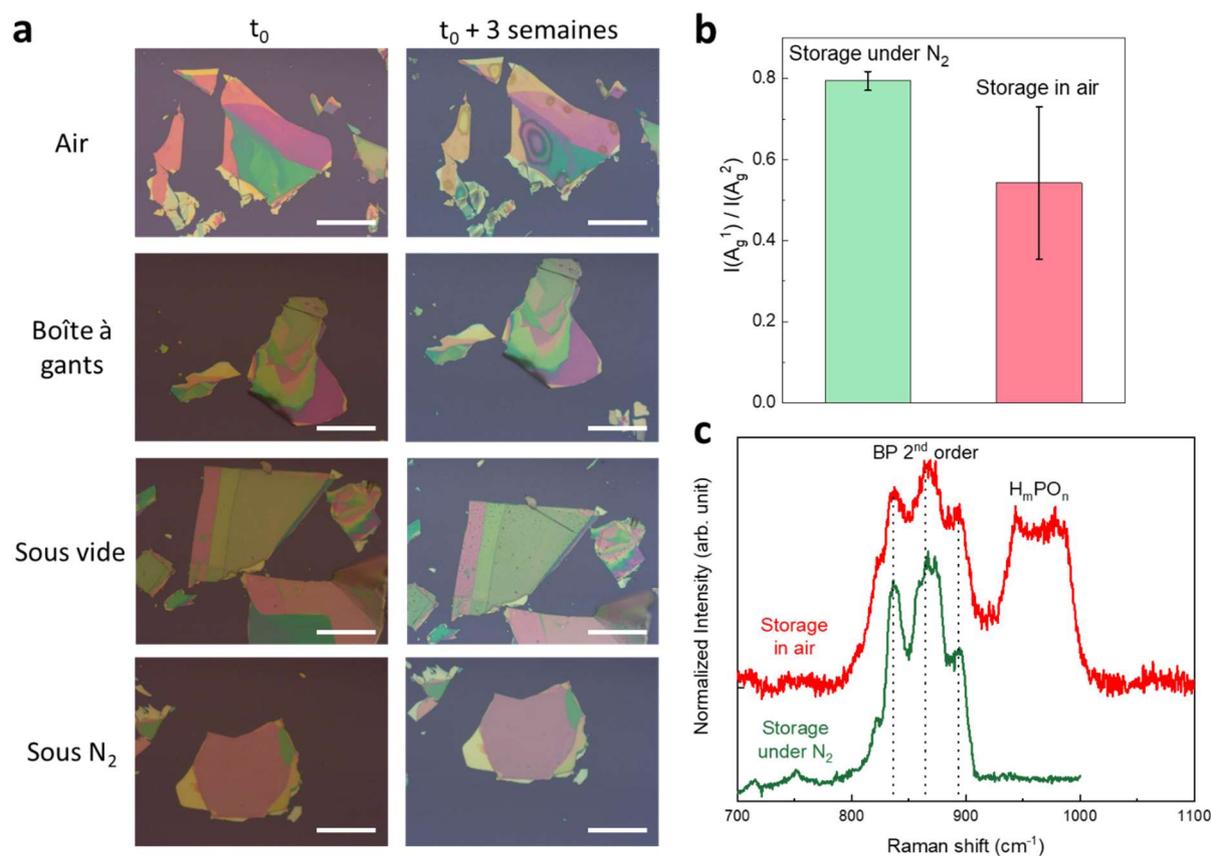


Figure III-4 - (a) Comparaison d'images optiques d'échantillons juste après exfoliation ( $t_0$ ) et après 3 semaines de stockage à l'air libre, en boîte à gants, dans un dessiccateur sous vide ou dans un dessiccateur sous azote. Echelle = 100  $\mu m$ . (b) Rapport  $I(A_g^1)/I(A_g^2)$  moyen et écart-type pour 5 cristallites de phosphore noir stockées en dessiccateur sous azote (vert) et à l'air libre (rouge). (c) Comparaison de spectres Raman entre 700 et 1100  $cm^{-1}$  pour un échantillon stocké 3 semaines en dessiccateur sous azote (vert) et à l'air libre (rouge, décalé vers le haut pour plus de clarté).

Des tests ont été réalisés pour valider le système de stockage en dessiccateur sous atmosphère inerte. Quatre échantillons comportant des cristaux de BP non passivés ont été stockés dans des conditions différentes pendant trois semaines et sont comparés en Figure III-4.a. On note tout d'abord que le phosphore noir laissé à l'air présente des grosses gouttes de phosphore hydroxylé ( $H_mPO_n$ ) irisées à sa surface. L'échantillon stocké sous vide montre également un stade précoce de dégradation<sup>85</sup> avec de petites gouttes noires. A la différence des deux premiers échantillons, ceux stockés en boîte à gants ou en dessiccateur sous azote semblent encore intacts.

Ces échantillons-test ont été analysés aussi en spectroscopie Raman, notamment les échantillons laissés à l'air et ceux stockés dans le dessiccateur sous azote. La Figure III-4.b montre que le rapport des modes  $A_g$  chute dans le cas du stockage à l'air ce qui indique une dégradation de la surface (voir chapitre I, p20 et chapitre II, p44). Le spectre associé montre en Figure III-4.c l'émergence d'une bande entre 900  $cm^{-1}$  et 1000  $cm^{-1}$  correspondant aux vibrations des liaisons de phosphore hydroxylé, noté  $H_mPO_n$  (acide phosphorique  $H_3PO_4$  mais aussi  $H_3PO_3$  et  $P(OH)_3$ )<sup>194</sup>.

Cela indique que les échantillons stockés à l'air ont été fortement dégradés. Au contraire, avec le stockage dans le dessiccateur sous  $N_2$ , les échantillons conservent un rapport des modes  $A_g$  proche de la référence pour le cristal massif ( $\sim 1$ ) et leurs spectres Raman ne présentent pas de bandes caractéristiques de l'oxydation du phosphore noir.

Ces expériences montrent que le phosphore noir stocké dans le dessiccateur purgé à l'azote grâce à notre montage, ne s'est pas significativement oxydé. Il a permis un stockage des échantillons de phosphore noir sans dégradation notable après plusieurs semaines.

#### 1.3 Exfoliation mécanique classique

Nous présentons ici la méthode d'exfoliation mécanique classique utilisée pour les matériaux bidimensionnels. L'idée est de rompre les liaisons faibles de Van der Waals entre les couches atomiques à l'aide d'un matériau adhérent. Après avoir expliqué brièvement comment est préparé le matériau adhérent, nous présenterons les opérations d'exfoliation et de transfert sur les substrats  $SiO_2/Si$  que nous avons mises en œuvre et dont nous discuterons les avantages et inconvénients.

##### 1.3.a Préparation du polymère adhérent

Historiquement réalisée avec du scotch, l'exfoliation mécanique s'est progressivement diversifiée avec l'utilisation d'autres matériaux adhérents, en particulier le polydiméthylsiloxane (PDMS)<sup>85,229</sup>. Ce polymère permet de laisser moins de résidus adhésifs qu'un simple scotch lors de la phase de transfert sur le substrat  $SiO_2/Si$ <sup>230,231</sup>. Nous l'avons utilisé pour l'exfoliation du phosphore noir et le transfert.



Figure III-5 - Boîte de pétri contenant du PDMS. Il est découpé en morceaux de taille adaptée pour réaliser des transferts sur substrat.

Le PDMS est un polymère viscoélastique de la famille des silicones. Selon son degré de polymérisation ( $\sim$  longueur de la chaîne polymérique), le PDMS peut posséder des propriétés de

liquide visqueux (bonne adhérence et possibilité de mise en forme) ou de solide élastique semblable au caoutchouc (moins adhérent mais préhensible). Pour réaliser nos tampons de PDMS, nous partons d'un mélange 10 : 1 entre la base liquide de l'élastomère et l'agent réticulant (*curing agent* Slygard 184 de Dow Corning). La recette fournie par Étienne GAUFRÈS a été appliquée et optimisée pour obtenir un polymère qui soit à la fois rigide et assez adhérent pour être approprié à l'exfoliation du phosphore noir :

- Mélanger la base liquide et l'agent réticulant dans une fiole jetable à l'aide d'une barre en téflon pendant 5 à 10 min. Les réactifs homogénéisés, on obtient un mélange avec des bulles d'air incorporées pendant l'agitation mécanique.
- Placer la fiole dans un dessiccateur relié à une pompe primaire et actionner le vide jusqu'à ce que les bulles grossissent suffisamment pour arriver au bord de la fiole. Le mélange est remis à pression atmosphérique rapidement pour faire éclater les bulles. Ces deux dernières actions sont reprises quatre à cinq fois pour uniformiser le liquide.
- Couler quelques millilitres de liquide dans des boîtes de pétri à l'aide d'une seringue jetable en prenant soin de ne pas créer de nouveau de bulles d'air.
- Recuit à 70°C pendant une heure. On obtient alors un polymère solide et adhérent comme montré Figure III-5.
- Après refroidissement, le PDMS est placé quelques heures dans le sas d'entrée de la boîte à gants sous vide pour lui permettre de dégazer l'oxygène.

Cette recette nous permet d'obtenir une surface de PDMS plane et exempte de résidus. Celle-ci est ensuite coupée en morceaux pour réaliser des tampons adaptés à l'exfoliation ou au transfert sur substrat.

### *1.3.b Méthode de clivage d'un cristal lamellaire massif*

L'exfoliation consiste à cliver un cristal lamellaire et pour en extraire des lamelles plus ou moins épaisses. Ces couches sont ensuite transférées sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. Il est compliqué d'être reproductible entre deux expériences d'exfoliation du fait du nombre important de paramètres en jeu et de leur grande sensibilité à l'opérateur. L'intégralité des étapes est réalisée en boîte à gants pour éviter la dégradation des couches atomiques, particulièrement réactives à l'air.

On présente dans ce qui suit les deux protocoles expérimentaux mis en œuvre pendant la thèse, ainsi qu'une tentative d'analyse de leurs performances comparées.

#### **Protocole « Paillettes »**

Les étapes de cette première méthode sont résumées Figure III-6.a. Tout d'abord, des paillettes submillimétriques sont prélevées sur le cristal massif à l'aide d'un scalpel (a-1). Une dizaine de paillettes est déposée sur un premier tampon de PDMS. Un second tampon de polymère est déposé sur le dessus, pressé contre le premier tampon et retiré rapidement (a-2). Cette opération est répétée une dizaine de fois. Le tampon du dessus est légèrement tourné ou translaté à chaque itération pour réduire la possibilité de superposer deux cristallites. Une dernière exfoliation est

ensuite réalisée avec un tampon de PDMS fin en prenant garde de ne pas arracher le polymère lors du dernier arrachage.

Pour le transfert sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , le PDMS est délicatement mis en contact avec le substrat (l'avancée du front de contact peut être suivi à l'œil nu). Pour cette étape, des tampons de PDMS dédiés sont réalisés : plus le tampon de PDMS est fin, meilleur est le contact avec le substrat, ce qui améliore le transfert. Une légère pression est ensuite appliquée sur l'ensemble (avec le bout du doigt par exemple) avant de retirer délicatement le PDMS du substrat. Un compromis empirique est nécessaire pour le transfert : si aucune pression n'est appliquée, on n'observe que peu de cristaux 2D ; si une trop grande pression est appliquée, beaucoup de matériaux 2D sont déposés mais avec des résidus de polymère.

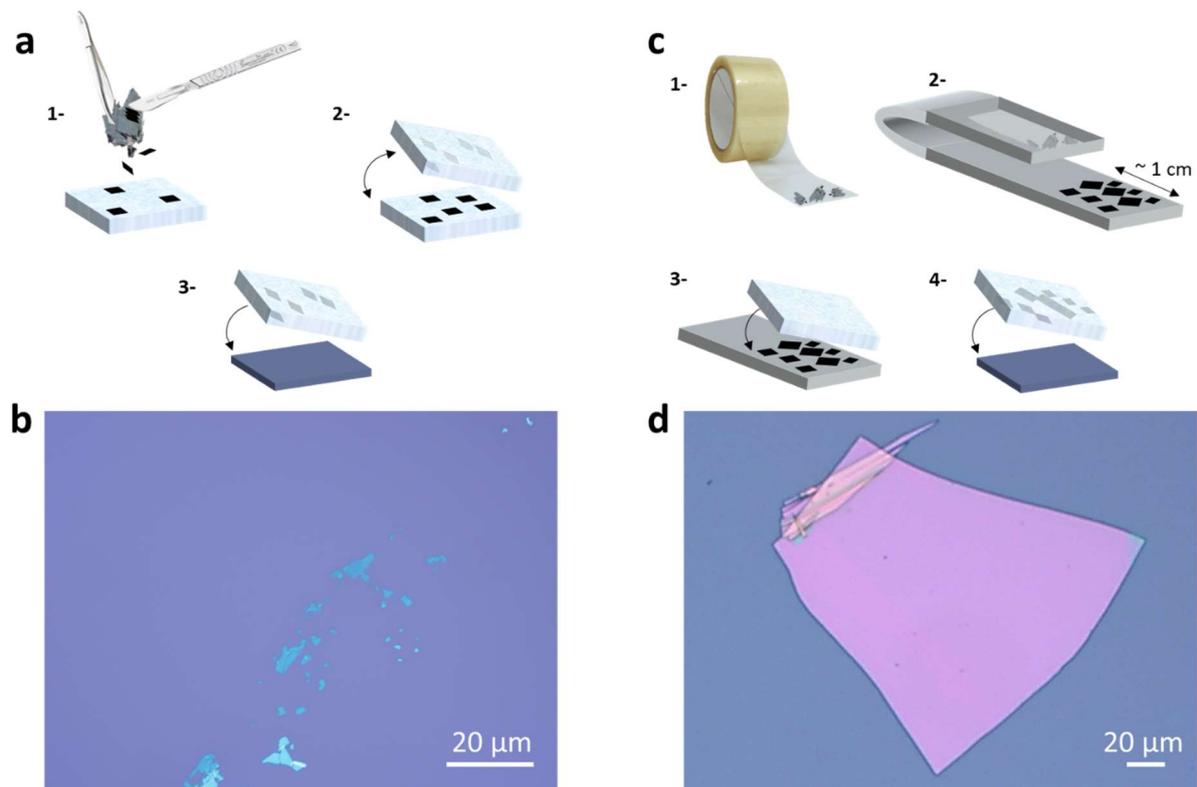


Figure III-6 - Schéma de l'exfoliation et du transfert sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ; (a) avec la méthode « Paillettes & PDMS » : 1- égrainage du cristal en paillettes clivées au scalpel sur le PDMS. 2- exfoliations répétées entre deux tampons de PDMS. 3- transfert sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ; (c) avec la méthode « Scotch & PDMS » : 1- dépôt de cristaux millimétriques sur le scotch. 2- exfoliations répétées avec le scotch pour réaliser un carré d'environ 1 cm de côté. 3- dernière exfoliation au PDMS. 4- dépôt sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec le tampon de PDMS. (b) et (d) Images optiques d'une exfoliation typique des deux méthodes présentées en dessous des schémas associés.

#### Protocole « Scotch »

La deuxième méthode est résumée Figure III-6.c et commence au contraire par une exfoliation au ruban adhésif à partir de cristaux relativement larges (~ 1 mm de côté). Ces cristaux de phosphore noir sont disposés en ligne sur un scotch (c-1) et on les exfolie plusieurs fois toujours

au scotch pour obtenir du phosphore noir réparti sur environ  $1 \text{ cm}^2$  (c-2). Une dernière exfoliation est réalisée entre un PDMS fin et le scotch sur lequel sont collées les cristallites exfoliées (c-3). Cette étape permet d'éviter d'avoir à utiliser le scotch pour déposer sur le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La colle du scotch a en effet tendance à laisser bien plus de résidus sur le substrat que le PDMS. Ces traces de résidus sont problématiques car elles se présentent sous les mêmes teintes que le phosphore noir fin ce qui complique leur repérage au microscope optique. La dernière exfoliation au PDMS permet de s'affranchir de ces problèmes. Le transfert sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est ensuite réalisé avec du PDMS fin comme pour la première méthode.

Une analyse statistique a été menée par microscopie optique sur quelques centaines de cristaux exfoliés sur 3 substrats d' $1 \text{ cm}^2$  pour tenter de comparer quantitativement les deux protocoles, tels qu'illustré sur les Figure III-6.b et Figure III-6.d. La méthode « Paillettes » donne une plus grande densité de cristallites ( $36 /\text{mm}^2$ ) que la méthode « Scotch » ( $22 /\text{mm}^2$ ). Cependant la méthode « Scotch » fournit des cristaux plus larges ( $23 \mu\text{m}$  en moyenne pour les cristaux  $< 10 \text{ nm}$  avec un écart-type de  $20 \mu\text{m}$ ) que la méthode « Paillettes » (moyenne  $14 \mu\text{m}$  ; écart-type  $20 \mu\text{m}$ ), et d'une densité moindre. Lorsqu'ils sont exfoliés avec la méthode « Scotch », l'épaisseur des cristallites est plus homogène, avec moins de marches de clivage en surface comme on le voit sur la Figure III-6.d. De ce fait, cette méthode a été privilégiée pour fabriquer les hétérostructures et les couches atomiques destinées aux études de photoluminescence.

### *1.3.c Avantages et limites*

L'exfoliation mécanique classique permet d'obtenir du phosphore noir 2D de façon simple et rapide. La préparation du PDMS et des substrats prend une demi-journée environ et on peut exfolier et repérer grossièrement les couches minces déposées au rythme d'un substrat par heure. La maîtrise des protocoles présentés a permis d'orienter les résultats obtenus vers les couches les plus fines - au niveau atomique – à la fin de la thèse (Figure III-7.a). Alors que pendant la première année, 50% des échantillons avaient une épaisseur comprise entre 50 et 250 nm, lors de la dernière année, ils se situaient entre 4 et 9 nm. C'est seulement en fin de thèse, que j'ai pu obtenir des échantillons de mono-bi-tricouche de phosphore noir.

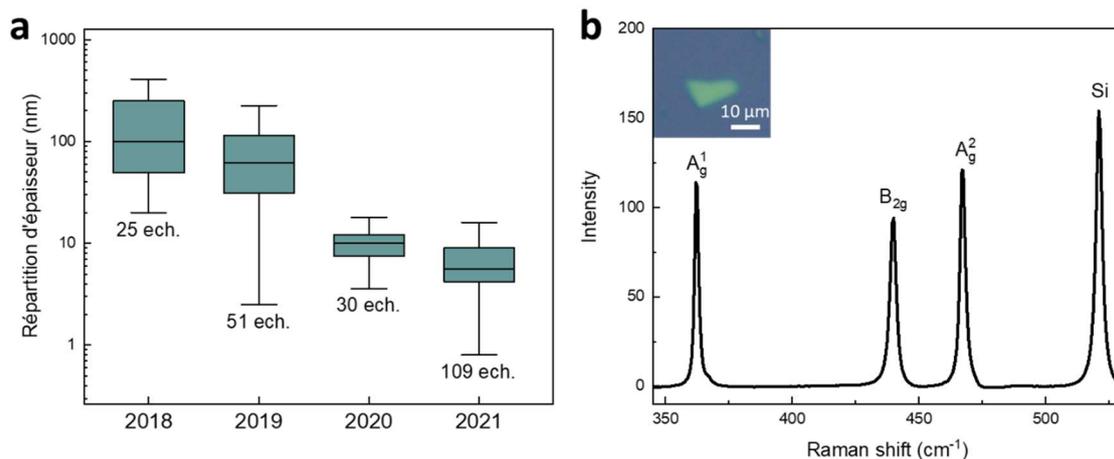


Figure III-7 - (a) Répartition de l'épaisseur AFM d'échantillons de phosphore noir exfoliés en fonction de l'année de fabrication. La boîte représente 50% des échantillons et les barres en dehors les maxima et minima de l'année. La bande au centre représente la médiane. (b) Spectre Raman d'un cristal de phosphore noir 7 nm (image optique en encart). Excitation laser 514 nm (1 mW).

La Figure III-7.b montre un spectre Raman d'un échantillon de 7 nm de phosphore noir passivé. Le spectre présente les trois modes visibles sur le cristal ainsi que le mode T<sub>2g</sub> du substrat de silicium. On constate tout d'abord que le rapport A<sub>g</sub><sup>1</sup>/A<sub>g</sub><sup>2</sup> est proche de 1 ce qui atteste que la surface du cristal n'a pas été oxydée. Les largeurs à mi-hauteur des modes sont 1.7, 2.9 et 2.4 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub><sup>1</sup>, B<sub>2g</sub>, A<sub>g</sub><sup>2</sup>). Ces valeurs sont proches de celles d'un cristal massif : 1.8, 2.8, 2.0 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub><sup>1</sup>, B<sub>2g</sub>, A<sub>g</sub><sup>2</sup> – voir chapitre II, p44). Ceci montre que les échantillons exfoliés restent de qualité structurale proche du cristal massif utilisé au départ.

Le procédé d'exfoliation mécanique classique souffre néanmoins de certaines limitations comme une reproductibilité limitée et la difficulté d'atteindre la monocouche atomique. Globalement, le phosphore noir est plus difficile à exfolier comparativement aux autres matériaux 2D<sup>232</sup>. Il possède en effet une constante de force inter-couche 5 fois plus élevée que le MoS<sub>2</sub> et 10 fois plus que le graphène<sup>208</sup>. Dans le plan atomique, le module d'Young suivant la direction armchair est respectivement 8 et 23 fois plus faible que pour le MoS<sub>2</sub> et le graphène<sup>106,108</sup>. Ces deux propriétés combinées expliquent la difficulté à obtenir des échantillons fins et de grande taille.

En conclusion, on a présenté deux protocoles d'exfoliation mécaniques utilisant le polymère PDMS, soit seul à la fois pour l'exfoliation proprement dite et le transfert sur substrat de silice, soit en combinaison avec du scotch pour l'exfoliation. Globalement, ils ont permis de fabriquer des cristallites pour les études spectroscopiques des chapitres IV et V sur une gamme d'épaisseur allant de la monocouche atomique à plusieurs centaines de nanomètres. D'après les analyses en spectroscopie Raman, les cristallites obtenues sont d'une qualité structurale comparable à celle du cristal massif source. Avec cette technique, la probabilité d'obtenir des cristaux larges et d'épaisseur atomique reste néanmoins particulièrement faible pour le phosphore noir. Des alternatives sont présentées dans la section suivante.

### 1.4 Autres techniques

Dans le but d'obtenir des cristaux larges et atomiquement fins, de nouvelles méthodes de fabrication ont été testées au cours de cette thèse. On présente ici quelques résultats préliminaires obtenus en transfert assisté à l'or ainsi qu'avec la gravure plasma.

#### 1.4.a Transfert assisté Au

Présentée en 2015 par Huang *et al.*<sup>233</sup> pour le graphène, la méthode utilise une couche d'or de quelques nanomètres déposée sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si. La couche métallique a pour effet d'homogénéiser et de renforcer l'adhérence avec les matériaux 2D, ce qui conduit à une augmentation du nombre et de la taille des cristallites déposés. Récemment, ce mode opératoire a permis l'exfoliation de larges monocouches d'autres matériaux 2D<sup>234</sup> dont le phosphore noir<sup>235</sup>.

Cette méthode a été testée dans ce travail. La couche d'or a été déposée sur nos substrats SiO<sub>2</sub>/Si (Figure III-8.a) par pulvérisation cathodique à l'Unité Mixte Thalès/CNRS avec Florian GODEL et Victor ZATKO sur un bâti PLASSYS-MP900S. Une couche de 2 nm de cobalt est déposée pour l'accroche suivie d'une couche de 2 nm d'or. Les films 2D de phosphore noir précédemment exfoliés sur PDMS sont transférés sur ce substrat.

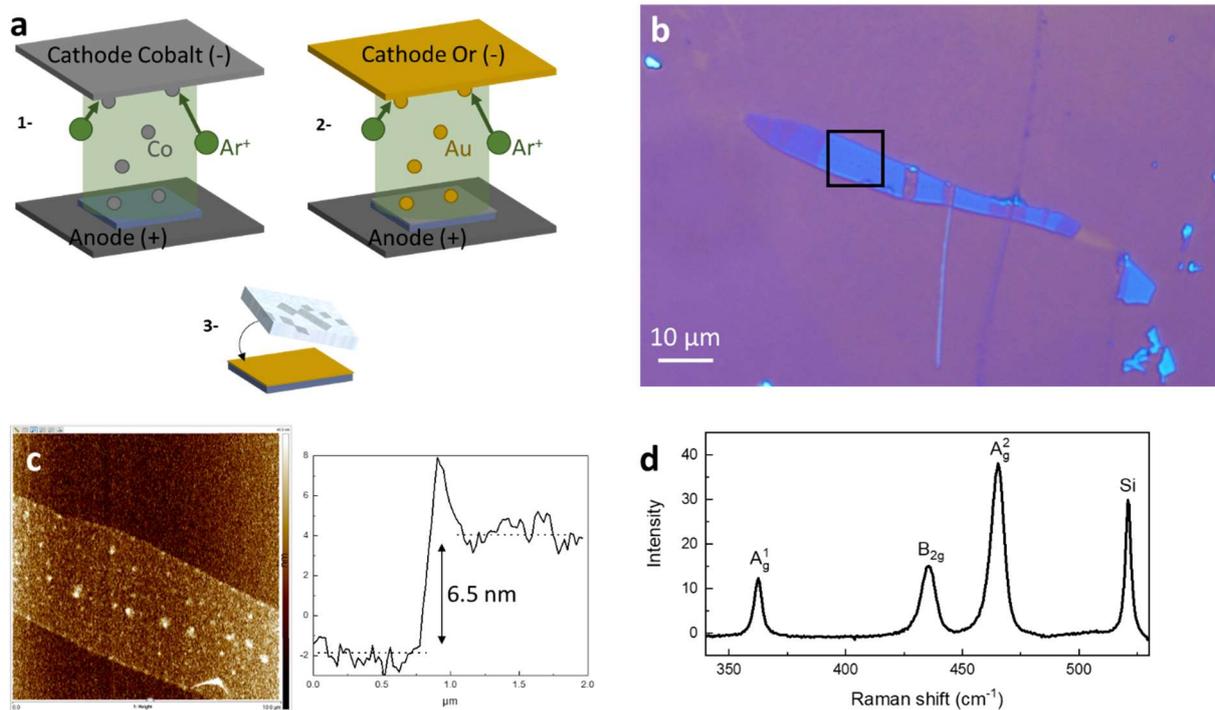


Figure III-8 - (a) Schéma des étapes du transfert assisté or : 1- Dépôt de la couche d'accroche de 2 nm de Co sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si. 2- Dépôt de la couche de 2 nm d'Or. 3- Transfert des cristallites de phosphore noir exfoliées au PDMS sur le substrat Au/Co/SiO<sub>2</sub>/Si. (b) Image optique d'un film 2D de phosphore noir exfolié avec l'or. (c) Image et profil AFM du cristal sur le rectangle de la figure (b). (d) Spectre Raman du film 2D. Laser 514 nm, 1 mW.

L'observation au microscope optique montre effectivement une plus grande densité de cristallites de grande surface et fins. Une des plus remarquables est présentée sur la Figure III-8.b et Figure III-8.c qui affiche presque 100  $\mu\text{m}$  de long et de moins de 6.5 nm d'épaisseur. On confirme donc l'amélioration apportée par l'assistance de l'or par rapport à l'exfoliation classique (un cristal de 7 nm d'épaisseur est au mieux de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  de long, voir Figure III-6.b et Figure III-7.b).

La Figure III-8.d montre le spectre Raman de ce même échantillon. On note que les largeurs à mi-hauteur des différents pics ont augmenté passant de 1.7, 2.9 et 2.4  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_g^2$ ) pour l'exfoliation classique à 4.0, 7.3 et 6.7  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour l'exfoliation assistée à l'or. Cet effet pourrait être dû à une fluctuation de contrainte induisant une inhomogénéité de la fréquence des phonons<sup>236-239</sup>. On remarque également un décalage des fréquences vers les basses énergies qui pourrait indiquer une légère déformation en tension du phosphore noir au contact de l'or comme cela a été observé pour le graphène<sup>240</sup>. Ces effets pourraient également être causés par des transferts de charge entre le phosphore noir et la couche d'or<sup>241</sup>.

En conclusion, l'exfoliation à l'or permet d'obtenir des échantillons plus grands et plus fins à l'aide d'un mode opératoire similaire à l'exfoliation classique en utilisant un substrat Au/Co/SiO<sub>2</sub>/Si un peu plus élaboré. Elle est donc relativement simple à mettre en œuvre. Néanmoins, l'étude en Raman de ces cristallites exfoliées semble indiquer une moins bonne qualité structurale. L'utilisation de cette technique n'a pas été poursuivie dans cette thèse. En effet pour les études en photoluminescence, les paire électrons trous photo-induits injectées dans le cristal sont efficacement drainées par la couche d'or, rendant la luminescence des cristaux obtenus indétectable.

#### *1.4.b Amincissement par gravure plasma (ICP-RIE)*

Nous avons également testé la technique de gravure par plasma présentée au chapitre I, p21. Celle-ci a été réalisée avec des plasmas d'oxygène par ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching*) sur un bâti STS au Département DPhy de l'ONERA.

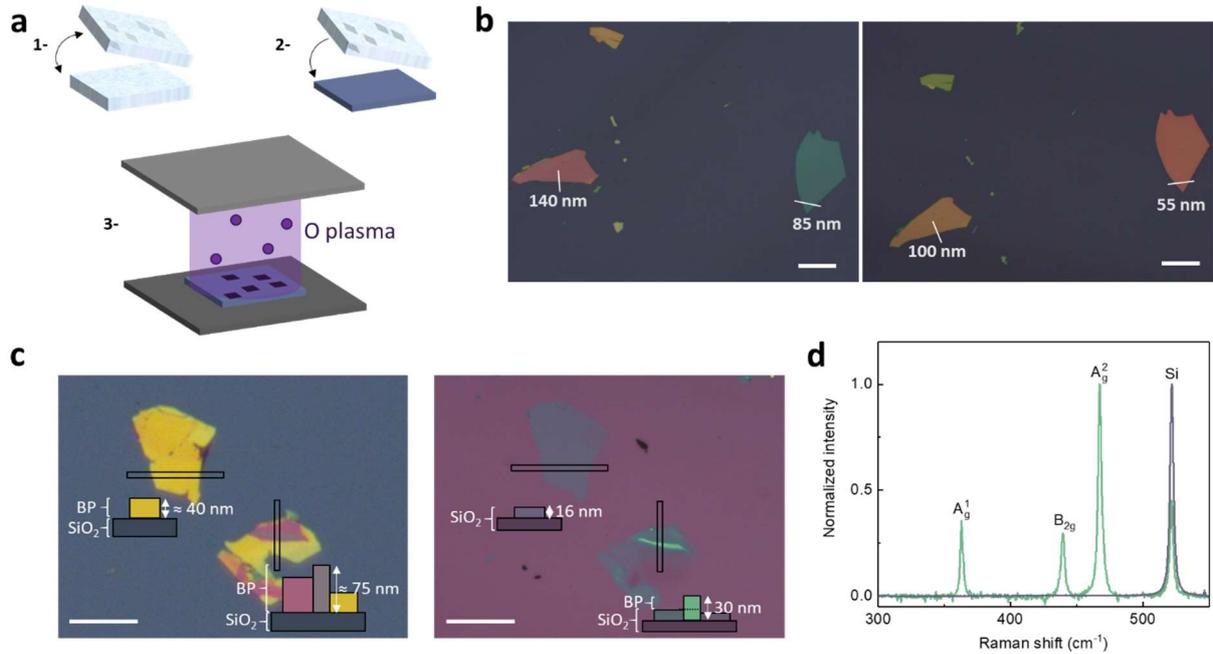


Figure III-9 – (a) Schéma de principe de l'amincissement par gravure plasma : 1&2- Exfoliation classique et transfert sur SiO<sub>2</sub>/Si. 3- Gravure par plasma d'oxygène dans une ICP-RIE. (b) Images optiques avant et après gravure 60 sec. Echelle = 100 µm. (c) Images optiques avant et après gravure 90 sec ; Echelle = 30 µm. Les schémas représentent une vue par la tranche au niveau des rectangles noirs. Les épaisseurs sont estimées par contraste optique (avant gravure) et mesurées par AFM (après gravure). (d) Spectre Raman des objets mesurés à 16 nm (gris) et 30 nm (turquoise) après gravure. Laser 514 nm, 2 mW.

Comme résumé Figure III-9.a, on amincit par gravure des cristaux épais et de grande taille latérale obtenus préalablement par exfoliation. Ces échantillons ont été mesurés en AFM avant gravure, puis soumis à la gravure ICP avec un débit d'oxygène de 30 sccm sous un vide de 10 mTorr avec une puissance RF de 400W pour une polarisation de 100 W. Différentes durées de gravure ont été testées.

Les résultats présentés Figure III-9.b montrent des films 2D de phosphore noir avant et après une minute de gravure. Les mesures AFM de la marche d'épaisseur en bord de cristallite BP avant et après gravure montrent une diminution de 40 et 30 nm sur les deux échantillons. Les cristaux de phosphore noir conservent un bon état de surface. La rugosité mesurée sur une surface de 20 µm<sup>2</sup> augmente de 0.41 nm à 0.60 nm RMS après gravure, ce qui reste acceptable.

Un des inconvénients de cette technique est de graver aussi la silice comme montré Figure III-9.c. La figure présente deux cristaux de phosphore noir avant et après une gravure de 90 secondes. Les épaisseurs avant gravure sont estimées grossièrement à partir du contraste optique et de la Figure III-1. Les épaisseurs après gravures ont été mesurées par AFM. L'échantillon de 40 nm d'épaisseur avant gravure présente encore un bord de marche de 16 nm après gravure. Cependant, son spectre Raman présenté Figure III-9.d en gris ne présente aucun signal détectable de phosphore noir. L'intégralité du cristal de phosphore noir a été gravée. Le changement de contraste optique observé, qui suggère la présence d'un cristal, provient ici seulement de la

différence d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> due à son masquage par le cristal.

Avec ce type d'artefacts, le repérage des épaisseurs par voie optique est rendu délicat. L'échantillon de phosphore noir mesuré à 30 nm en AFM (~ 75 nm avant gravure), lui, n'a pas été complètement gravé comme le montre son spectre Raman présentant tous les pics caractéristiques du BP (en turquoise Figure III-9.d). Le rapport d'intensité  $A_g^1/A_g^2 = 0.38$  est plus faible que pour l'exfoliation classique (valeur de référence ~1) ce qui révèle une couche oxydée en surface, attendue pour une gravure à base d'oxygène. Les largeurs à mi-hauteur extraites sont de 2.6, 3.2 et 2.9 cm<sup>-1</sup> ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$ ,  $A_g^2$ ). Ces valeurs sont seulement très légèrement au-dessus de l'exfoliation classique (1.7, 2.9 et 2.4 cm<sup>-1</sup> respectivement), ce qui indique une qualité cristalline relativement préservée.

L'épaisseur de cette cristallite de phosphore noir ne peut être directement mesurée en AFM. En effet, la valeur de 30 nm après gravure ( $E_{AFM}$ ) correspond à la marche entre le BP gravé et la silice gravée comme schématisé Figure III-9.c. On peut néanmoins estimer l'épaisseur « réelle » du phosphore noir à l'aide de notre calibration du contraste optique dans le vert (voir chapitre II, p36) : on trouve une épaisseur de phosphore noir ( $E_{BP}$ ) d'environ 11 nm après 90 secondes de gravure. On note que ce résultat est cohérent avec la diminution d'intensité du pic du Si observé en Raman par rapport aux flakes de 6.5 et 7 nm des Figure III-7 et Figure III-8 (l'intensité relative du pic Raman du Si et du BP peuvent être corrélées à l'épaisseur comme nous le verrons au Chapitre IV). Initialement la cristallite avait une épaisseur d'environ 75 nm, ce qui donne une vitesse de gravure du phosphore noir de l'ordre de 0.7 nm/s (1.3 L/s). Cette analyse montre aussi que la profondeur d'oxyde gravé ( $E_{ox}$ ) est de 19 nm en 90 sec (1) :

$$E_{ox} = E_{AFM}(30nm) - E_{BP}(11nm) \quad (1)$$

On trouve alors une vitesse de gravure de la silice de l'ordre de 0.2 nm/sec. Avec ces résultats on confirme que la vitesse de gravure du phosphore noir est supérieure à celle de SiO<sub>2</sub>. Cependant la gravure du phosphore noir n'est pas suffisamment sélective ( $S = \frac{0.7}{0.2} = 3.5$ ) vis-à-vis de celle de l'oxyde. De plus, la vitesse de gravure du BP s'est avérée trop élevée pour permettre un contrôle de l'épaisseur à la monocouche atomique sur un cristal d'épaisseur initiale donnée. Cette gravure pourrait néanmoins servir à amincir un ensemble de cristaux vers une distribution d'épaisseur augmentant la probabilité de trouver des couches atomiques de phosphore noir sur le substrat.

En résumé, la gravure plasma que nous avons implémentée présente une vitesse de gravure trop élevée pour pouvoir amincir un cristal d'épaisseur donnée, mais a l'avantage de pouvoir être appliquée à des cristallites atteignant la centaine de microns de dimension latérale. La qualité cristalline et la rugosité de surface restent proches de celles des cristaux exfoliés mécaniquement. Cependant, la gravure de la silice, loin d'être négligeable dans nos conditions, complique le repérage des cristaux en microscopie optique et l'estimation des vitesses de gravure. Pour conclure, l'amincissement par gravure est sans doute une méthode prometteuse, particulièrement pour le phosphore noir dont les couches atomiques sont parmi les plus difficiles à exfolier au sein

des matériaux 2D. Sa mise en œuvre et son optimisation mériteraient plus ample investigation.

### 1.5 Conclusion

Pour conclure cette partie sur la fabrication de couches BP d'épaisseur atomique, nous proposons un tableau comparatif des méthodes utilisées (Tableau III-1), résumant les discussions précédentes.

Méthodes	Exf. classique	Transfert Au	Gravure plasma
Facilité	++	+	-
Reproductibilité	--	-	+
Qualité cristalline	++	-	+
Cristaux < 2 nm	0.2 / substrat	10 / substrat	N.E.
Taille latérale	5 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	N.E.
Avantages	Bonne qualité cristalline	Cristaux larges et fins	Cristaux larges et de bonne qualité cristalline
Inconvénients	Echantillons fins rares et petits latéralement	Couche d'or incompatible avec les études PL	Sélectivité de gravure insuffisante vis-à-vis de $\text{SiO}_2$ Artefacts en microscopie optique

Tableau III-1 - Comparaison des résultats obtenus avec les méthodes de fabrication d'échantillons de phosphore noir : le nombre de cristaux d'épaisseur inférieure à 2 nm (4 L) par substrat de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  est indiqué avec leur taille latérale typique. N.E. : non évalué à cause des artefacts de gravure.

Bien que plus délicate à mettre en œuvre que pour d'autres matériaux 2D, l'exfoliation mécanique classique a été privilégiée dans la majeure partie de ce travail. Cette méthode a permis d'élaborer et de caractériser environ 200 échantillons possédant des couches de BP avec une grande amplitude d'épaisseur (de la monocouche à 2 microns) tout en conservant de bonnes propriétés structurales exploitables pour la photoluminescence.

## 2. Passivation de la surface du phosphore noir

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la première technique que nous avons utilisée pour

encapsuler le phosphore noir exfolié et qui consiste à déposer une couche d'alumine amorphe faisant office de barrière entre le phosphore noir et l'oxygène, ainsi qu'avec la vapeur d'eau de l'air ambiant.

#### 2.1 Couche mince d'alumine

Deux méthodes de fabrication de la couche d'alumine ont été utilisées durant la thèse : l'évaporation sous vide d'une couche d'aluminium qui s'oxyde ensuite à l'air et le dépôt par ALD (*Atomic Layer Deposition*) d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Elles ont été réalisées avec l'aide de Victor ZATKO, doctorant dans le laboratoire partenaire UMPhy qui est à l'origine de leur mise au point pour la passivation du phosphore noir. Ces techniques utilisées pour des dispositifs électroniques ont été développées pour créer une barrière efficace contre l'oxydation avec une épaisseur minimum ( $\sim 1$  nm) pour permettre des contacts électriques par effet tunnel<sup>119,123</sup>.

##### Evaporation d'aluminium :

Les échantillons de phosphore noir exfoliés au LEM sont introduits dans une valise de transport, fermée dans la boîte à gants et transportée à Thalès. Celle-ci est ensuite fixée au bâti d'évaporation développé par l'UMPhy. Le vide est fait dans le sas et dans la valise pour que les échantillons de phosphore noir ne voient pas l'air. Une canne de transfert permet d'introduire les substrats dans la chambre d'évaporation qui est pompée jusqu'à  $10^{-8}$  mbar. L'aluminium est évaporé à l'aide d'un faisceau d'électrons comme montré Figure III-10.a. Un film d'une épaisseur de 0.6 nm est déposé sur les substrats à une vitesse de quelques dizaines de pm/s, contrôlée grâce à une balance à quartz. Les échantillons sont ensuite sortis à l'air pour que l'aluminium s'oxyde et forme ainsi un film d'alumine de typiquement 1 nm d'épaisseur.

##### ALD :

La même valise est fixée au bâti d'ALD Cambridge Nanotech Savannah et les échantillons sont transférés via une canne. Les échantillons sont chauffés à  $80^\circ\text{C}$  et exposés à des bouffées alternatives de TriMethylAluminium (TMA) et d'Ozone ( $\text{O}_3$ ) entrecoupées par quelques secondes de purge comme illustré Figure III-10.c. Ce cycle permet la croissance d' $1 \text{ \AA}$  d'alumine, on répète ce cycle 10 fois pour obtenir 1 nm.

On peut observer en Figure III-10.b et Figure III-10.d les images en Microscopie Electronique à Transmission (TEM, Zeiss) réalisées avec Frédéric FOSSARD de la couche de passivation obtenue avec les deux méthodes. *A contrario* des plans de phosphore noir bien ordonnés et attestant d'une bonne cristallinité, la couche de passivation est amorphe. Les épaisseurs ont pu être mesurées précisément en imagerie TEM de haute résolution : 1.7 nm (Evaporation) et 2.4 nm (ALD), proches de la valeur de 1 nm visée.

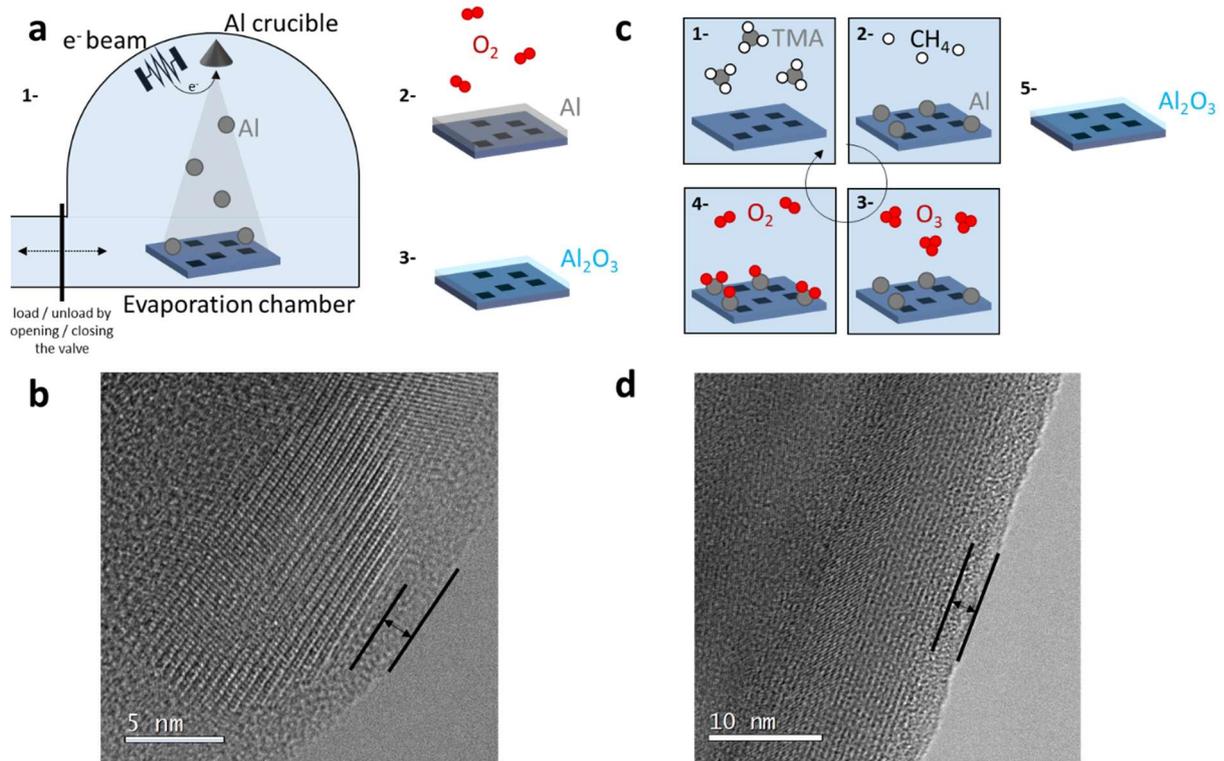


Figure III-10 – (a) Principe de la passivation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par évaporation : 1- Dépôt d'un film d'aluminium par évaporation sous faisceau d'électrons. 2- Oxydation à l'air de l'aluminium en alumine. 3- Substrat passivé. (b) Image HRTEM d'un cristal de phosphore noir suspendu sur grille TEM et passivé par évaporation d'aluminium. (c) Principe de la passivation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD : 1- Flush de TMA. 2- Dépôt de l'aluminium et purge des espèces restantes. 3- Flush d'O<sub>3</sub>. 4- Dépôt de l'oxygène et purge des espèces restantes. 5- Le cycle est répété jusqu'à sortie de l'échantillon passivé. (d) Image HRTEM d'une cristallite de phosphore noir suspendue sur grille TEM et passivée par ALD.

## 2.2 Mesure en spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Nous avons recherché s'il existait une différence, éventuelle, entre les deux méthodes au niveau de la stœchiométrie ou de la répartition de l'alumine sur l'échantillon. L'étude a été menée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en TEM. La Figure III-11.b compare les spectres EELS des deux films 2D fins de phosphore noir passivés l'un par évaporation et l'autre par ALD. Dans les deux cas, les seuils d'absorption relatifs aux niveaux L de l'aluminium (~ 75 / 80 eV), niveaux L du phosphore noir (entre 130 et 190 eV) et niveaux K de l'oxygène (532 eV) sont détectés. Le rapport des aires intégrées des pics d'aluminium et d'oxygène permet d'estimer le rapport de concentration entre ces deux éléments. On trouve un rapport  $\frac{[Al]}{[O]}$  de  $0.78 \pm 0.15$  pour le dépôt par évaporation et de  $0.82 \pm 0.20$  pour celui en ALD, valeurs supérieures au rapport de 0.66 pour une stœchiométrie idéale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'alumine de passivation utilisée pourrait être légèrement sous-stœchiométrique en oxygène, mais des mesures plus précises seraient nécessaires pour le confirmer.

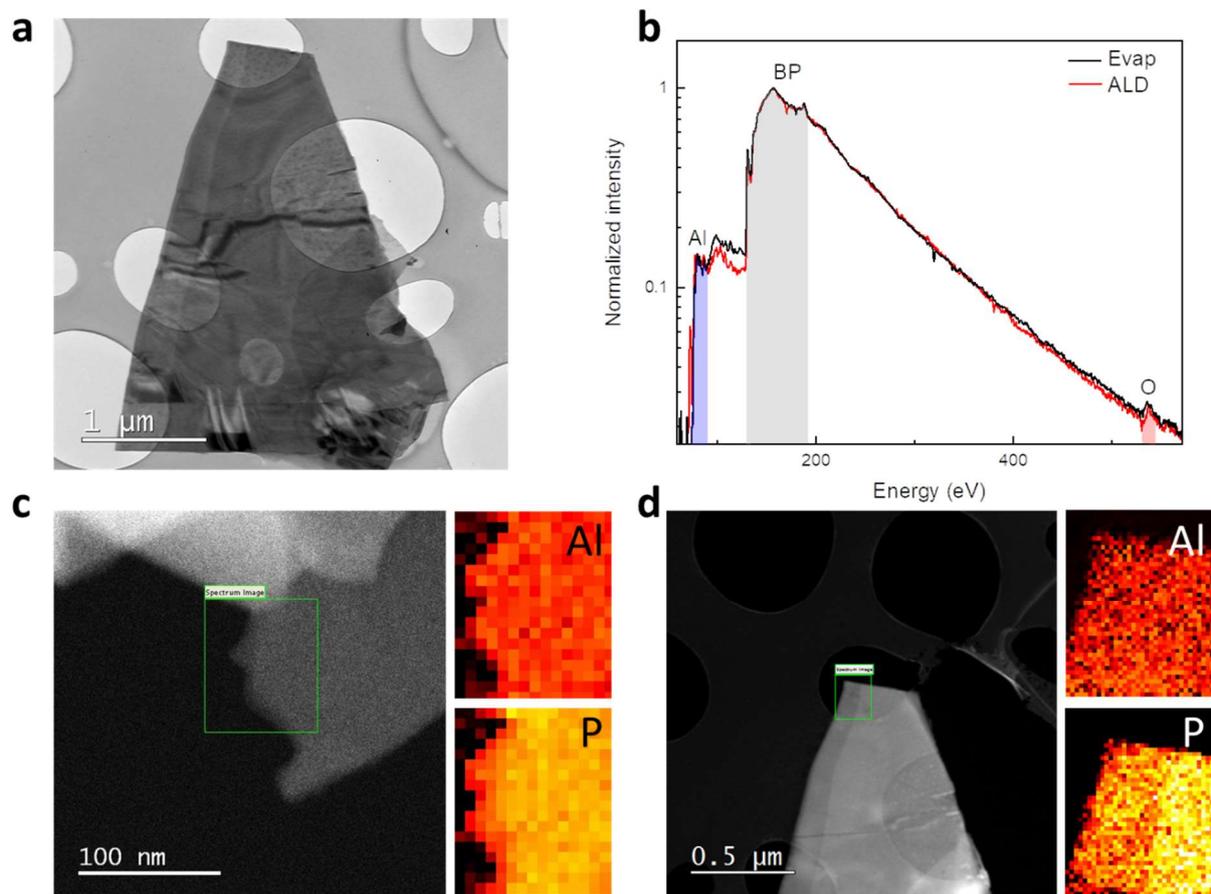


Figure III-11 - (a) Image TEM d'une cristallite de phosphore noir suspendue sur peau de carbone et passivée par alumine en ALD. (b) Spectres EELS de deux échantillons de phosphore noir passivés par évaporation d'aluminium (courbe noire) et par ALD (courbe rouge). Les aires des pics au seuil d'absorption sont soulignées en bleu pour le niveau L de l'aluminium, en gris pour le niveau L du phosphore et en rose pour le niveau K de l'oxygène (en rose). Images HAADF et cartographies d'intensité EELS au seuil d'absorption de l'aluminium et du phosphore d'échantillons passivés (c) par évaporation (d) par ALD.

La répartition spatiale de l'alumine à la surface du phosphore noir est représentée en Figure III-11 grâce à des cartographies EELS aux seuils d'absorption de l'aluminium et du phosphore. L'intensité du signal du phosphore varie d'abord à cause des marches d'épaisseur que l'on peut observer sur les images HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) dont le contraste est directement proportionnel à l'épaisseur. Au contraire, l'intensité du signal de l'aluminium est constante sur tout l'échantillon à 20% près attestant d'une rugosité sub-nanométrique (0.4 nm) et du caractère homogène du revêtement d'alumine déposé en évaporation et en ALD.

En résumé, les deux méthodes de passivation présentent des caractérisations structurales similaires tant au niveau de la stœchiométrie de l'alumine que de l'homogénéité du film.

Afin d'évaluer la pérennité de la passivation, les observations TEM ont été réitérées deux ans plus tard sur le même échantillon et présentées Figure III-12. On retrouve la cristallite de BP sans signes de dégradation visible en HAADF. Des mesures EELS présentées sur la Figure III-12.b

montrent aussi un seuil d'absorption du phosphore bien situé à 130 eV attestant d'une oxydation très limitée. Ces mesures confirment au passage la bonne conservation sur plusieurs années du phosphore noir lorsque celui-ci est passivé et stocké en atmosphère inerte.

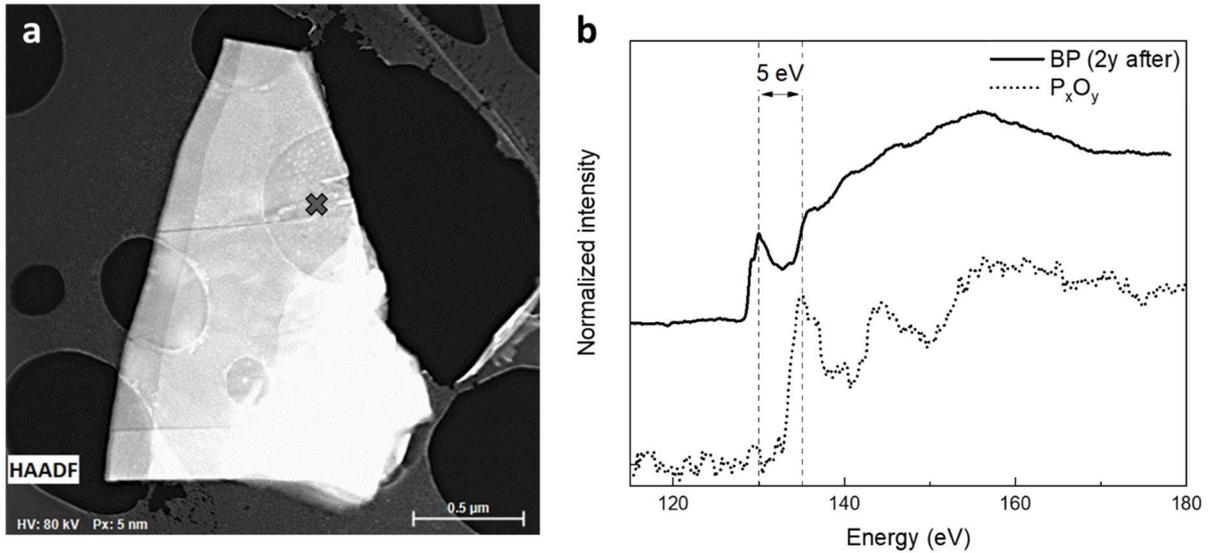


Figure III-12 - (a) Image HAADF d'un film 2D de phosphore noir passivé à l'ALD après deux ans de stockage en boîte à gants. (b) Spectre EELS acquis sur la cristallite (croix) de la figure (a) (ligne noire) comparé à celui d'un phosphore noir oxydé tiré de Favron *et al.*<sup>110</sup> (ligne pointillée).

Les deux méthodes de passivation présentées sont utilisées indifféremment pour protéger les échantillons exfoliés de phosphore noir exfolié, l'une ou l'autre selon la disponibilité des installations lors de mes expériences à Thalès. Les caractérisations ultérieures, étant majoritairement optiques, ne nécessitent pas de couches de passivation ultra fines, comme cela peut être le cas pour exploiter l'effet tunnel pour des mesures électriques, par exemple. De fait et par précaution, nous avons choisi de déposer 10 nm d'alumine par la suite pour une protection encore plus efficace.

### 3. Assemblage d'hétérostructures 2D

La passivation par l'alumine n'est pas la seule technique envisageable pour protéger le phosphore noir exfolié de son environnement et empêcher sa dégradation. Une autre approche consiste à l'encapsuler par des couches d'autres matériaux 2D résistants à l'air et isolants. Cette approche est celle de la fabrication d'hétérostructures 2D, qui sont des assemblages de couches atomiques que l'on peut réaliser en voie sèche ou en voie humide<sup>242</sup>. Le nitrure de bore, est un matériau de prédilection dans ce contexte car déjà très utilisé dans les hétérostructures à base de graphène<sup>243</sup> ou de dichalcogénures<sup>244</sup>, et qui répond à nos exigences de robustesse. Compte tenu de la sensibilité du phosphore noir à l'humidité, le choix s'est imposé de développer la technique en voie sèche dans la boîte à gants du LEM. Nous présentons dans cette section le système de fabrication qui a été conçu et réalisé conjointement avec Sébastien ROUX, doctorant au LEM et au GEMaC.

### 3.1 Les techniques d'assemblage

Les premières méthodes développées dans les années 2010 pour le transfert de cristaux 2D se sont concentrées sur des procédés en voie humide ou via l'usage de polymères sacrificiels. Les travaux pionnier de Dean *et al.*<sup>245</sup> puis de Schneider *et al.*<sup>246</sup> montrent la fabrication d'hétérostructures *via* l'utilisation conjointe de polymères hydrophobes et d'une immersion dans l'eau, tandis que la même année Zomer *et al.*<sup>247</sup> développent une technique de dépôt déterministe de cristaux en venant faire fondre le polymère les supportant. Ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre (*spin* ou *dip coating*) et ne permettent pas d'obtenir des hétérostructures propres, à cause notamment des différents traitements chimiques (lavage à l'acétone, gravure KOH ou NaOH ...). De plus le contact avec l'eau dans plusieurs modes opératoires rend ces derniers obsolètes pour la réalisation d'hétérostructures à base de phosphore noir.

Plus récemment, de nouvelles méthodes ont été développées pour la réalisation d'hétérostructures par voie sèche. En 2013, Wang *et al.*<sup>248</sup> réalisent une hétérostructure hBN/Graphène/hBN par la méthode du « *Pick up and release* ». Un premier cristal de hBN est exfolié sur PPC (PolyPropylène Carbonate)/PDMS et sert à venir attraper un cristal de graphène déposé sur substrat. L'opération est répétée pour attraper un second cristal de hBN et l'ensemble est déposé sur substrat. Cette méthode possède l'avantage de fabriquer des interfaces propres car seul le premier cristal est au contact du polymère. Néanmoins, la méthode nécessite un grand nombre d'étapes dont des post-traitements chimiques pour enlever les résidus de polymères.

Une seconde méthode sèche a été proposée par Castellanos Gomez *et al.*<sup>249</sup> et consiste à utiliser les propriétés viscoélastiques du PDMS pour venir déposer un cristal 2D sur un autre comme schématisé Figure III-13. Plus de détails sur la fabrication sont apportés dans les parties suivantes. Ne nécessitant aucun traitement chimique préalable ou *a posteriori*, elle est souvent nommée par facilité « *All-dry method* ». Par sa simplicité d'utilisation, son usage limité de polymère et son adaptation possible en boîte à gants, c'est cette méthode que nous avons choisi d'implémenter au LEM.

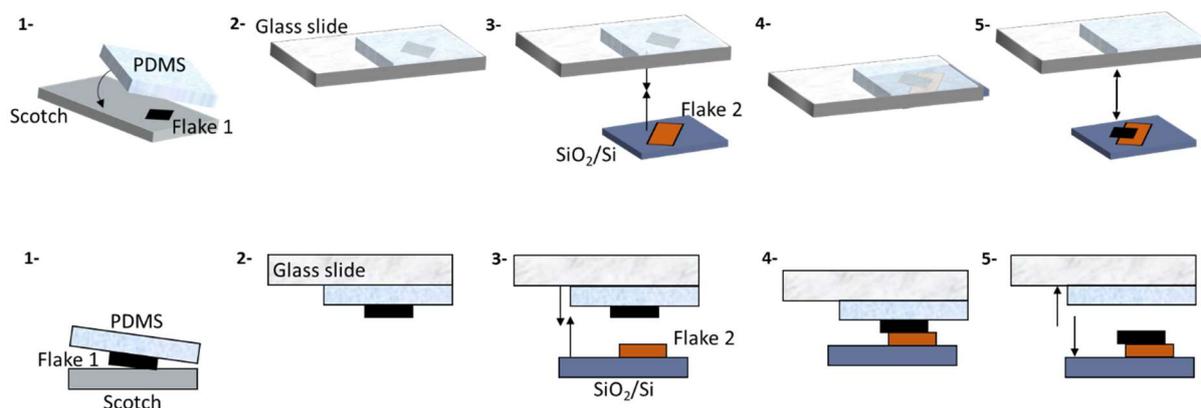


Figure III-13 – « *All dry method* » - Exfoliation d'un cristal et dépôt sur un tampon de PDMS (1-), celui-ci étant attaché à une lame de verre (2-). Le cristal et un second, précédemment exfolié sur SiO<sub>2</sub>/Si, sont alignés (3-) puis mis en contact (4-). Le PDMS est ensuite retiré doucement pour laisser l'hétérostructure sur substrat (5-).

### 3.2 Montage expérimental

Le système d'assemblage installé au LEM (Figure III-14.a) est un montage original inspiré de dispositifs décrits dans la littérature que nous avons adaptés pour l'implanter et le piloter en boîte à gants<sup>242,248-250</sup>. Il a été fourni en partie par la société HQ Graphene et complété par des éléments de Thorlabs et Newport.

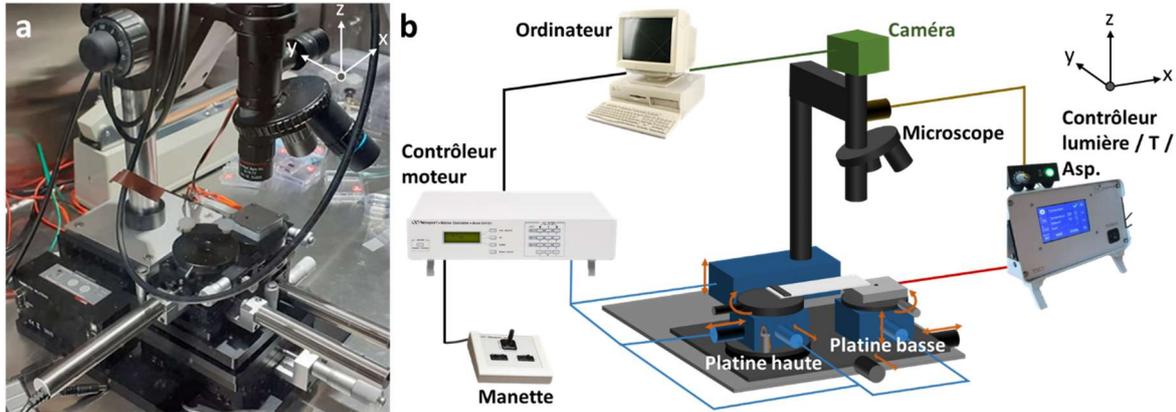


Figure III-14 – (a) Photo du système d'assemblage d'hétérostructures sous atmosphère inerte au LEM. (b) Schéma associé où les degrés de liberté des déplacements sont notés en flèches oranges. Les translations d'échantillons, la focalisation du microscope, la température de la platine basse, l'aspiration de l'échantillon, l'éclairage lumineux et la caméra de visualisation sont pilotés sans avoir à intervenir dans la boîte à gants.

L'observation des échantillons est réalisée avec le microscope HQ Graphène équipé de trois objectifs longue distance (10x, 20x, 50x) et d'une caméra Zeiss, l'ensemble étant monté sur un micromanipulateur en (z) Thorlabs.

La Figure III-13 détaille la séquence de manipulations qui utilisent les degrés de déplacement indiqués sur la Figure III-14.b. Les cristaux à assembler sont obtenus préalablement par exfoliation mécanique et placés chacun sur une platine. Le premier cristal est déposé sur un tampon de PDMS puis est suspendu à l'aide d'une lame de verre portée par la platine haute (HQ Graphene). Le second cristal est préalablement repéré sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , est maintenu sur la platine basse (HQ Graphene) par aspiration grâce à une pompe à vide. Ces deux platines sont équipées d'un grand nombre de degrés de liberté pour permettre un contact contrôlé entre les deux cristaux 2D (voir Figure III-14.b). Les translations sont motorisées par des micromanipulateurs Newport pour limiter les vibrations induites par les manipulations manuelles. Seules les rotations des platines sont gérées manuellement. Elles sont équipées d'un système de rotation dans le plan (x,y) avec une résolution angulaire de l'ordre du degré et d'une amplitude de rotation de  $10^\circ$ . La platine haute est également équipée de systèmes de rotations de course plus faible ( $1^\circ$ ) dans les plans (y,z) et (x,z) permettant de régler l'angle de contact entre les plans de surface des deux cristaux. D'abord réglés à zéro pour voir à quel endroit le PDMS entre en contact avec le substrat, les angles peuvent être ensuite ajustés pour changer l'origine et la direction d'arrivée du front de contact.

Pour contrôler l'adhérence de certains polymères la platine basse est équipée d'un système de chauffage / refroidissement par effet Peltier (HQ Graphene) contrôlé par un thermocouple (0 - 200°C) et peut se piloter également en dehors de la boîte à gants. Durant la thèse, les dépôts ont tous été réalisés à température ambiante, sans utiliser cette fonctionnalité. Néanmoins, des études sont en cours au LEM pour implémenter la technique du « *pick up and release* » (attraper et relâcher)<sup>248</sup> qui nécessite des changements de température pour contrôler la viscosité du PPC utilisé pour ces opérations. Ces variations de viscosité permettent de venir récupérer une cristallite déposée sur substrat puis de la transférer. Ce développement ultérieur pourrait élargir les possibilités du montage installé durant la thèse.

#### **3.3 Hétérostructures hBN/BP/hBN**

Sur la base du schéma général de la Figure III-13, nous détaillons plus spécifiquement le mode opératoire suivi pour fabriquer une hétérostructure hBN/BP/hBN en Figure III-15. Comme écrit plus haut, le hBN est un matériau de choix pour encapsuler le phosphore noir. Inerte à l'air, il permet de protéger efficacement le phosphore noir. Isolant à grand gap, il est transparent dans le visible et l'infrarouge et donc bien adapté à l'observation et aux caractérisations optiques ultérieures du phosphore noir dans cette gamme spectrale.

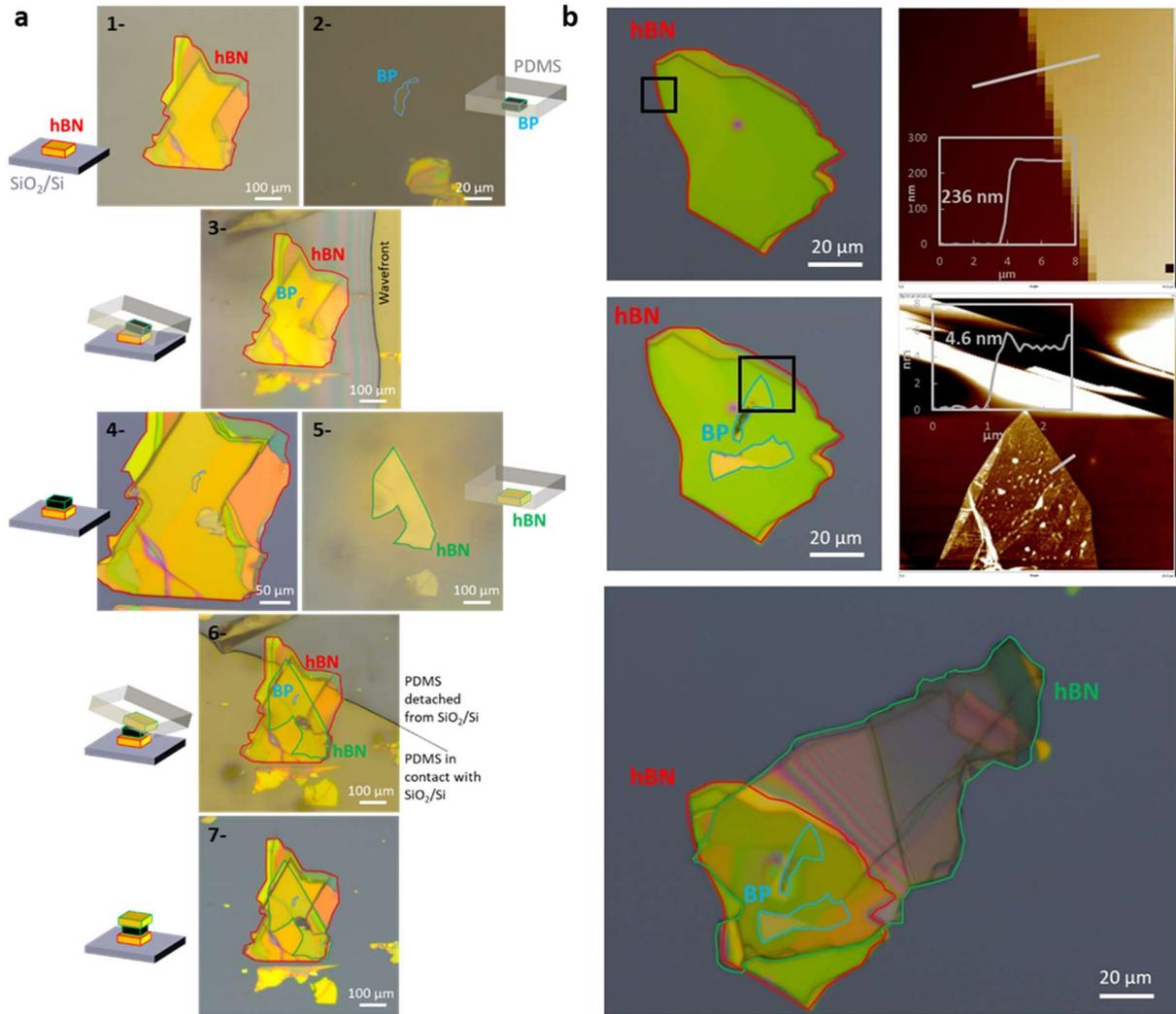


Figure III-15 – (a) Images optiques et schémas associés décrivant l’assemblage d’une hétérostructure hBN/BP/hBN : 1- Cristal de hBN sur SiO<sub>2</sub>/Si. 2- Cristal de BP sur PDMS. 3- Transfert du BP sur hBN, le front d’onde correspond à la ligne de contact PDMS - SiO<sub>2</sub>/Si. 4- Hétérostructure BP/hBN sur SiO<sub>2</sub>/Si. 5- Cristal de hBN sur PDMS. 6- Transfert du hBN sur BP/hBN. 7- Hétérostructure hBN/BP/hBN. (b) Images optiques et AFM de l’encapsulation de 4.6 nm de phosphore noir entre deux cristaux de nitrure de bore.

Un cristal de nitrure de bore (NIMS – synthèse haute pression-haute température<sup>251</sup>) est exfolié par la méthode « Scotch » à l’air libre puis déposé sur substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. Celui-ci est placé sur la platine basse (a-1). On y repère un échantillon large comme celui présenté en Figure III-15.b (~ 300 μm<sup>2</sup>) nous permettant une certaine marge de manœuvre pour le dépôt des cristaux suivants. On recherche également une certaine homogénéité de l’épaisseur, la planéité du cristal assurant de meilleures chances de dépôt. Enfin, l’épaisseur de la cristallite est élevée (236 nm ici) pour s’affranchir des effets du substrat.

Du phosphore noir est exfolié avec la méthode « Scotch » et le dernier tampon de PDMS est placé sur la platine haute. On repère ensuite par contraste optique un échantillon fin (a-2).

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.a de ce même chapitre, le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  permet un contraste maximum de la monocouche de BP de l'ordre de 4 %. *A contrario*, le contraste d'une monocouche de BP sur PDMS est extrêmement faible et se situe entre 0.1% et 0.01% dans le visible<sup>217</sup>. Cette valeur monte à 1% pour une épaisseur de phosphore noir de 3.5 nm. De ce fait nous n'avons pas pu repérer des couches en dessous de ce seuil d'épaisseur. C'est une des limites de la méthode pour fabriquer des hétérostructures avec des couches d'épaisseur atomique de phosphore noir.

En variant la focalisation du microscope, on fait le point successivement sur le cristal de hBN du bas et celui de phosphore noir du haut. Les cristaux sont alignés et la platine basse est relevée jusqu'à ce que le PDMS entre en contact avec le substrat. Il se forme alors une ligne de contact, qu'on peut voir apparaître et progresser jusqu'au contact complet entre les deux cristaux (a-3). La vitesse de ce front de contact doit être suffisamment faible ( $\sim 50 \mu\text{m/s}$ ) pour ne pas emprisonner du gaz entre les deux cristaux. La platine basse est ensuite redescendue pour séparer le phosphore noir du PDMS. Cette opération est possible, sachant que les forces de Van der Waals entre les deux cristaux 2D sont supérieures aux forces d'adhésion entre le phosphore noir et le polymère mais doit être réalisée à une vitesse la plus lente possible ( $\sim 5 \mu\text{m/s}$ ), pour éviter d'arracher les cristaux. On obtient ainsi une hétérostructure BP/hBN (a-4). L'épaisseur du cristal de phosphore noir est mesurée en AFM. La Figure III-15.b présente par exemple une cristallite de 4.6 nm (9L) de phosphore noir déposée sur hBN.

Le même processus est réitéré et un second cristal hBN est exfolié par la méthode « Scotch » (a-5). Pareillement que pour la première étape, on recherche en priorité un cristal large et homogène permettant de recouvrir l'intégralité des cristallites de phosphore noir pour empêcher sa dégradation. Celui-ci est ensuite déposé sur l'hétérostructure BP/hBN (a-4) pour obtenir une hétérostructure hBN/BP/hBN où le phosphore noir du milieu est encapsulé (a-8).

Une quinzaine de telles hétérostructures 2D ont été réalisées durant la thèse, encapsulant des cristaux de phosphore noir d'épaisseur allant de 100 à 4.6 nm. Un enjeu au chapitre V sera de comparer les propriétés optiques du phosphore noir en fonction de son environnement diélectrique : hétérostructures hBN/BP/hBN ou passivation alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BP}/\text{SiO}_2$ .

#### 3.4 Autres assemblages

Le système d'assemblage a servi à la fabrication d'autres hétérostructures et échantillons pour différentes problématiques de recherche. Sans phosphore noir, ils sortent du cadre de ce travail mais sont néanmoins décrits brièvement dans ce qui suit pour mettre en perspective les potentialités de ce développement expérimental.

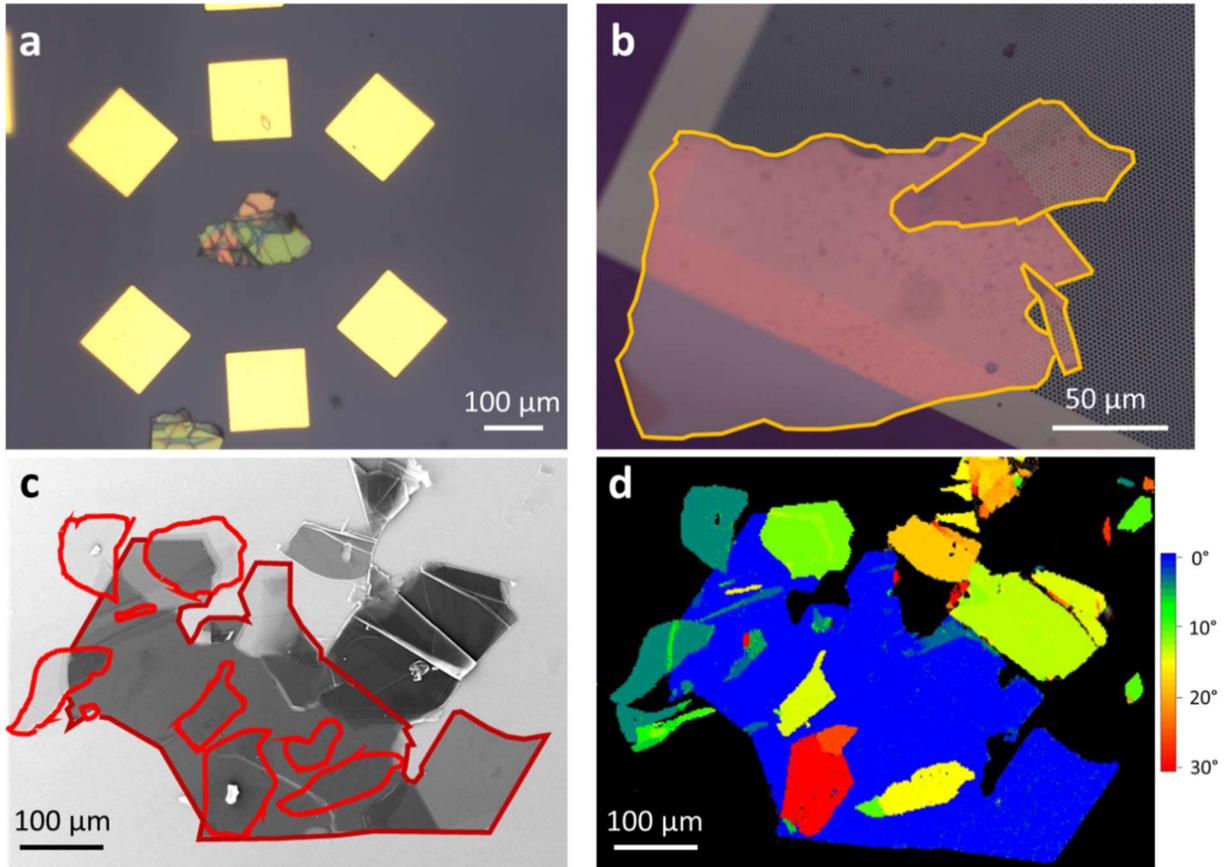


Figure III-16 – (a) Image optique d'un cristal de hBN positionné au centre de six contacts électriques. (b) Image optique d'une hétérostructure graphite/graphite déposée sur grille TEM. Image MEB (c) et cartographie EBSD (d) d'une dizaine hétérostructures hBN/hBN twistées où plusieurs fragments de hBN exfoliés ont été déposés successivement sur un fragment exfolié de BN de grande dimension.

Le système de transfert a servi par exemple à positionner de façon précise un cristal de hBN sur substrat microstructuré au centre de six contacts électriques (Figure III-16.a). Un dépôt de graphène reliera le cristal aux contacts et permettra d'étudier la conductivité du dispositif. Des hétérostructures graphite/graphite (Figure III-16.b) ont été réalisées sur grille TEM pour des études en microscopie à transmission préliminaires à la réalisation et l'observation de structures de Moiré.

J'ai interagi étroitement avec Sébastien ROUX dans le cadre de sa thèse au LEM et au GEMaC pour fabriquer des hétérostructures hBN/hBN « twistées » (Figure III-16.c) pour étudier les effets de Moiré d'interface. Plusieurs cristallites (en rouge clair) ont été déposées sur un cristal de plusieurs centaines de microns de côté (en rouge foncé). La cartographie EBSD présentée en Figure III-16.d montre les différentes orientations relatives des cristallites vis-à-vis du cristal servant de base, celles-ci variant de quelques degrés à 30°.

En résumé, nous avons conçu et installé en boîte à gants un dispositif d'assemblage d'hétérostructures qui a permis de fabriquer plus d'une quinzaine d'hétérostructures hBN/BP/hBN. Le contraste optique des couches atomiques de phosphore noir sur PDMS étant très faible, nous avons été techniquement limités à fabriquer des hétérostructures dans la gamme d'épaisseur 4 – 100 nm pour le phosphore noir. La versatilité du système d'assemblage a été montrée *via* différentes applications offrant de larges perspectives à l'utilisation de ce montage expérimental.

*Dans ce chapitre, nous présentons et discutons plusieurs méthodes pour obtenir des couches atomiques de phosphore noir à partir d'un cristal massif source. La première technique est l'exfoliation mécanique classique, dont nous montrons qu'elle permet difficilement d'obtenir des fragments de quelques couches atomiques de taille latérale suffisante pour les mesures spectroscopiques. L'ajout d'une couche d'or sur le substrat de silice utilisé pour déposer l'échantillon exfolié facilite l'obtention de couches très minces jusqu'à la monocouche mais ce procédé n'est pas adapté pour des mesures de photoluminescence. Nous avons également testé l'amincissement par gravure avec des résultats préliminaires encourageants mais le contrôle de ce procédé est délicat et nécessiterait un gros travail d'optimisation qui n'a pas pu être réalisé. En définitive, l'exfoliation mécanique a été privilégiée pour les études qui vont suivre car facile à implémenter et permettant d'obtenir des couches atomiques de bonne qualité structurale.*

*Le phosphore noir étant réactif au contact de l'air humide et de la lumière, des méthodes pour empêcher son oxydation ont été mises en œuvre, comparées et testées, pour s'assurer tout au long de la fabrication, du transport, des manipulations et du stockage, de la reproductibilité des mesures sur les échantillons. Deux types d'approche ont été considérés.*

*La première approche consiste à passiver l'échantillon exfolié par de l'alumine amorphe obtenu soit par évaporation d'aluminium soit par ALD. Les tests dans le temps montrent qu'un film de 1 nm d'alumine est suffisant pour préserver efficacement les couches atomiques d'une dégradation préjudiciable aux études du matériau.*

*La seconde approche consiste à encapsuler l'échantillon entre deux matériaux 2D, ce qui revient à fabriquer une hétérostructure par assemblage mécanique des différents composants. Cette approche nous a conduit à développer un dispositif de fabrication en voie sèche en boîte à gants qui inclut les étapes d'exfoliation mécanique des cristaux composants, et leur assemblage successif. Le choix a été fait d'encapsuler le phosphore dans des cristaux de hBN exfoliés, matériau de choix pour les hétérostructures car inerte chimiquement et isolant.*

*Ces deux approches nous fournissent les moyens d'étudier l'effet de l'environnement diélectrique du matériau encapsulant sur les propriétés du BP ce qui sera fait au chapitre V. Plus généralement c'est l'approche systématique exfoliation – caractérisation – protection qui nous a permis d'obtenir l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres IV et V.*



# IV

## Spectroscopie Raman

*Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles en spectroscopie Raman du phosphore noir et de ses couches minces.*

*La première partie est consacrée à l'orientation cristallographique des échantillons de phosphore noir par voie optique en utilisant la dépendance en polarisation de la diffusion Raman dans les cristaux anisotropes. L'étude est menée d'abord sur des cristaux massifs de référence, puis sur des couches minces de phosphore noir obtenus par exfoliation. La méthode d'orientation par Raman polarisé sera comparée avec l'EBS, une technique d'orientation par diffraction en microscopie électronique.*

*Dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux effets de basse dimensionnalité sur les modes de vibrations du phosphore noir : d'abord sur les modes à hautes fréquences relatifs aux vibrations dans les plans atomiques, puis aux modes basses fréquences relatifs aux vibrations inter-plans.*

### Sommaire

1. ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE .....	90
1.1 <i>Le cristal 3D</i> .....	90
1.1.a Méthode de détermination des axes cristallographiques .....	90
1.1.b Eléments de tenseur Raman .....	90
1.1.c Application à l'orientation pour la microscopie en transmission .....	93
1.2 <i>Etudes des couches minces de phosphore noir exfoliées</i> .....	96
1.2.a Limite du modèle 3D : interférences de couches minces .....	96
1.2.b Résultats comparés de l'orientation des couches minces de BP par diffusion Raman et EBS .....	98
1.2.c Discussion .....	101
2. MODES RAMAN DU PHOSPHORE NOIR EXFOLIE .....	104
2.1 <i>Modes haute fréquence (<math>&gt; 100 \text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	104
2.1.a De $340 \text{ cm}^{-1}$ à $500 \text{ cm}^{-1}$ .....	104
2.1.b De $150 \text{ cm}^{-1}$ à $250 \text{ cm}^{-1}$ .....	108
2.2 <i>Modes basse fréquence (<math>&lt; 100 \text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	109
2.2.a Modes inter-plans .....	109
2.2.b Expériences .....	112
2.2.c Position en fonction de l'épaisseur .....	115
2.2.d Détermination de l'épaisseur en Raman basse fréquence .....	118

# 1. Orientation cristallographique

## 1.1 Le cristal 3D

### 1.1.a Méthode de détermination des axes cristallographiques

La Figure IV-1 présente l'intensité des trois modes Raman d'un cristal massif de phosphore noir en fonction de la polarisation incidente en représentation polaire.

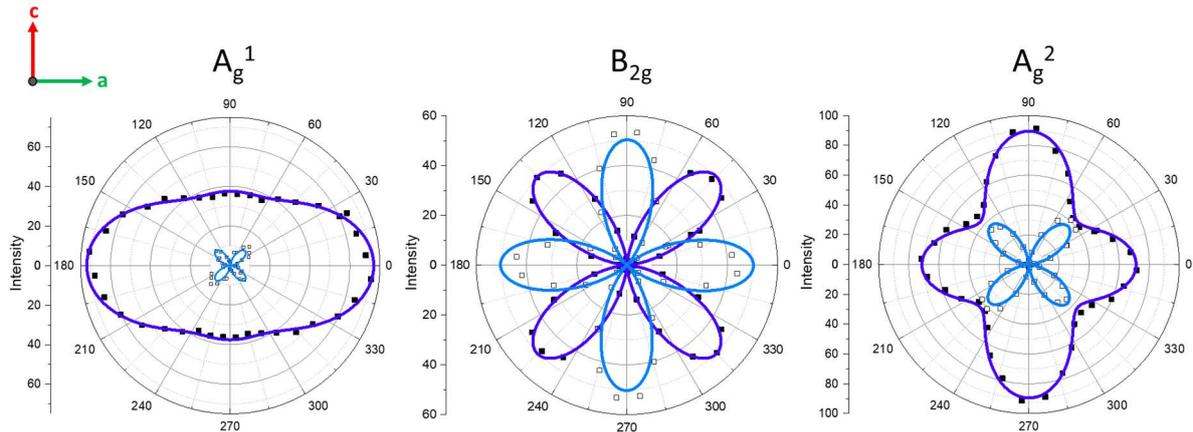


Figure IV-1 - Représentation polaire de l'intensité des modes Raman d'un cristal massif de phosphore noir en configuration parallèle (carrés pleins ; ajustement en trait bleu foncé) et orthogonale (carrés vides ; ajustement en trait bleu clair). Excitation laser 514 nm (2 mW).

Les axes  $a$  et  $c$  du réseau cristallin sont en  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$  respectivement. En configuration parallèle (rappel : polarisation incidente parallèle à la direction d'analyse, voir chapitre II, p46), la représentation polaire de l'intensité des modes  $A_g$  se présente sous la forme de deux lobes principaux orientés à  $0^\circ$  pour  $A_g^1$  et  $90^\circ$  pour  $A_g^2$ , auxquels s'ajoutent deux lobes de moindre amplitude, perpendiculaires aux premiers, et plus marqués pour  $A_g^2$ . Le mode  $B_{2g}$  présente, lui, quatre lobes symétriques dont les intensités maximales sont suivant  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  et  $315^\circ$ . En configuration orthogonale, une géométrie de quatre lobes symétriques est observée pour les 3 modes, les minima (resp. maxima) pointant suivant les axes cristallins pour les modes  $A_g$  (resp.  $B_{2g}$ ). Bien qu'il y ait eu des controverses<sup>201</sup>, il est à présent bien établi que le maximum d'intensité du mode  $A_g^1$  définit l'axe zigzag ( $a$ ) pour des échantillons épais<sup>200</sup>.

Pour prolonger cette brève description et mieux appréhender l'origine physique des symétries observées, nous avons cherché à estimer les éléments de tenseurs pour les comparer à la littérature.

### 1.1.b Eléments de tenseur Raman

Une première approche consiste à utiliser les équations phénoménologiques introduites au chapitre II (p46) et rappelées ci-dessous pour les modes  $A_g$  :

$$\begin{aligned}
 I_{\parallel}^{A_g}(\theta) &= [|a|\cos^2(\theta) + |c|\cos(\varphi_{ac})\sin^2(\theta)]^2 + c^2\sin^4(\theta)\sin^2(\varphi_{ac}) \\
 I_{\perp}^{A_g}(\theta) &= [(|a| - |c|\cos(\varphi_{ac}))^2 + |c|^2\sin^2(\varphi_{ac})]\sin^2\theta\cos^2\theta
 \end{aligned} \tag{1}$$

et  $B_{2g}$  :

$$\begin{aligned}
 I_{\parallel}^{B_{2g}}(\theta) &= |f|^2 \sin^2(2\theta) \\
 I_{\perp}^{B_{2g}}(\theta) &= |f|^2 \cos^2(2\theta)
 \end{aligned} \tag{2}$$

Les paramètres  $a$ ,  $c$ ,  $f$ , et  $\varphi_{ac} = \varphi_a - \varphi_c$  sont obtenus grâce à un ajustement simultané des points en configurations para et ortho. On définit  $a_1$  et  $c_1$  (resp.  $a_2$  et  $c_2$ ) les paramètres de tenseur du mode  $A_g^1$  (resp.  $A_g^2$ ) suivant zigzag et amrchair. Les ajustements sont présentés en traits pleins sur la Figure IV-1 et les paramètres sont renseignés Tableau IV-1.

	$A_g^1$		$A_g^2$		$B_{2g}$
	$ a_1/c_1 $	$\varphi_{ac_1}$	$ a_2/c_2 $	$\varphi_{ac_2}$	
Ce travail	1.4	49°	1.1	84°	1.2
Ribeiro <i>et al.</i> <sup>196</sup>	1.9	0°	1.0	90°	1.1
Zhu <i>et al.</i> <sup>252</sup>	3.3	42°	1.4	79°	-

Tableau IV-1 – Paramètres de tenseurs des modes  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  obtenus par les équations phénoménologiques dans ce travail et dans la littérature<sup>196,252</sup>.

Nos valeurs sont en bonne adéquation avec celles obtenues par la même approche dans la littérature<sup>196,252</sup>. En particulier, on remarque que les rapports  $\left|\frac{a}{c}\right|$  sont plus faibles pour le mode  $A_g^2$  que pour  $A_g^1$ , expliquant que l'intensité maximale de ce dernier soit plus spécifiquement dirigée suivant zigzag ( $a$ ). En outre, la valeur de  $\varphi_{ac}$  est plus faible pour  $A_g^1$  que pour  $A_g^2$ . Plus ce paramètre est faible, plus il contribue à rendre « oblongue » l'aspect d'un mode  $A_g$  et à réduire l'intensité des lobes secondaires, ce qui est bien conforme aux observations.

Dans l'approche phénoménologique employée ici les effets de biréfringence et l'anisotropie de l'absorption ne sont pas explicitement pris en compte. Ils sont « cachés » dans les paramètres complexes  $a$  et  $c$ . Pour obtenir le tenseur Raman intrinsèque, une autre approche est utilisée qui considère les changements des champs électriques incident et diffusé dus à l'anisotropie des propriétés optiques du cristal (voir Annexe A). Les valeurs ainsi corrigées sont renseignées

Tableau IV-2.

	$A_g^1$		$A_g^2$	
	$ a_1/c_1 $	$\varphi_{ac_1}$	$ a_2/c_2 $	$\varphi_{ac_2}$
Ce travail	0.53	10°	0.32	90°
Phaneuf l'Heureux <i>et al.</i> <sup>200</sup>	0.62	10°	0.39	105°
Kim <i>et al.</i> <sup>199</sup>	0.76	34°	0.5	111°

 Tableau IV-2– Paramètres de tenseurs des modes  $A_g^1$ ,  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  obtenus par le modèle anisotropique dans ce travail et dans la littérature<sup>199,200</sup>.

La prise en compte de l'anisotropie des indices optiques du phosphore noir corrige les rapports  $\left|\frac{a}{c}\right|$ . Ces derniers sont inférieurs à 1, ce qui est en accord avec les autres publications utilisant ce modèle<sup>199,200</sup>. Les tendances observées avec la première méthode restent similaires avec  $\left|\frac{a_1}{c_1}\right| > \left|\frac{a_2}{c_2}\right|$  et  $\varphi_{ac_1} < \varphi_{ac_2}$ . Le mode  $B_{2g}$ , qui ne possède qu'un seul paramètre de tenseur pour les deux axes du plan, n'est pas affecté par les corrections d'anisotropie.

Pour déterminer précisément l'orientation des cristaux, nul besoin de connaître avec précision les éléments de tenseur, les équations phénoménologiques suffisent. Les deux axes cristallins sont atteints pour les extinctions d'intensité du mode  $B_{2g}$  en configuration parallèle. Les extinctions étant aisément repérables et plus précisément, elles sont préférées aux maxima d'intensité. On choisit donc le mode  $B_{2g}$  pour définir l'orientation des deux axes. Dans un second temps, le mode  $A_g^1$  en configuration parallèle est étudié et son maximum d'intensité définit l'axe zigzag. Seule l'analyse en orientation parallèle des modes est utile pour notre mode opératoire et par la suite, seule celle-ci sera réalisée.

Cette méthode vaut pour l'orientation des cristaux massifs. Pour connaître sa validité pour orienter des cristaux fins et des couches atomiques, il faut considérer la profondeur de pénétration du laser,  $\delta$  utilisé pour les mesures. Pour une excitation  $\lambda=514$  nm, on estime cette donnée comme suit :  $\delta = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}$ , où  $\kappa$  est le coefficient d'extinction (voir Annexe A). Pour l'axe a, on trouve  $\delta_a=757$  nm et pour l'axe c,  $\delta_c=110$  nm. On s'attend donc à ce que le modèle du matériau massif ne soit valable que lorsque l'épaisseur est supérieure à  $\max(\delta_a, \delta_c)=757$  nm. Nous y reviendrons à la section 1.2, p96.

### 1.1.c Application à l'orientation pour la microscopie en transmission

Une application aux caractérisations en TEM d'échantillons orientés selon le mode opératoire Raman ont permis de démontrer la pertinence du modèle d'orientation pour les échantillons massifs. La caractérisation en microscopie électronique en transmission nécessite des échantillons minces ( $< 100 - 200$  nm) pour assurer leur transparence au faisceau d'électrons. Pour cela, une découpe par faisceau d'ions focalisés (FIB) a été réalisée sur un cristal, préalablement orienté grâce à la spectroscopie Raman, selon l'axe de haute symétrie cristalline choisi pour observer en TEM une image projetée des rangées denses du cristal.

La Figure IV-2.a montre une photographie du cristal massif de phosphore noir sur la platine porte échantillon du spectromètre Raman. Plusieurs images optiques réalisées sur le microscope du Raman (objectif 10x) présentent un grandissement de la zone étudiée. La Figure IV-2.b montre l'intensité des modes  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  en configuration parallèle de cette même zone. Les axes  $a$  et  $c$  sont déterminés et reproduits sur les figures polaires. Grâce à la forme quadrilobe du mode  $B_{2g}$  la précision angulaire de l'orientation de ces axes est typiquement de l'ordre du degré et est bien reproductible. Cette fois-ci les axes cristallins ne sont plus fixés à  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$ , la figure polaire étant tracée dans le repère du porte échantillon. Cela nous permet de reporter directement les axes sur l'image optique et de les repérer vis-à-vis de la morphologie du cristal.

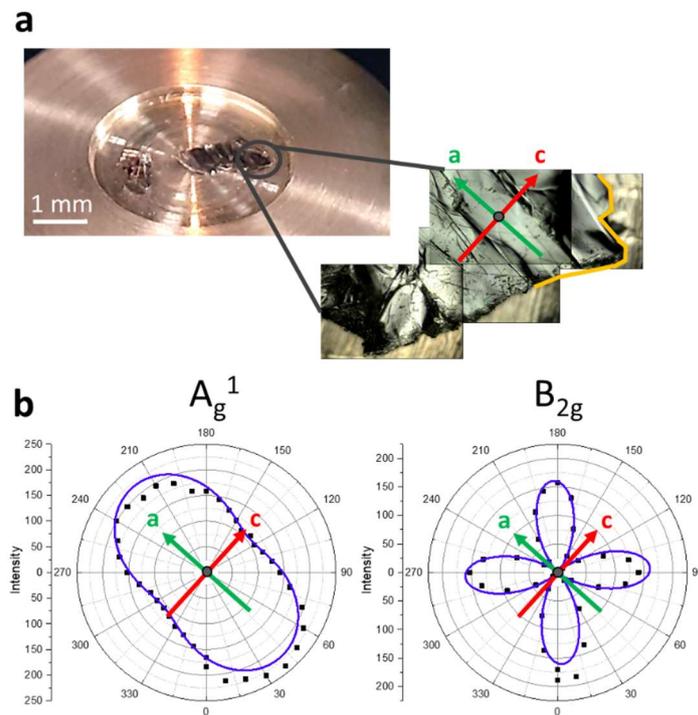


Figure IV-2 – (a) Photographies de cristaux sur la platine du microscope Raman. Le zoom est un montage de plusieurs images au grandissement 10x. (b) Modes  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  du cristal en représentation polaire. Les orientations identifiées en Raman sont reportées sur l'image optique de la figure (a).

Après l'orientation Raman, nous avons choisi de découper une lame mince perpendiculairement à la direction a, soit dans le plan (b,c). La découpe par FIB a été réalisée par Jean-Sébastien MÉROT sur le MEB Helios 660 (0.5 – 30 kV) du laboratoire MSSMat de l'Ecole Centrale Supelec.

La Figure IV-3.a montre une image MEB du cristal de phosphore noir orienté sur la Figure IV-2 sur laquelle les axes cristallographiques ont été reportés. La Figure IV-3.b montre le dépôt du film de platine servant à protéger le phosphore noir de l'abrasion du faisceau ionique. Ce dernier, composé d'ions  $\text{Ga}^+$ , permet l'éjection des atomes de l'échantillon et d'usiner le matériau à l'échelle nanométrique comme montré Figure IV-3.c. La lame est ensuite amincie jusqu'à une épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres pour pouvoir être observée en transmission et fixée à l'aide de micromanipulateurs sur un porte échantillon adapté comme montré Figure IV-3.d.

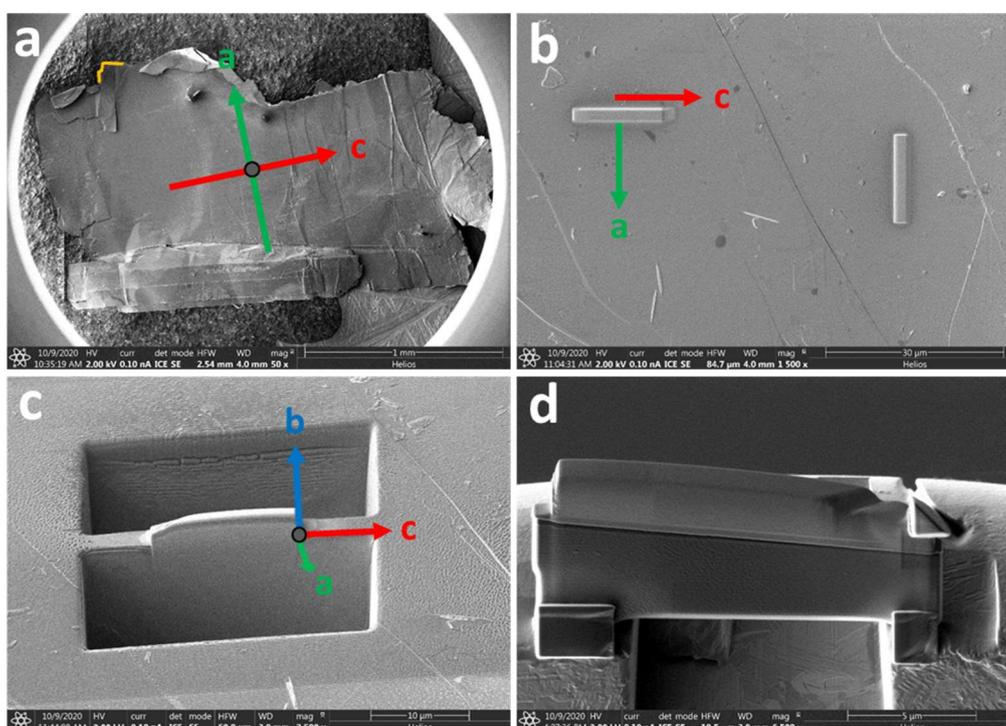


Figure IV-3 - Images de microscopie électronique à balayage des étapes de fabrication de la lame FIB de phosphore noir orientée suivant l'axe armchair. (a) Cristal de phosphore noir. L'orientation des axes, identifiée par Raman, est reportée sur l'image. (b) Dépôt de platine pour une lame découpée perpendiculairement à la direction a. (c) Usinage de la lame. (d) Amincissement sur un porte échantillon adapté au lames FIB.

La lame FIB a ensuite été observée en TEM, posée à plat dans le porte-échantillon, avec Frédéric FOSSARD sur le TEM Zeiss Libra 200 (200 kV) du LEM.

Une image haute résolution de la lame FIB est présentée Figure IV-4.a et en insert, un filtrage de Fourier destiné à éliminer du bruit. Un agrandissement de l'image filtrée révèle une image de contraste qui est bien celle attendue pour une observation de la structure cristalline projetée le

long de l'axe  $a$  soit en axe de zone (100). La superposition sur l'image des positions atomiques dans cette projection permet de reconnaître la structure gaufrée caractéristique du phosphore noir. Une preuve supplémentaire est apportée par le cliché de diffraction électronique de la lame FIB (Figure IV-4.b) qui montre une diffraction en axe de zone (100). La figure de diffraction est très légèrement déportée par rapport à l'impact du faisceau incident, ce qui indique une très petite désorientation par rapport à l'axe de zone d'au plus  $1^\circ$ . Les paramètres de maille sont déduits des distances à l'origine du réseau réciproque des taches de diffraction. Ces distances sont définies par l'inverse de la distance interréticulaire,  $d_{hkl}^*$ , des plans d'indice de Miller  $\{h,k,l\}$  en diffraction de Bragg. Pour une maille orthorhombique de paramètres de maille  $a, b, c$ ,  $d_{hkl}^*$  s'écrit :

$$d_{hk}^* = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (3)$$

Selon l'axe armchair et l'axe d'empilement, seuls les plans (0 0 2n) et (0 2n 0) diffractent respectivement<sup>85,253</sup>. On obtient alors les paramètres de maille comme indiqués en (4).

$$\begin{cases} c = \frac{2}{d_{002}^*} \\ b = \frac{2}{d_{020}^*} \end{cases} \quad (4)$$

On mesure  $d_{002}^* = 4.4 \pm 0.2 \text{ nm}^{-1}$  et  $d_{020}^* = 1.93 \pm 0.2 \text{ nm}^{-1}$  sur les clichés de diffraction, on en déduit les paramètres de maille :  $c = 4.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$  et :  $b = 10.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles établies dans la littérature en diffraction de rayons X par Hulgren *et al.*<sup>34</sup> ( $c = 4.38 \text{ \AA}$  et :  $b = 10.50 \text{ \AA}$ ) et Brown *et al.*<sup>24</sup> ( $c = 4.37 \text{ \AA}$  et :  $b = 10.48 \text{ \AA}$ ), avec des écarts inférieurs à l'incertitude de mesure.

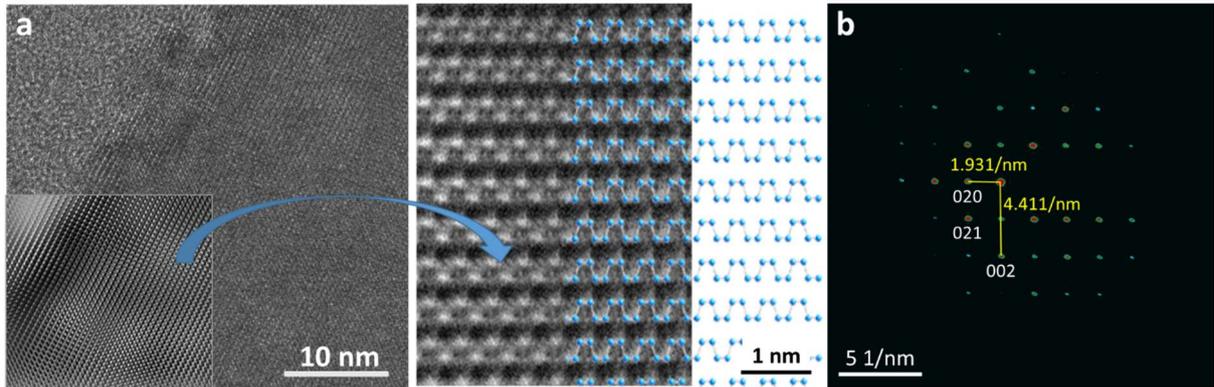


Figure IV-4 – (a) Image HRTEM de la lame FIB découpée perpendiculairement à l'axe  $a$ . Un filtrage de Fourier est présenté en insert et un détail est présenté à droite avec superposition de la structure cristalline. (b) Diagramme de diffraction associé à la lame FIB et son indexation correspondant à l'axe de zone (100).

En conclusion, la méthode d'orientation des cristaux massifs nous a permis de définir avec précision les axes cristallins d'un cristal pour y découper une lame FIB suivant l'axe armchair. L'observation de cette lame en TEM haute résolution et en diffraction électronique a validé

l'orientation de la découpe réalisée à mieux que le degré en précision angulaire et ainsi la fiabilité du mode opératoire utilisant la spectroscopie Raman.

## 1.2 Etudes des couches minces de phosphore noir exfoliées

### 1.2.a Limite du modèle 3D : interférences de couches minces

Lorsque l'épaisseur des échantillons est inférieure à la profondeur de pénétration du laser, le modèle du matériau 3D présente des limites. Par exemple, on ne peut plus négliger les réflexions multiples intervenant dans l'empilement BP/SiO<sub>2</sub>/Si. Par effet d'interférences, ces réflexions exaltent l'intensité Raman pour certaines épaisseurs de phosphore noir et qui sont différentes selon les axes zigzag et armchair d'indice de réfraction différents.

La prise en compte de ces réflexions multiples a conduit à un modèle originellement développé pour les dépôts de couches minces métalliques<sup>254</sup>, et qui a progressivement été étendu au domaine des matériaux bidimensionnels et plus particulièrement au graphène<sup>255</sup>. Le modèle a dû être adapté pour prendre en compte l'anisotropie dans le plan et a été appliqué au BP par différents auteurs<sup>199,200,256</sup>. Nous en présentons le principe ainsi que les calculs détaillés en Annexe A. Nous utilisons ce modèle pour réaliser des simulations de graphes polaires de l'intensité des trois modes Raman en fonction de l'épaisseur. La Figure IV-5.a présente les résultats obtenus pour des épaisseurs allant de 10 nm à 2000 nm, avec les éléments de tenseur du cristal 3D mesurés précédemment et renseignés Tableau IV-2.

Tout d'abord, la simulation pour une épaisseur de 2000 nm de phosphore noir est similaire à celle du cristal 3D ce qui est cohérent pour une épaisseur excédant la profondeur de pénétration maximale du laser (747 nm selon zigzag). Lorsque l'épaisseur diminue, les profils angulaires d'intensité des modes A<sub>g</sub> évoluent fortement contrairement à ceux du mode B<sub>2g</sub> qui n'est pas sensible à l'épaisseur. Cependant avec sa structure à quatre lobes symétriques, le diagramme angulaire du mode B<sub>2g</sub> ne permet pas une orientation complète : il permet seulement d'identifier les directions perpendiculaires a ou c, sans pouvoir identifier qui est l'une ou l'autre. C'est pourquoi une étude détaillée des modes A<sub>g</sub> s'impose.

Pour le mode A<sub>g</sub><sup>1</sup>, l'intensité maximale reste globalement orientée suivant l'axe zigzag pour des épaisseurs allant de 2000 nm à 150 nm. On note cependant de grandes variations du diagramme angulaire, avec un passage par des diagrammes quasiment isotropes où l'intensité n'est pas beaucoup plus faible pour l'axe armchair que zigzag à 240, 180 et 60 nm par exemple. Pour les épaisseurs inférieures à 150 nm, on peut également obtenir un profil sous forme de deux lobes pointant dans les directions armchair à 10 et 100 nm par exemple. Cette forte variation du diagramme angulaire en fonction de l'épaisseur rend délicate l'orientation des couches minces avec le mode A<sub>g</sub><sup>1</sup>.

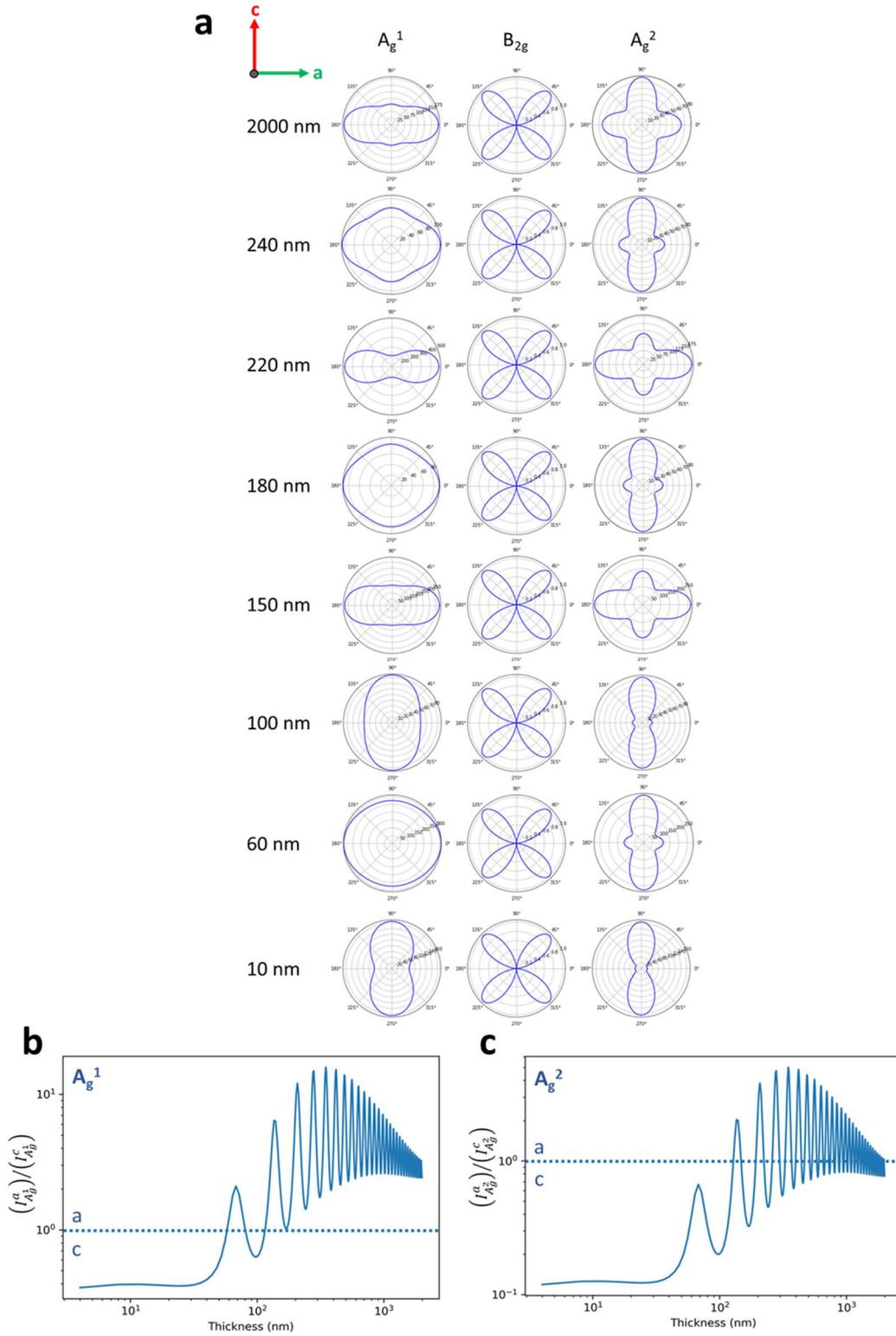


Figure IV-5 – (a) Simulation de l'intensité des modes Raman du phosphore noir pour différentes épaisseurs en représentation polaire (l'axe zigzag est horizontal et l'axe armchair vertical). (b) Rapports des intensités Raman suivant zigzag et armchair  $I_{A_g^1}^a/I_{A_g^1}^c$  pour le mode  $A_g^1$  et (c) rapport  $I_{A_g^2}^a/I_{A_g^2}^c$  pour le mode  $A_g^2$ . Au-dessus (resp. en dessous) de  $I_{A_g^1}^a/I_{A_g^1}^c = 1$ , l'intensité maximale du mode  $A_g$  est dirigée suivant l'axe zigzag, (resp. armchair).

On comprend ce comportement en fonction de l'épaisseur en considérant la variation du rapport des intensités Raman suivant zigzag et armchair,  $I_{A_g^1}^a/I_{A_g^1}^c$  calculé et tracé en Figure IV-5.b. Pour des épaisseurs inférieures à 30 nm, le rapport est à peu près constant sur une valeur très inférieure à 1, ce qui correspond à un diagramme angulaire à deux lobes pointant suivant la direction armchair. Au-dessus de 40 nm, le rapport oscille entre des valeurs inférieures et supérieures à 1 puis à partir de 130 nm entre des valeurs toujours supérieures à 1 pour tendre asymptotiquement à grande épaisseur vers la valeur qui est celle du cristal 3D où les deux lobes pointent en direction zigzag.

Deux enseignements sortent de cette analyse. Le mode  $A_g^1$  se révèle intéressant pour l'orientation des cristaux 2D de faible épaisseur ( $< 40$  nm) car il est dirigé sans ambiguïté suivant la direction armchair. Il semble également fiable pour les épaisseurs supérieures à 150 nm pour lesquelles le mode est d'intensité maximale suivant zigzag. Par contre, aux épaisseurs intermédiaires entre ces deux régimes, le mode  $A_g^1$  est plus difficile à exploiter de 40 à 150 nm.

Pour être complet, les variations du mode  $A_g^2$ , en fonction de l'épaisseur sont présentées sur la Figure IV-5.a et la Figure IV-5.c. De façon similaire, on définit les intensités Raman suivant les directions zigzag ( $I_{A_g^2}^a$ ) et armchair ( $I_{A_g^2}^c$ ). Le rapport des intensités Raman suivant zigzag et armchair,  $I_{A_g^2}^a/I_{A_g^2}^c$  varie beaucoup, comme celui du mode  $A_g^1$ . La différence est qu'au-dessus de 150 nm les oscillations varient entre des valeurs supérieures et inférieures à 1 et tendent asymptotiquement vers une valeur légèrement inférieure à 1 à grande épaisseur. Cette valeur asymptotique est cohérente avec la morphologie quadrilobée du mode, comparée au mode  $A_g^1$ , telle qu'observée pour le cristal 3D. Contrairement au mode  $A_g^1$ , le mode  $A_g^2$  semble plus difficile à exploiter pour l'orientation cristalline du phosphore noir pour des épaisseurs au-delà de 40 nm, qui correspond à la première oscillation des interférences.

Pour orienter les couches exfoliées de phosphore noir on utilisera d'abord le diagramme angulaire du mode  $B_{2g}$  qui s'avère indépendant de l'épaisseur pour déterminer les directions des axes cristallins dans le plan. L'analyse des modes  $A_g$  sera nécessaire pour lever l'ambiguïté restante, c'est-à-dire identifier les directions correspondant à l'axe armchair et zigzag.

Par la suite nous chercherons à tester expérimentalement cette démarche en comparant ces prévisions théoriques avec des mesures expérimentales en spectroscopie Raman polarisée réalisées sur trois films 2D de phosphore noir, exfoliés et passivés par 1 nm d'alumine. Le contrôle de l'orientation cristalline est effectué par EBSD.

### *1.2.b Résultats comparés de l'orientation des couches minces de BP par diffusion Raman et EBSD*

Les trois cristaux exfoliés de cette étude ont été choisis pour leur grande surface, de manière à faciliter leur localisation sur les substrats. Leurs épaisseurs mesurées par AFM sont de 180 nm, 60 nm et 12 nm pour les échantillons 1, 2 et 3 respectivement.

L'étude en Raman polarisé en configuration parallèle des trois échantillons est présentée Figure IV-6. Le mode  $B_{2g}$  permet d'identifier les directions des axes perpendiculaires a et c avec indétermination restante. Elles sont reportées en noir sur les images optiques. Les résultats des études par Raman polarisé seront vérifiés ensuite par comparaison avec l'orientation complète en EBSD.

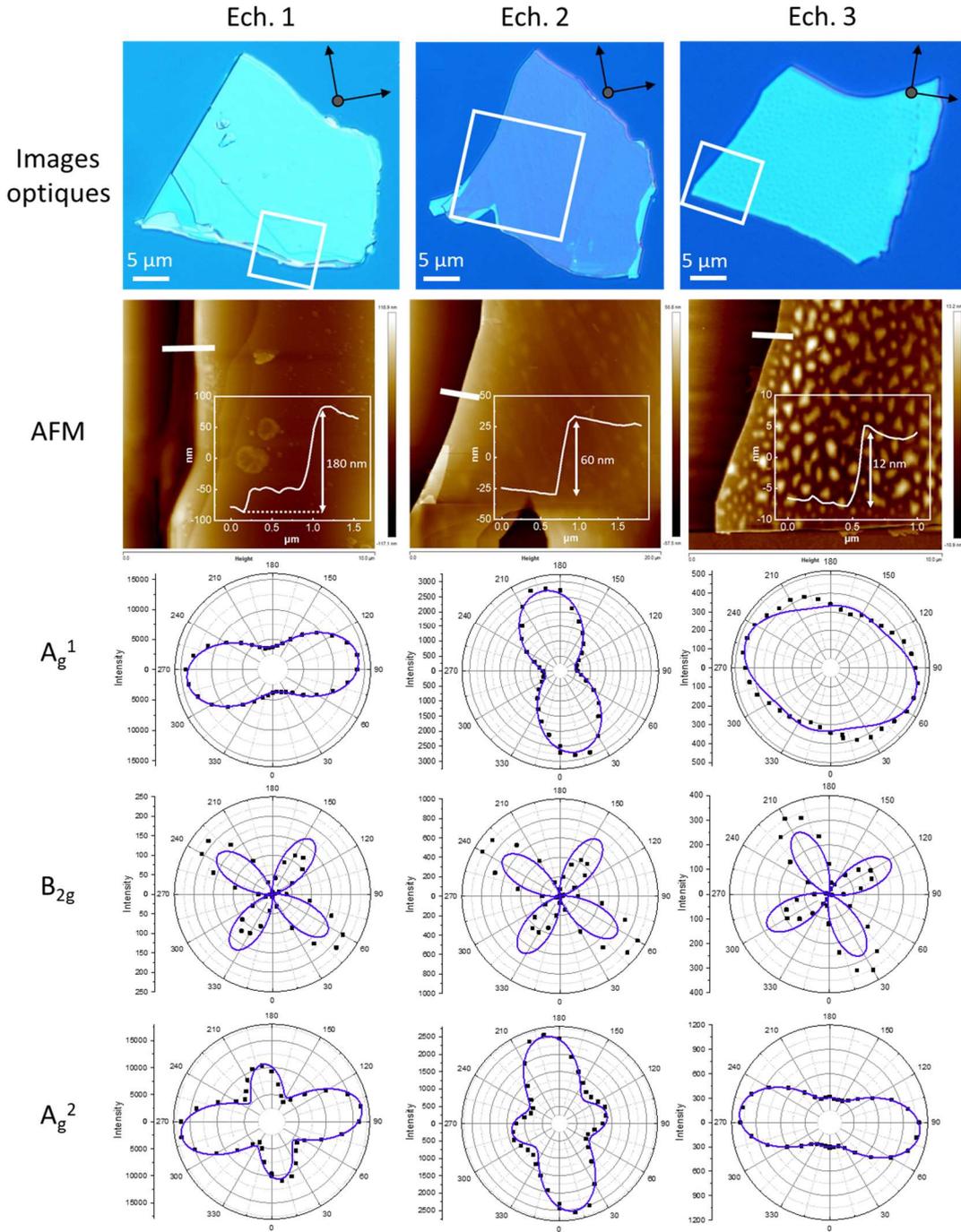


Figure IV-6 – Images optiques, AFM et représentations polaires des intensités des modes Raman en configuration parallèle de films 2D de phosphore noir de 180, 60 et 12 nm. Les carrés blancs correspondent aux zones analysées en AFM et les profils AFM sont extraits au niveau des lignes blanches. Les mesures

Raman expérimentales sont ajustées à l'aides des équations (1) et (2). Excitation laser 514 nm (2 mW).

La Figure IV-7 montre les images d'électrons secondaires (SE) obtenues en MEB (5 kV / 1 nA) ainsi que les mesures EBSD des cristaux 2D sélectionnés pour cette étude. Pour les cartographies EBSD, un cliché de diffraction est acquis en chaque position de pixel et associé à une orientation de la maille cristalline. La palette de couleur au centre de la figure permet de visualiser l'orientation de la maille par rapport à la normale au plan de la platine du MEB. L'homogénéité de bleu sur les trois échantillons atteste qu'ils sont monocristallins et bien observés suivant leur axe d'empilement (b ou 010 sur la palette) qui est donc quasi confondu avec la normale de la platine. Une distorsion des axes peut être constatée entre les images MEB et les cartographies EBSD provenant d'une correction imparfaite de redressement car les cartographies EBSD sont faites avec une inclinaison de  $70^\circ$  par rapport aux images SE.

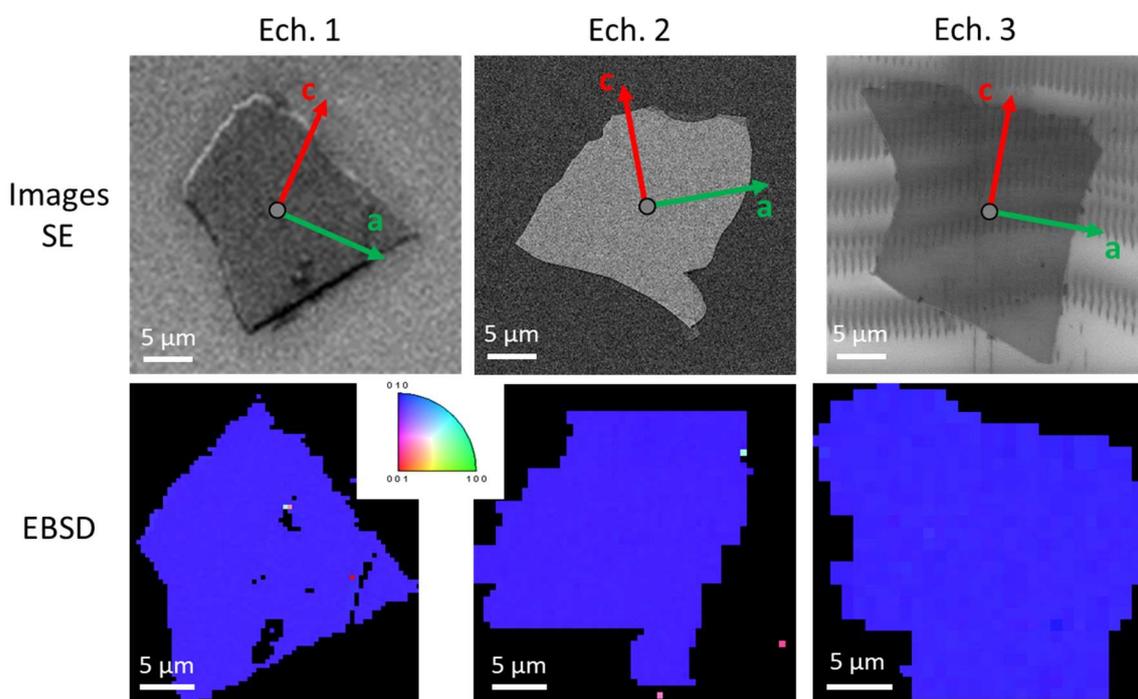


Figure IV-7 – Images SE et cartographies EBSD des trois cristaux exfoliés de phosphore noir : Ech. 1 (150 nm), Ech. 2 (60 nm) et Ech. 3 (12 nm). L'orientation de la maille cristalline déduite des mesures EBSD est représentée sur les images SE.

Les cartographies EBSD montrent donc que les échantillons exfoliés sont monocristallins et permettent de trouver l'orientation des deux axes zigzag (a) et armchair (c) dans le plan (x,y) de la platine du MEB. On obtient ainsi l'orientation de la maille cristalline de chaque échantillon représentée sur les images SE correspondantes.

Notons pour finir que l'utilisation de l'EBSD comme méthode d'orientation du phosphore noir est peu courante. A notre connaissance, elle n'a été reportée que très récemment (Sep. 2021) dans la littérature par Wu *et al.*<sup>132</sup> pour établir le caractère monocristallin de couches fines de phosphore noir réalisées en PLD.

## 1.2.c Discussion

La Figure IV-8 présente les écarts entre les orientations des axes cristallins identifiées en EBSD (flèches de couleur), et à partir du mode  $B_{2g}$  en spectroscopie Raman (flèches noires) indépendamment de leur nature zigzag ou armchair. Ils sont respectivement de  $1^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $4^\circ$  pour les échantillons 1, 2 et 3. L'écart entre les deux mesures est légèrement plus élevé pour l'échantillon 3, une erreur qui vient sans doute de la difficulté à obtenir un cliché de diffraction pour une couche de seulement 12 nanomètres d'épaisseur en EBSD. Pour des couches plus épaisses, la résolution angulaire EBSD est typiquement de  $1^\circ$ . On note un très bon accord entre les résultats, validant cette première étape de l'orientation cristallographique basée sur la spectroscopie Raman polarisée. Reste encore à voir si l'analyse des modes  $A_g$  permet de lever l'ambiguïté restante sur les axes a ou c.

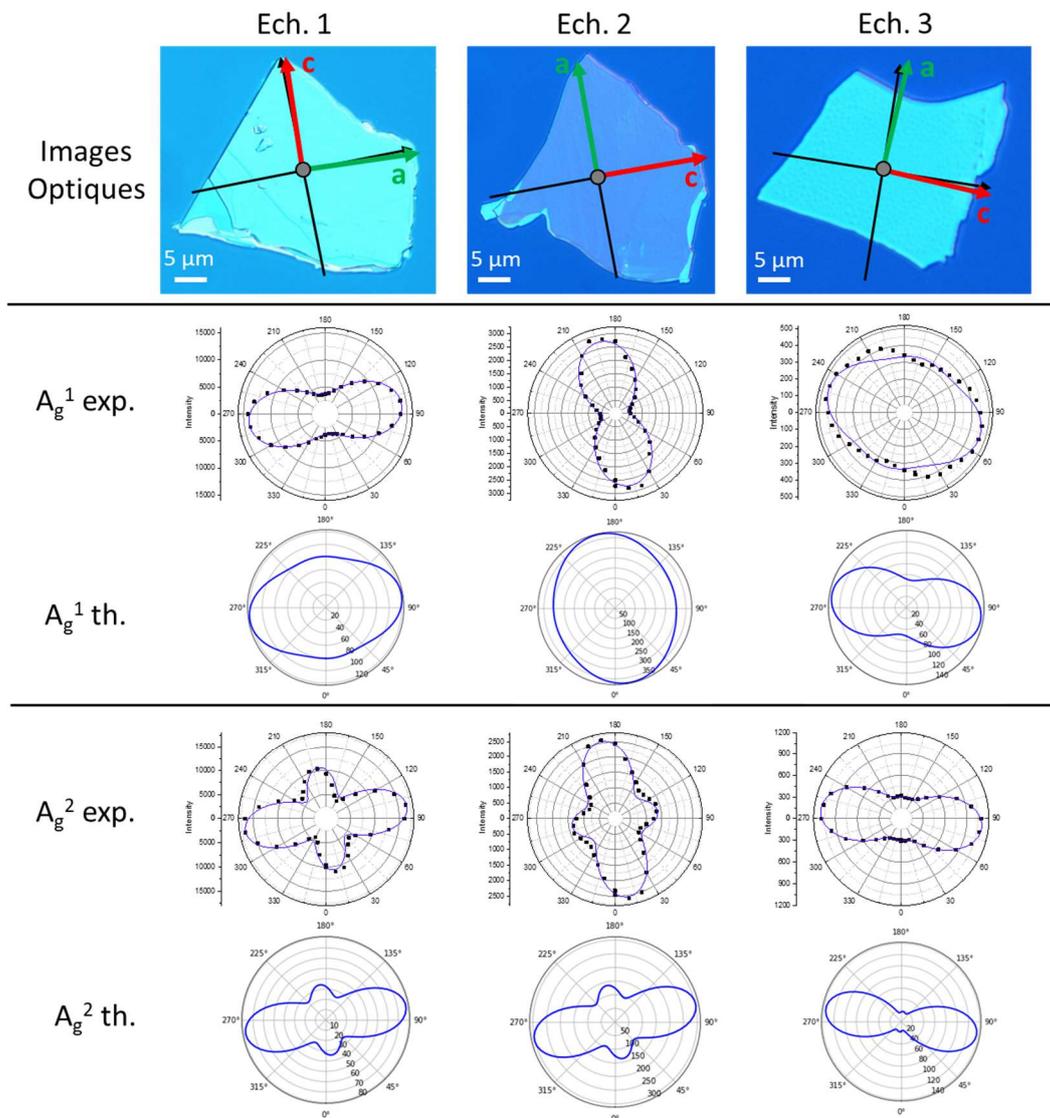


Figure IV-8 - Images optiques et graphes polaires des intensités des modes Raman  $A_g^1$  et  $A_g^2$  en configuration parallèle de films 2D expérimentales (exp.) et calculées (th.). Les orientations cristallines prévues par le Raman et l'EBSD sont reportées par des flèches noires et de couleur sur les images optiques.

Pour l'échantillon 1 (180 nm), les mesures expérimentales sont en bon accord avec les simulations. Comme attendu pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 150 nm, le mode  $A_g^1$  est bien dirigé suivant l'axe zigzag.

Pour l'échantillon 2 (60 nm), le mode  $A_g^1$  pointe principalement sur l'axe zigzag comme attendu et permet d'identifier les axes. Le mode  $A_g^2$  est cependant mal décrit et pointe suivant zigzag expérimentalement et suivant armchair théoriquement. On confirme ici expérimentalement que le mode  $A_g^2$  est plus sensible aux interférences et du coup plus difficile à interpréter pour l'orientation cristallographique de couches minces de phosphore noir.

Pour l'échantillon 3 (12 nm), les diagrammes angulaires pointent bien dans la direction armchair comme attendu. Les profils simulés pour une épaisseur de 12 nm correspondent bien à ceux observés : les deux modes  $A_g$  pointent suivant armchair avec des profils à deux lobes. On note un profil légèrement plus isotrope pour les mesures de  $A_g^1$  que celui prévu par la théorie.

Pour les deux films 2D de 60 et 180 nm, l'axe zigzag (a) est situé sur les maxima d'intensité du mode  $A_g^1$  comme pour le cristal 3D. *A contrario*, l'intensité maximale du film 2D de 12 nm est située suivant l'axe armchair (c). On trouve une épaisseur d'inversion dans l'intervalle [60-12] nm, ce qui correspond bien avec les simulations prévoyant une première inversion vers 58 nm. De façon similaire plusieurs auteurs montrent une inversion des intensités maximales du mode  $A_g^1$  entre deux cristallites d'épaisseurs similaires aux nôtres : Kim *et al.*<sup>199</sup> entre 5 et 65 nm ( $\lambda = 514$  nm), Zou *et al.*<sup>256</sup> entre 8 et 57 nm ( $\lambda = 532$  nm), Mao *et al.*<sup>257</sup> entre 10 et 50 nm ( $\lambda = 514$  nm). On confirme ici expérimentalement que l'identification des axes à l'aide des intensités du mode  $A_g^1$  est fiable à faible épaisseur et à haute épaisseur.

Plusieurs écarts observés entre l'expérience et la théorie sont cependant notés. En premier lieu, la mauvaise orientation du mode  $A_g^2$  de l'échantillon 2. En second lieu, les différences de forme du diagramme angulaire pour le mode  $A_g^1$ . La forme est attendue relativement isotrope pour les deux premiers échantillons (mesurés plus oblongues) et oblongue pour le troisième (mesuré plus isotrope). Ces écarts suggèrent que notre modèle tend à sous-évaluer le rapport  $I_{A_g^a}^a/I_{A_g^c}^c$  pour les deux modes. Une correction de ce rapport, en exacerbant la composante suivante zigzag par exemple, permettrait de pallier les écarts observés. Ceux-ci pourraient être dus aux incertitudes restantes sur les indices de réfraction du phosphore noir, dont les valeurs ne font pas consensus<sup>199,257,258</sup>. En particulier, le coefficient d'extinction joue un rôle majeur dans le comportement du modèle et varie du simple au quintuple selon la publication prise pour référence<sup>199,257</sup>. Une autre hypothèse est que les valeurs des tenseurs Raman mesurées pour le cristal et utilisées pour les simulations semblent évoluer à faible épaisseur, comme suggéré par certains auteurs<sup>99,200</sup>. Enfin, la passivation des échantillons n'est pas prise en compte et pourrait influencer sur le comportement général du modèle.

Une alternative à ce problème peut sans doute être trouvée en remarquant l'inégalité sur les éléments du tenseur Raman évalués en partie 1.1.b (p90) pour le cristal 3D :  $\left| \frac{a_1}{c_1} \right| > \left| \frac{a_2}{c_2} \right|$ . Zou *et al.*<sup>256</sup> ont récemment proposé (Juil. 2021) d'utiliser le critère qui en découle pour les intensités Raman :  $I_{A_g^c}^c \cdot I_{A_g^a}^a / I_{A_g^c}^c \cdot I_{A_g^a}^a > 1$ . Les auteurs montrent expérimentalement et avec des calculs que

cette inéquation est vérifiée sur une large gamme d'épaisseur (3 à 170 nm de phosphore noir). Nous confirmons ce résultat sur nos échantillons 3D et 2D comme résumé Tableau IV-3. L'évaluation de ce rapport après les mesures des diagrammes angulaires des modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$  peut donc fournir un critère robuste pour lever l'ambiguïté restante sur les axes zigzag et armchair, après l'analyse du mode  $B_{2g}$ .

Echantillons	$I_{A_g^2}^c \cdot I_{A_g^1}^a / I_{A_g^1}^c \cdot I_{A_g^2}^a$
Cristal massif (> 100 $\mu\text{m}$ )	2.41
Echantillon 1 (180 nm)	3.10
Echantillon 2 (60 nm)	2.50
Echantillon 3 (12 nm)	2.78
Théorie	2.74

Tableau IV-3 – Rapports d'intensité Raman  $I_{A_g^2}^c \cdot I_{A_g^1}^a / I_{A_g^1}^c \cdot I_{A_g^2}^a$  expérimentaux pour différentes épaisseurs de phosphore noir.

En conclusion, nous avons montré comment la spectroscopie Raman polarisée permet d'orienter avec une précision de l'ordre du degré les échantillons de phosphore noir, aussi bien pour les couches épaisses 3D que pour les couches d'épaisseur nanométrique.

Un premier mode opératoire a été défini pour l'orientation complète des cristaux épais (> 1  $\mu\text{m}$ ) qui repose sur l'analyse des seuls modes  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  en configuration parallèle. Il nous a permis d'orienter un cristal pour réaliser une lame FIB dans l'axe de zone choisi pour l'observation TEM. Un modèle prenant en compte l'anisotropie des indices de réfraction du phosphore noir nous a permis d'évaluer les éléments des tenseurs Raman du cristal 3D.

Nous avons mis en évidence que la compréhension des diagrammes angulaires de Raman polarisé pour les couches minces (< 1  $\mu\text{m}$ ) de phosphore noir nécessite de prendre en compte les effets de réflexions et d'interférences liés au substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Un modèle a été développé et appliqué. Grâce à des échantillons de phosphore noir exfolié mesurés en EBSD, nous avons montré que l'analyse conjointe des trois modes  $B_{2g}$ ,  $A_g^1$  et  $A_g^2$  est nécessaire pour une orientation complète et sans ambiguïté des axes cristallins du phosphore noir dans ce régime. Ces résultats ont également confirmé qu'un modèle fondé sur des paramètres de tenseur indépendants de l'épaisseur est suffisant pour décrire les diagrammes angulaires Raman du point de vue de l'orientation cristallographique.

## 2. Modes Raman du phosphore noir exfolié

Lorsque l'épaisseur atteint quelques couches atomiques, les symétries du réseau cristallin sont réduites par la limitation des translations entre les feuillets existants dans un cristal 3D. Pour les couches fines, l'absence de périodicité en translation suivant l'axe  $b$  nécessite de prendre en compte une maille à  $4L$  atomes pour  $L$  couches de phosphore noir. Le nombre de modes de vibration possibles augmente ainsi avec le nombre de couches, passant de 12 modes pour le cristal 3D à  $12L$  modes pour un cristal de  $L$  couches atomiques. Les variations de groupes d'espace entre le cristal 3D et les cristallites 2D de nombre de couches pair et impair occasionnent des changements dans l'activité optique des modes de vibration, rendant actifs plusieurs d'entre eux à haute et basse fréquence.

Le fait d'exciter le phosphore noir avec un laser dont l'énergie (2.4 eV) est supérieure au gap (0.3 eV) peut nous placer en conditions de Raman résonant : le laser diffusé excite également un état électronique situé à la même énergie que celle du laser. Parfois utilisé pour exacerber un signal faible<sup>259</sup>, ces conditions peuvent également lever certaines règles de sélection, faisant apparaître de nouveaux modes de vibration<sup>260</sup>. Dans notre cas, il a été montré par Wang *et al.*<sup>261</sup> que notre laser utilisé (2.4 eV) nous plaçait en condition de résonance pour les couches épaisses de phosphore noir.

Dans cette partie, l'excitation est réalisée à l'aide d'un laser 514 nm en polarisation circulaire et d'une puissance de 1 mW sur l'échantillon, sauf mention contraire. Nous tenterons de répertorier et de comprendre l'origine des nouveaux et nombreux modes que nous avons observés en spectroscopie Raman sur les cristaux exfoliés de phosphore noir.

### 2.1 Modes haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ )

#### 2.1.a De $340 \text{ cm}^{-1}$ à $500 \text{ cm}^{-1}$

Nous nous intéressons en premier lieu au spectre classique entre  $340 \text{ cm}^{-1}$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  regroupant les trois principaux modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  qui ont été utilisés pour l'orientation cristallographique. Caractéristiques des vibrations intra-plans, ceux-ci sont théoriquement moins affectés par les variations d'épaisseur que les modes de vibration inter-plans. Hormis certaines études<sup>110,200,262</sup>, ils sont régulièrement oubliés des études sur les effets de basse dimensionnalité.

La Figure IV-9 montre des spectres typiques obtenus sur des cristaux 2D de phosphore noir obtenus par exfoliation allant de 2 à 12 feuillets atomiques ( $L$ ) et passivés par 10 nm d'alumine. Les résultats obtenus sur un cristal 3D (*bulk*) sont indiqués pour comparaison.

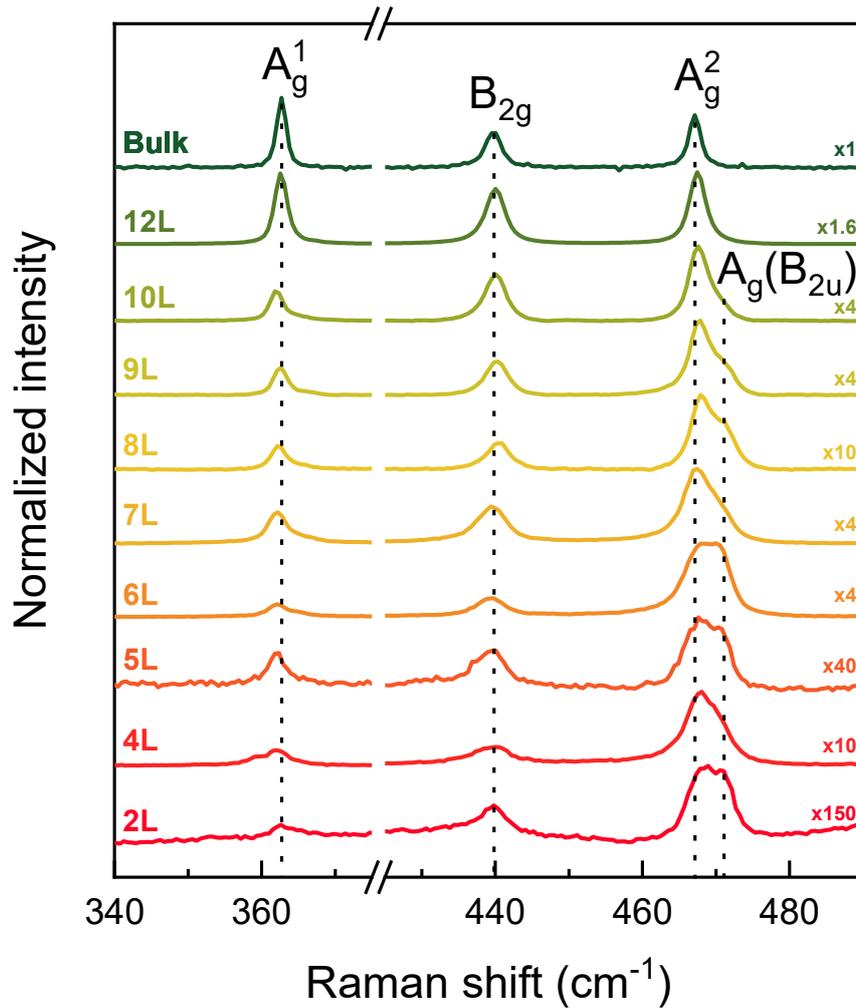


Figure IV-9 – Spectres Raman de couches minces de L feuillets atomiques de phosphore noir exfolié et d'un cristal massif (bulk).

Les trois modes ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ) du cristal massif sont observés sur les couches atomiques. Plusieurs éléments sont à noter sur le nombre et la forme des pics. Premièrement, leurs fréquences restent à peu près constantes malgré la réduction d'épaisseur. Les écarts de fréquence sont au plus de  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ) par rapport aux valeurs du cristal massif. Ce phénomène a déjà été souligné pour le phosphore noir<sup>200,262</sup> et d'autres matériaux 2D comme le graphène<sup>202</sup> ou le hBN<sup>203</sup>. Il indique que les couches atomiques de phosphore noir conservent leur structure cristalline dans le plan après exfoliation.

Deuxièmement, on note l'apparition d'autres pics à faible épaisseur. Le plus flagrant est le mode à  $471 \text{ cm}^{-1}$  noté  $A_g(B_{2u})$  en reprenant la notation de Phaneuf l'Heureux *et al.*<sup>200</sup> qui souligne sa proximité avec le mode infrarouge  $B_{2u}$ . Le mode  $A_g(B_{2u})$  est observé avec une intensité comparable à  $A_g^2$  pour les couches fines (2L ou 6L) et s'estompe à mesure que l'épaisseur augmente. Il n'est plus détecté au-delà de 12 couches atomiques. Ce pic est dû à un dédoublement de Davydov<sup>200,263,264</sup>. Il est à noter que pour 2L, le dédoublement de Davydov n'est pas prévu. Le

mode  $A_g(B_{2u})$  provient de la combinaison des modes infrarouge  $B_{2u}$  des différentes couches atomiques, qui devient active en Raman. Si la résolution du spectromètre n'est pas suffisante, on peut croire que le pic  $A_g^2$  se décale vers les hautes énergies à mesure que l'épaisseur décroît<sup>85,134</sup>, alors qu'en réalité apparaît un pic supplémentaire  $A_g(B_{2u})$  proche du  $A_g^2$ .

Une déconvolution des spectres met aussi en évidence des pics supplémentaires  $D_1$ ,  $D_1'$  et  $D_2$  présentés sur la Figure IV-10. Les deux premiers sont proches du pic  $A_g^1$  à  $359.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ) et  $364.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_1'$ ). Le troisième se situe entre les pics  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  vers  $460 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$ ). On note des rapports d'intensité  $I_{D_1}/I_{A_g^1}$  et  $I_{D_1'}/I_{A_g^1}$  supérieurs à 1 pour les couches fines (4L par exemple) qui diminuent pour un plus grand nombre de couches (6L, 10L) et disparaissent pour le cristal massif. Contrairement aux pics  $D_1$ , le pic  $D_2$  ne semble pas avoir une intensité croissante vis-à-vis du nombre de couches.

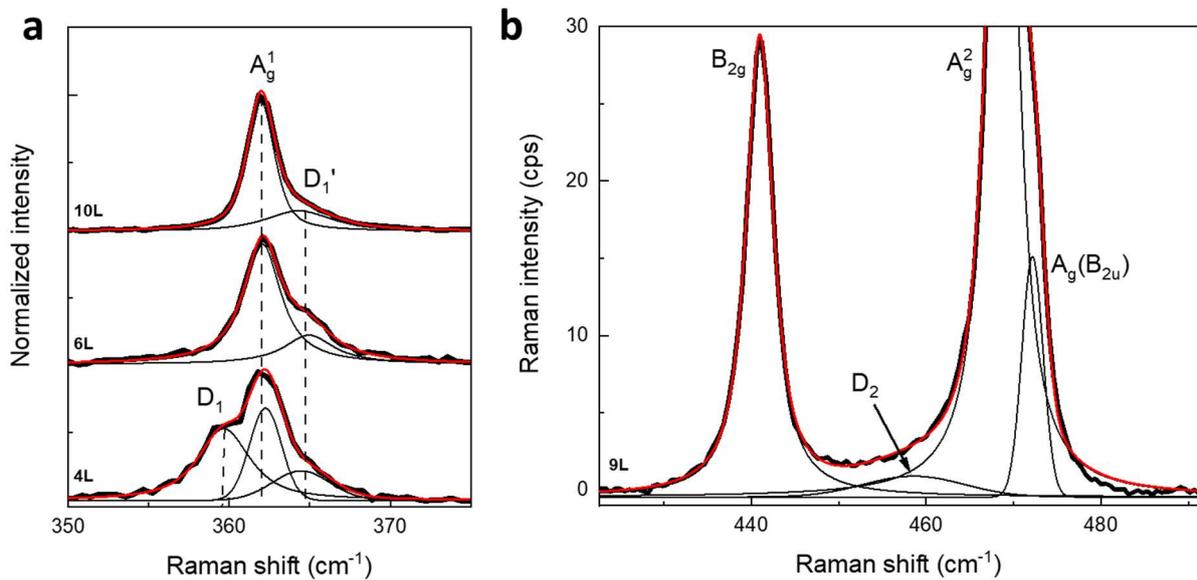


Figure IV-10 – Déconvolutions des spectres Raman pour des couches atomiques de phosphore noir de 4, 6, 9 et 10L montrant : (a) les bandes  $D_1$  et  $D_1'$  proche de  $A_g^1$  et (b) la bande  $D_2$  entre  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ .

Favron *et al.*<sup>262</sup> associent ces pics à des modes de second ordre activés par des défauts comme cela peut être le cas pour les bandes D du graphène<sup>265</sup> et exacerbés par les conditions de résonance. Les auteurs montrent que le pic  $D_2$  tend notamment à croître avec l'exposition à l'air. Étant proche en fréquence de  $A_g^2$ , il participe au fait que le ratio  $A_g^1/A_g^2$  analysé à faible résolution tend à diminuer avec la dégradation (voir chapitre II, p44). Notons que pour les échantillons présentés, on trouve un rapport d'intensité  $I_{D_2}/I_{A_g^2}$  d'au plus 0.05 en deçà des valeurs publiées<sup>262</sup> pour des échantillons dégradés (0.25) et fraîchement clivés (0.09). Cela atteste, une nouvelle fois, de la bonne conservation de nos échantillons grâce à la passivation.

Après déconvolution, la Figure IV-11.a montre l'évolution des largeurs à mi-hauteur des trois modes ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ) avec l'épaisseur du phosphore noir. On constate que pour des épaisseurs supérieures à une dizaine de nanomètres, les largeurs à mi-hauteur des trois modes sont

sensiblement égales à celle des valeurs typiques du cristal massif à environ 1.7, 2.6 et 1.9  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ). Les largeurs augmentent de façon monotone à mesure que l'épaisseur diminue jusqu'à 4 - 5L (2 - 2.5 nm) pour atteindre des valeurs maximales proches de 3.5, 6.5 et 5  $\text{cm}^{-1}$ . Ce comportement est connu pour le phosphore noir<sup>110,134,139</sup> et plus généralement pour un grand nombre de matériaux 2D<sup>266-269</sup>. Plus curieusement, on observe un léger affinement des trois modes pour la bicouche, déjà observé et attribué aux effets de Davydov<sup>200</sup>. Le dédoublement de Davydov n'intervient qu'à partir de 3L, expliquant l'affinement des raies observé pour 2L. L'élargissement des modes à faible épaisseur pourrait également provenir de la réduction du temps de vie des phonons, due par exemple aux effets de confinement de phonons, de diffusion des phonons au niveau des défauts ou des bords de l'échantillon, aux effets de surface exaltant les interactions phonon-phonon ou électron-phonon ...<sup>268,270</sup>.

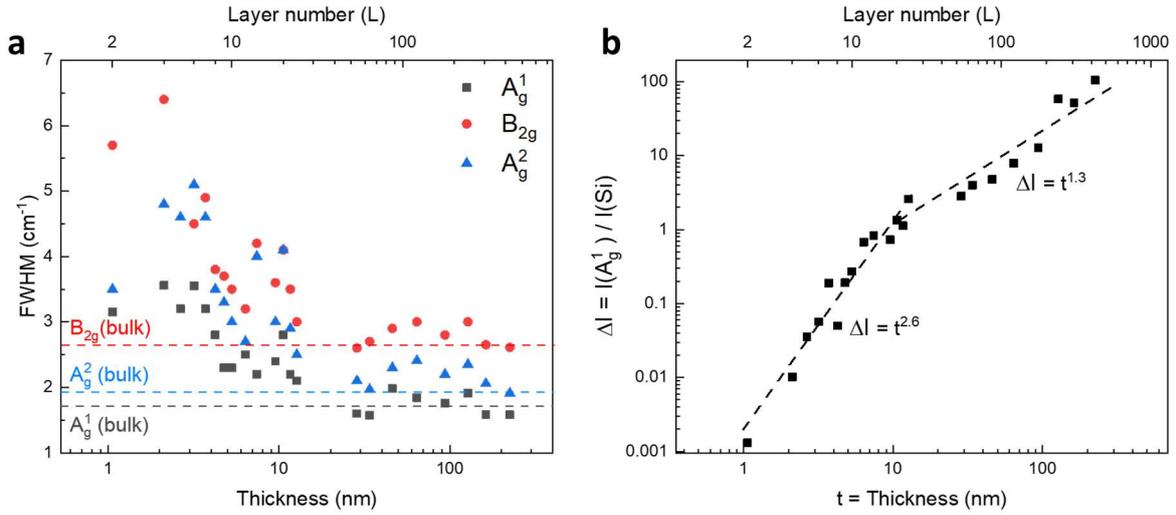


Figure IV-11 – (a) Évolution de la largeur à mi-hauteur des trois modes  $A_g^1$  (carré noir),  $B_{2g}$  (rond rouge) et  $A_g^2$  (triangle bleu). Les traits pointillés correspondent aux valeurs typiques du cristal. (b) Évolution du rapport  $\Delta I = I(A_g^1)/I(\text{Si})$  en fonction de l'épaisseur (e).

Pour terminer cette partie, nous avons également analysé le rapport d'intensité intégrée ( $\Delta I$ ) entre les pics  $A_g^1$  et celui du substrat silicium. Il est tracé en fonction de l'épaisseur (t) sur la Figure IV-11.b. Ce rapport augmente à mesure que l'épaisseur augmente à cause de l'absorption accrue des échantillons épais, passant d'environ  $1.10^{-3}$  pour la bicouche à 100 pour un échantillon de 200 nm. Pour les couches atomiques jusqu'à 10 nm environ, on observe une évolution sur-linéaire en  $t^{2.6}$ . Au-dessus de 10 nm un comportement quasi-linéaire est observé ( $t^{1.3}$ ). Nos mesures semblent alors en accord avec Lu *et al.*<sup>134</sup> qui ont observé une évolution quadratique du rapport  $\Delta I$  à l'échelle des couches atomique, plutôt qu'avec le modèle linéaire proposé par Castellanos Gomez *et al.*<sup>85</sup> La mesure de  $\Delta I$  peut donner une idée assez précise de l'épaisseur du cristal de phosphore noir (typiquement 1L ou mieux pour  $t < 10$  nm), et donne accès à une plus grande gamme d'épaisseurs que le contraste optique étudié au chapitre II, p36.

2.1.b De  $150\text{ cm}^{-1}$  à  $250\text{ cm}^{-1}$ 

Certains changements sont également détectés dans la gamme entre  $150\text{ cm}^{-1}$  et  $250\text{ cm}^{-1}$ .

La Figure IV-12 montre un spectre Raman haute fréquence d'un cristal de phosphore noir de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur. En plus des trois modes attendus  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  ainsi que celui du silicium, un zoom autour de  $200\text{ cm}^{-1}$  met en évidence trois modes supplémentaires de faible intensité ( $400$  fois plus faible que  $A_g^2$ ). Ils sont composés d'un pic large (FWHM  $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ ) à faible énergie ( $173\text{ cm}^{-1}$ ) associé au mode infrarouge  $B_{1u}$  et de deux pics fins (FWHM  $\sim 1.5\text{ cm}^{-1}$ ) à  $194\text{ cm}^{-1}$  et  $230\text{ cm}^{-1}$  associés aux modes Raman  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$ , normalement indétectables en configuration de rétrodiffusion. Nous avons également observé ces modes sur des cristallites d'épaisseur plus fine ( $< 10\text{ nm}$ ) avec une intensité typique deux à trois ordres de grandeur inférieure à celle des modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ . Wang *et al.*<sup>261</sup> ont étudié ces modes sur un film épais de  $65\text{ nm}$ . Grâce à une étude multi-longueur d'onde d'excitation couplée à des calculs théoriques, ils ont démontré que l'excitation à  $514\text{ nm}$  ( $2.4\text{ eV}$ ) correspond à une condition de résonance expliquant ainsi la présence de ces modes *a priori* interdits. Des processus similaires ont pu être mis en évidence dans d'autres matériaux 2D dont le  $\text{MoS}_2$ <sup>271,272</sup> ou le  $\text{WS}_2$ <sup>273</sup>.

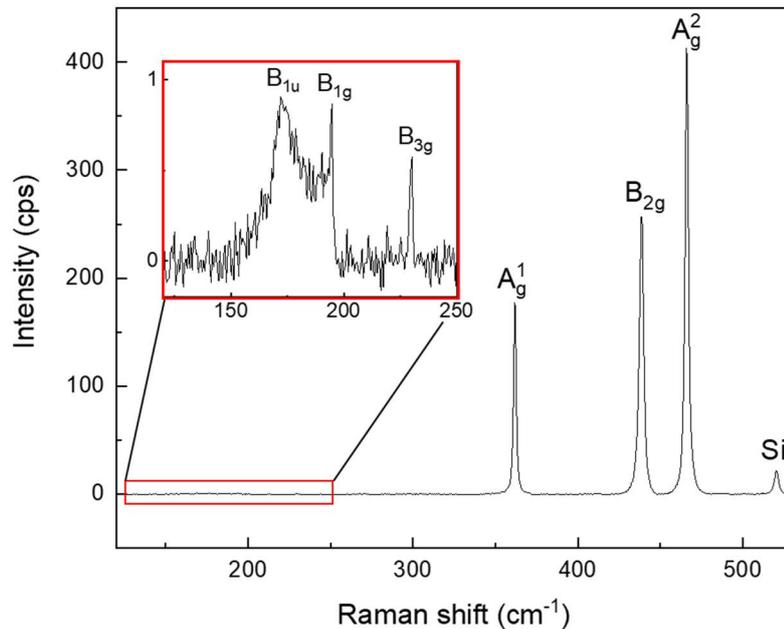


Figure IV-12 – Spectre Raman haute fréquence d'un film 2D de phosphore noir de  $60\text{ nm}$  présentant les trois modes  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  ainsi que le pic du silicium. Un zoom vers  $200\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de trois modes supplémentaires attribués à  $B_{1u}$  ( $173\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $194\text{ cm}^{-1}$ ) et  $B_{3g}$  ( $230\text{ cm}^{-1}$ ). Laser  $514\text{ nm}$  en polarisation circulaire,  $P = 2\text{ mW}$ .

Le mode  $B_{1u}$  correspond à un mode de vibration intra-plans où les atomes vibrent suivant la direction d'empilement (b). Sa fréquence calculée est de  $213\text{ cm}^{-1}$ <sup>274</sup> et le mode est observé en

infrarouge à des fréquences légèrement plus faibles :  $138 \text{ cm}^{-1}$  pour Sugai *et al.*<sup>190</sup> ou  $132 \text{ cm}^{-1}$  pour Terada *et al.*<sup>275</sup>. Les règles de symétrie font que  $B_{1u}$  est théoriquement inactif en Raman.

Les modes  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$  correspondent à des modes de vibration intra-plans suivant les axes zigzag (a) et armchair (c) respectivement. Leurs fréquences sont calculées à  $195 \text{ cm}^{-1}$  et  $232 \text{ cm}^{-1}$ <sup>274</sup> et les modes sont observés en excitation suivant a ou c : Sugai *et al.*<sup>190</sup> ( $197 \text{ cm}^{-1}$  et  $233 \text{ cm}^{-1}$ ). Vis-à-vis des règles de sélection, les modes ne sont pas observables en configuration de rétrodiffusion suivant l'axe b. D'abord détectés sur les bords des cristallites et associés à des effets de bords<sup>276</sup>, ils ont été par la suite observés au centre des échantillons<sup>261</sup>. D'après Tan *et al.*<sup>277</sup>, l'intensité de ces modes interdits est proportionnelle à  $(Ka)^2$ , K étant le vecteur d'onde du phonon et a le rayon de Bohr de l'exciton<sup>278,279</sup>. Ce dernier doit être bien supérieur au paramètre de maille pour que les modes soient détectables. L'étalement de l'exciton dans le cristal massif sera calculé dans le chapitre V et celui-ci sera trouvé 27 et 14 fois plus grand que le paramètre de maille suivant les directions zigzag et armchair. L'étalement excitonique diminue aux faibles épaisseurs, mais pourrait expliquer l'observation de ces modes interdits dans une certaine gamme d'épaisseur du phosphore noir, comme dans d'autres semiconducteurs conventionnels<sup>280</sup> ou 2D<sup>281</sup>. Une limitation de l'interprétation proposée est que les excitons du phosphore noir massif ne sont pas stables à température ambiante comme cela sera montré au chapitre V.

En conclusion, nos échantillons de grande qualité nous ont permis d'observer des effets fins sur les modes Raman haute fréquence. L'ensemble des modes mentionnés dans la littérature a pu être observé.

## 2.2 Modes basse fréquence ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ )

En 2012, Tan *et al.*<sup>202</sup> publie une étude précurseur sur l'évolution de la fréquence du mode de vibration inter-plans du graphite en fonction de son épaisseur. Ces derniers montrent une évolution monotone du mode de cisaillement variant de  $43 \text{ cm}^{-1}$  pour le graphite à  $31 \text{ cm}^{-1}$  pour la bicouche de graphène. Ces modes basse fréquence, caractéristiques des matériaux lamellaires, ont ensuite été observés et étudiés dans des isolants comme le hBN<sup>203</sup>, des semi-conducteurs comme les TMDCs<sup>282</sup>, des isolants topologiques comme les  $\text{Bi}_2(\text{Se,Te})_3$ <sup>283</sup> ou le phosphore noir<sup>207,208,284</sup>. Plus récemment, le domaine s'est élargi à l'étude des différences d'empilements dans le graphène<sup>285</sup> et les TMDCs<sup>286</sup>, des hétérostructures diverses (Gr/MoS<sub>2</sub><sup>287</sup>, MoS<sub>2</sub>/ WSe<sub>2</sub><sup>288</sup> ...) et de l'interaction avec le substrat<sup>289</sup>.

### 2.2.a Modes inter-plans

Pour le phosphore noir, on distingue trois types de modes inter-plans. Les modes de respiration ou *Breathing* ( $B_n$ ) sont relatifs aux vibrations orthogonales au plan des couches atomiques tandis que les modes de cisaillement ou *Shear* sont relatifs aux vibrations parallèles au plan des couches atomiques suivant les directions cristallographiques zigzag ( $C_n^a$ ) ou armchair ( $C_n^c$ ).

Pour le cristal massif, ces trois modes sont associés à des branches acoustiques d'énergie nulle au

point  $\Gamma$ . Ces modes ne sont donc pas visibles en spectroscopie Raman mais ont pu être étudiés en diffusion neutronique inélastique<sup>290</sup> ou en diffusion Brillouin<sup>291</sup>.

Parmi les  $12L$  modes de vibration attendus pour un cristal de  $L$  couches atomiques,  $3L$  modes sont attendus à basse fréquence en deçà de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Selon la parité de  $L$ , le groupe d'espace change et le nombre et les symétries des modes varient :

- Si  $L$  est pair, il existe  $3(L/2)$  modes Raman et  $3((L/2)-1)$  modes infrarouge. Pour les modes de respiration, celui de plus haute énergie est actif Raman ( $A_g$ ). Pour les modes de cisaillement, le mode de plus haute énergie est également actif Raman ( $B_{1g}$  suivant zigzag,  $B_{3g}$  suivant zigzag).
- Si  $L$  est impair, il existe  $3(L-1)/2$  modes Raman et  $3(L-1)/2$  modes infrarouge. Pour les modes de respiration, celui de plus haute énergie est actif infrarouge ( $B_{2u}$ ). Pour les modes de cisaillement, le mode de plus haute énergie est également actif infrarouge ( $B_{3u}$  suivant zigzag,  $B_{1u}$  suivant zigzag).

Les fréquences de ces modes ont été calculées par DFT par plusieurs auteurs<sup>206,284,292,293</sup> comme pour les modes de respiration  $B_n$  en Figure IV-13.a tirée de Ling *et al.*<sup>284</sup>. Pour chaque épaisseur, on observe l'alternance des modes Raman (en rouge) et infrarouge (en noir). La fréquence des modes est décroissante à mesure que le nombre de couche augmente. Les différentes études montrent que l'évolution des fréquences peut être modélisée avec le modèle de la chaîne linéaire.

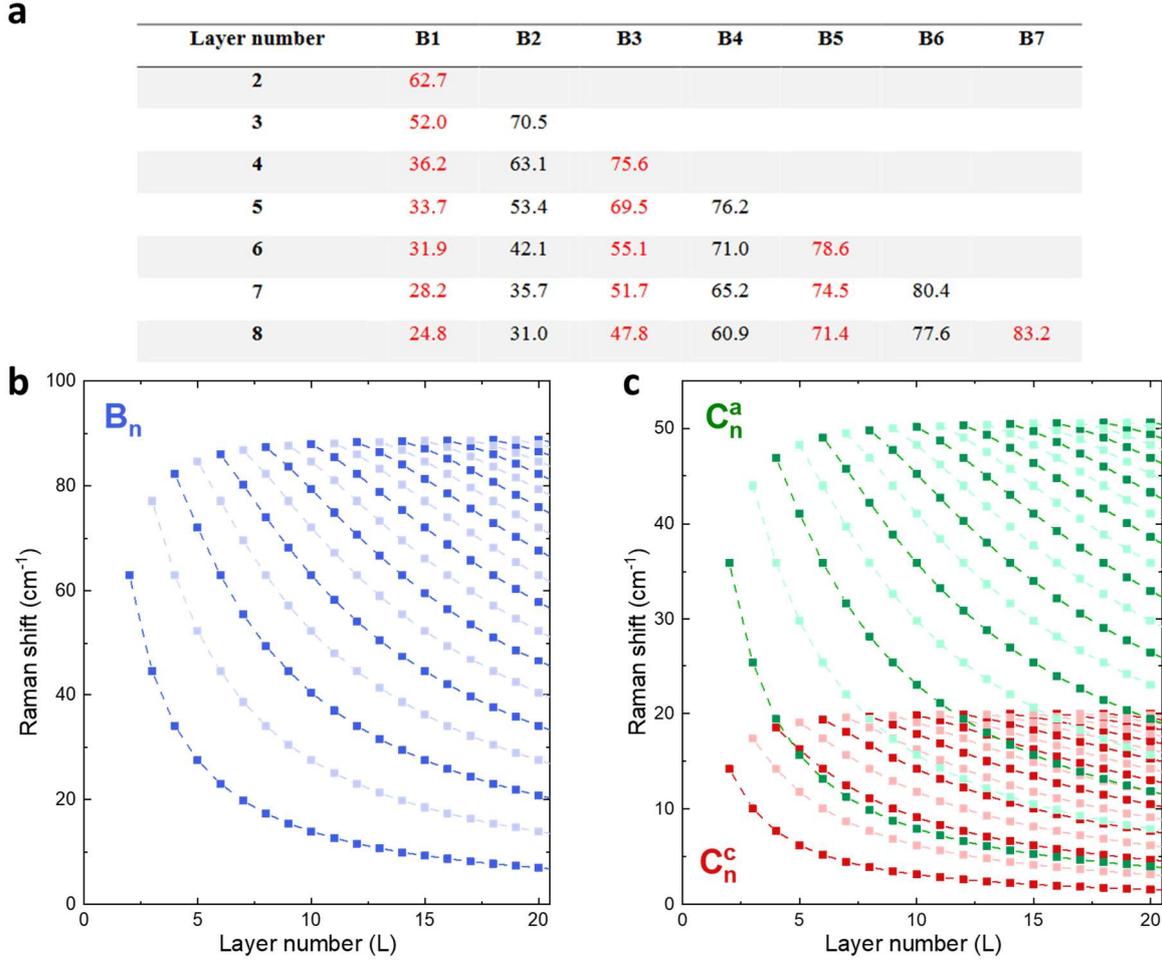


Figure IV-13 – (a) Modes de respiration ( $B_n$ ) calculés par le modèle de la chaîne linéaire entre 2 et 20 couches atomiques tiré de Ling *et al.*<sup>284</sup>. Modes de respiration (b) et de cisaillement (c) suivant zigzag ( $C_n^a$ ) et armchair ( $C_n^c$ ) calculés par le modèle de la chaîne linéaire entre 2 et 20 couches atomiques (L). Les carrés foncés (resp. clairs) représentent les modes actifs Raman (resp. infrarouge).

Dans ce modèle, on considère un cristal de L feuillets atomiques interagissant seulement avec les feuillets adjacents. Le système se ramène à une chaîne linéaire de L plans atomiques reliés le long de l'axe b par L-1 ressorts. Les fréquences attendues pour un cristal de L plans sont déduites à partir de l'expression (4).

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 \pm \cos\left(\frac{n\pi}{L}\right)} \quad (4)$$

Avec  $n \in [1, (L-1)]$ , indice des modes pour un cristal de L couches,  $\omega_0$  : pulsation du mode pour la bicouche. Les modes basse fréquence peuvent alors être représentés sous forme de branches comme montrés Figure IV-13.b pour les modes de respiration et Figure IV-13.c pour les modes de cisaillement suivant les deux axes. L'évolution en fonction de l'épaisseur et les symétries des modes sont résumées Tableau IV-4.

	$B_n$ modes	$C_n^a$ modes	$C_n^c$ modes
Bulk	$B_{2n}$ (A)	$B_{3n}$ (A)	$B_{1n}$ (A)
Few layers – Even n	$B_{2n}$ (IR)	$B_{3n}$ (IR)	$B_{1n}$ (IR)
Few layers – Odd n	$A_g$ (R)	$B_{1g}$ (R)	$B_{3g}$ (R)
Layer dependance	$\omega_0^B \sqrt{1 - \cos\left(\frac{n\pi}{L}\right)}$	$\omega_0^{Ca} \sqrt{1 - \cos\left(\frac{n\pi}{L}\right)}$	$\omega_0^{Cc} \sqrt{1 - \cos\left(\frac{n\pi}{L}\right)}$

Tableau IV-4 – Modes Raman d'indice n relatifs aux vibrations inter-plans dans le cristal massif (*Bulk*) et les couches fines (*Few layers*). (A) : Mode acoustique ; Modes optiques actifs en Raman (R) ou en infrarouge (IR).

Dans le cas des modes de respiration, une première branche active en Raman  $B_1$  de symétrie  $A_g$  (en traits pointillés foncés Figure IV-13.b) débute pour la bicouche. Une seconde branche  $B_2$  active en Infrarouge de symétrie  $B_{2n}$  (en traits pointillés clairs) débute à plus haute énergie que la première à partir de la tricouche. Une troisième branche active Raman  $B_3$  de symétrie  $A_g$  débute à plus haute énergie que la seconde à partir de la quadricouche, etc.

Dans le cas des modes de cisaillement, l'alternance entre modes Raman et infrarouge est similaire passant d'une symétrie  $B_{1g}$  à  $B_{3n}$  pour la direction zigzag et  $B_{3g}$  à  $B_{1n}$  pour la direction armchair. De façon similaire les branches actives en Raman (resp. infrarouge) sont représentées en traits pointillés foncés (resp. clairs) sur la Figure IV-13.c. La répartition des fréquences des modes de cisaillement est à plus basse énergie que pour les modes de respiration.

### 2.2.b Expériences

La Figure IV-14 présente les spectres Raman Stokes et Anti-Stokes entre  $-100$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$  pour des cristaux de phosphore noir de 2 à 58 couches atomiques. On observe un nombre croissant de modes passant d'un mode unique pour la bicouche à plusieurs dizaines pour des épaisseurs au-delà de 12 couches atomiques. Ceux-ci sont observés jusqu'à une vingtaine de couches. Vers trente nanomètres (58 L), plus aucun pic n'est mesuré à basse fréquence, indiquant que le régime du cristal massif (aucun mode actif Raman à basse fréquence) semble atteint. On note une plus faible intensité des modes autour de  $50 \text{ cm}^{-1}$  les rendant peu discernables sur la Figure IV-14 comparée à ceux situés vers  $80 \text{ cm}^{-1}$  et  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

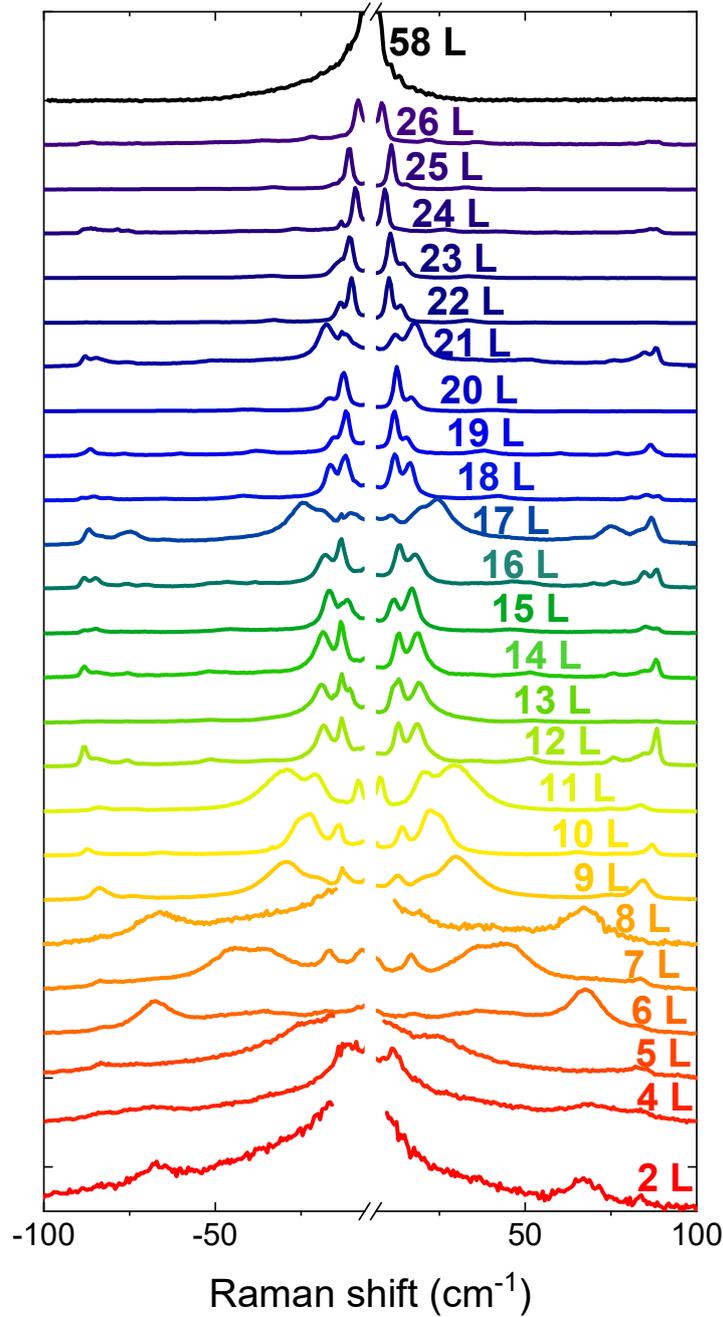


Figure IV-14 – Spectres Raman Stokes et Anti-Stokes enregistrés sur des films 2D de L feuillets atomiques.

Pour la bicouche, un seul pic est observé à  $66 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est cohérent avec les calculs DFT (Jiang *et al.*<sup>292</sup> :  $60.4 \text{ cm}^{-1}$ , Hu *et al.*<sup>206</sup> :  $63.6 \text{ cm}^{-1}$  et Cai *et al.*<sup>293</sup> :  $72.1 \text{ cm}^{-1}$ ) et les précédentes mesures expérimentales (Dong *et al.*<sup>208</sup> :  $71 \text{ cm}^{-1}$  et Mao *et al.*<sup>207</sup> :  $63.6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Cette valeur nous permet d'estimer la constante de raideur  $\alpha$  entre les plans de phosphore noir à l'aide de l'équation (5) et  $\mu = 1.42 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot \text{Å}^{208}$ , masse par cellule unitaire :

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} = 66 \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

On trouve une valeur de  $\alpha = 110.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$  en bon accord avec les mesures de Dong *et al.*<sup>208</sup> ( $127.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ ) et les calculs de Hu *et al.*<sup>206</sup> ( $100.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ ) et Luo *et al.*<sup>205</sup> ( $141.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ ). La constante de raideur trouvée est bien supérieure à celle de beaucoup de matériaux 2D comme le graphène ( $12.8.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ <sup>202</sup>), le hBN ( $16.9.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ <sup>203</sup>), le MoS<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> ( $\sim 86.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ <sup>209</sup>) ou le MoTe<sub>2</sub> ( $78.10^{18} \text{ N.m}^{-3}$ <sup>294</sup>). Ce comportement traduit le fait que l'interaction entre les couches de phosphore noir est plus forte que pour d'autres matériaux 2D. En effet, elle n'est pas uniquement de type dipôle-dipôle (ou Van der Waals) mais a une composante covalente due au recouvrement de densité électronique des paires d'électrons non appariées sur chaque atome de phosphore<sup>205,206</sup>. Cela amène certains auteurs à utiliser le terme de « quasi liaison covalente » entre les couches de phosphore noir<sup>295</sup>.

De plus, la forte interaction entre les couches et la pulsation élevée du mode de respiration de la bicouche entraînent une large gamme de pulsations accessibles avec l'équation (4). Comme observé Figure IV-13.b et Figure IV-14, le premier mode de respiration varie de  $60 \text{ cm}^{-1}$  à  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$ ) entre la bicouche et la dizaine de couches. Pour les mêmes épaisseurs, les modes basse fréquence des autres matériaux 2D varient de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  tout au plus :  $\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$  pour le graphène,  $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$  pour le hBN,  $\Delta\nu = 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$  pour les TMDCs<sup>283</sup>. Cette large gamme sera exploitée dans la partie IV.2.2.d pour déterminer l'épaisseur des couches atomiques de phosphore noir.

Les différents pics des spectres Raman sont déconvolués à l'aide de courbes Pseudo-Voigt comme montré Figure IV-15. Par exemple, le spectre enregistré sur un cristal de 16 couches atomiques montre ainsi dix composantes observables sur la partie Stokes et Anti-Stokes. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont disparates et vont de moins de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode de plus basse énergie à plus de  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour le troisième pic. Tout comme les pics haute fréquence, les pics basse fréquence ont tendance à s'élargir à mesure que l'épaisseur diminue, ce comportement ayant été mentionné à plusieurs reprises dans la littérature<sup>207,284</sup>.

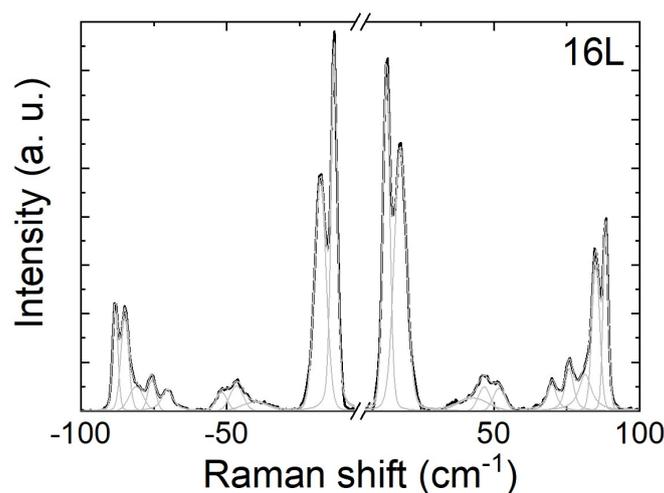


Figure IV-15 - Spectre Raman Stokes et Anti-Stokes enregistré sur un film 2D de 8 nm (16L). Les différentes composantes sont modélisées par des courbes Pseudo Voigt et représentées en gris clair.

### 2.2.c Position en fonction de l'épaisseur

Pour chaque épaisseur, les positions des pics sont extraites des ajustements. Pour gagner en précision et s'affranchir de la calibration du zéro, la fréquence retenue est la moyenne des positions sur la partie Stokes et sur la partie Anti-Stokes (6).

$$\nu_n = (\nu_n^{Stokes} - \nu_n^{Anti-Stokes})/2 \quad (6)$$

La Figure IV-16 présente les fréquences des modes Raman basse fréquence en fonction de l'épaisseur. Les valeurs des positions expérimentales sont superposées avec le modèle de la chaîne linéaire pour les modes de respiration  $B_n$ . Chaque point expérimental (rond plein sur la figure) est associé à la branche du modèle la plus proche. Les points expérimentaux supplémentaires ne pouvant être associés à une branche sont marqués par un cercle noir. Deux raisons peuvent faire qu'un point n'est pas attribué à une branche :

- Sa fréquence est trop éloignée ( $> 5 \text{ cm}^{-1}$ ) d'une branche. C'est le cas du mode non attribué à  $12 \text{ cm}^{-1}$  pour 4 L, trop éloigné de la fréquence du mode théorique de la première branche  $B_1$  ( $34 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Le point est proche en fréquence d'une branche mais une autre composante du même spectre lui est déjà attribuée. C'est le cas du mode non attribué à  $22 \text{ cm}^{-1}$  à 10 L, entouré de deux modes attribués à  $14 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ) et  $26 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2$ ).

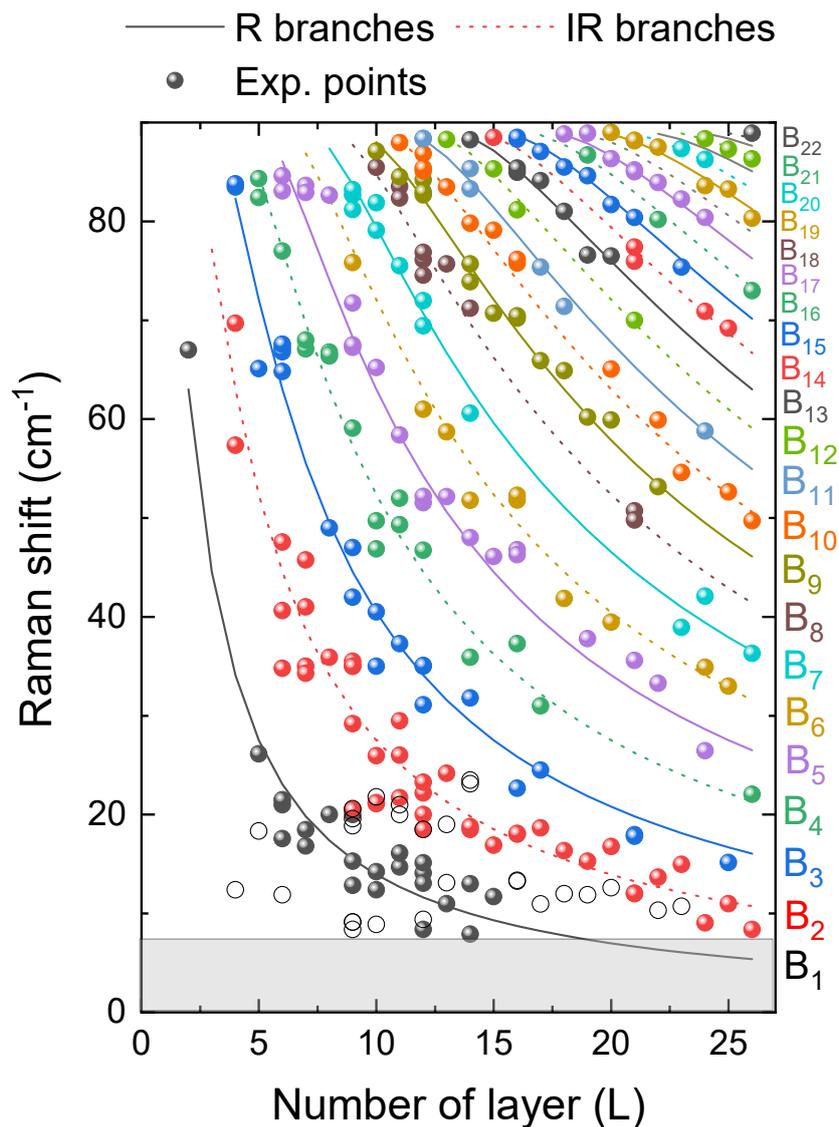


Figure IV-16 - Fréquences des modes basse fréquence expérimentaux (•) et modèle de la chaîne linéaire (—). Les traits pleins correspondent aux modes autorisés Raman, ceux en pointillés aux modes autorisés infrarouge. Les points expérimentaux non-affiliés à une branche linéaire sont marqués par un cercle noir. La zone grise au bas des figures correspond à la limite basse des fréquences mesurables.

Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec le modèle de la chaîne linéaire. Une vingtaine de branches sont mises en évidence avec au moins trois points expérimentaux provenant de trois échantillons d'épaisseurs différentes. Grâce à nos conditions spécifiques de mesure, nous mettons ici en évidence un grand nombre de modes dont la majorité n'a pas été observée dans les travaux précurseurs<sup>207,208,284</sup>.

On remarque que les branches Raman sont autant peuplées que les branches infrarouge. De façon similaire aux modes infrarouge à haute fréquence  $B_{1n}$  et  $B_{2n}$ , leur observation est compatible avec un phénomène de résonance. Leurs intensités étant similaires à celles des modes Raman et ces

derniers étant proches en fréquence, l'apparition des modes infrarouge basse fréquence pourrait provenir des effets de Davydov (*Splitting* ou *conversion*) mis en évidence sur le mode  $A_g(B_{2u})$ . Récemment (Août 2021), Mao *et al.*<sup>207</sup> ont également observé la présence de modes infrarouges dans le spectre basse fréquence de certains échantillons de phosphore noir. Les auteurs attribuent également ce comportement à des effets de résonance.

Plusieurs autres modes sont observés sans que ceux-ci ne puissent être attribués et sont marqués d'un cercle noir sur la Figure IV-16. Ils se retrouvent majoritairement entre  $7 \text{ cm}^{-1}$  et  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Une hypothèse serait que ces modes supplémentaires soient des modes de cisaillement. Premièrement, celle-ci est appuyée par le fait que l'ensemble des modes se situe dans la gamme des modes de cisaillement comme montré Figure IV-17. On constate une tendance au fait que ces modes sont proches des fréquences où les branches de  $C_n^a$  et  $C_n^c$  se juxtaposent. Plus spécifiquement, ils se situent majoritairement sur les deux branches Raman  $C_n^a$  de plus basse énergie (en traits noirs pointillés) accolés à des modes  $C_n^c$ . La somme des intensités de deux modes interdits pourrait expliquer pourquoi ceux-ci sont d'intensité comparable aux modes Raman autorisés. De façon similaire, Tan *et al.*<sup>277</sup> montrent que les modes basse fréquence interdits dans le  $\text{WS}_2$  sont aussi intenses que les modes autorisés en Raman résonant.

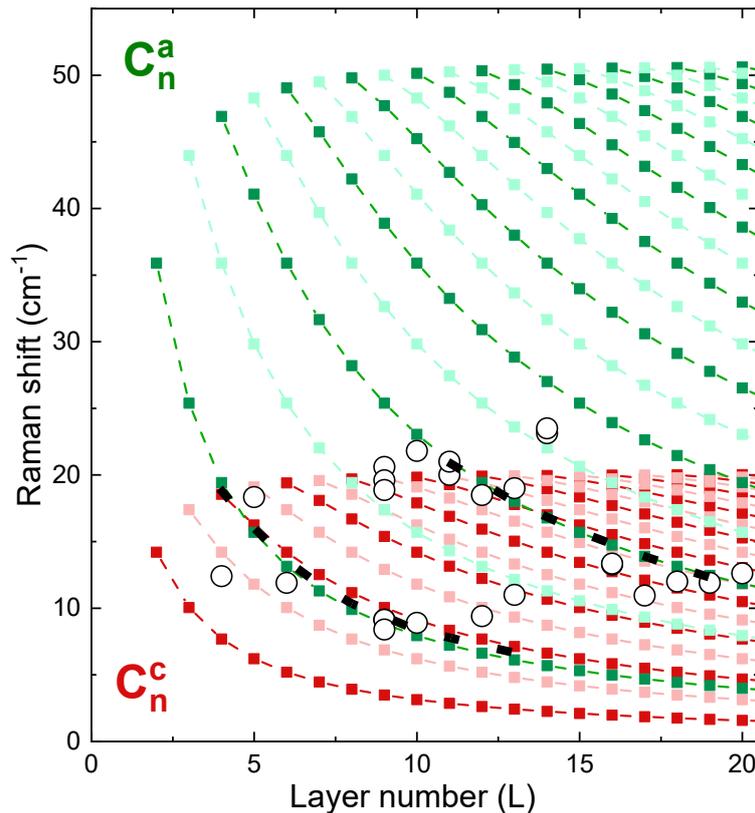


Figure IV-17 – Modes de cisaillement suivant zigzag ( $C_n^a$ ) et armchair ( $C_n^c$ ) calculés par le modèle de la chaîne linéaire entre 2 et 25 couches atomiques. Les points expérimentaux non attribués de la figure IV.16 sont représentés par un cercle noir. Les traits noirs en pointillés relient les deux modes de plus basse énergie de  $C_n^a$

Deuxièmement, les modes de cisaillement sont de même symétrie que les modes observés entre  $150\text{ cm}^{-1}$  et  $250\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de symétries  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$ , censés être inactifs dans nos conditions de rétrodiffusion, sont observés à cause des effets de résonance.

Enfin, Dong *et al.*<sup>208</sup> observent également plusieurs points aberrants ne pouvant être décrits par le modèle de la chaîne linéaire et se situant entre les branches de modes de respiration  $B_1$  et  $B_2$ . N'étant pas en condition de résonance, les auteurs attribuent ces points à des modes de compression collective (CCM – *Compression Collective Mode*) correspondant à la vibration de l'ensemble des L couches avec le substrat. Cette hypothèse est soutenue par une évolution de la fréquence en  $1/\sqrt{L}$  ainsi qu'une isotropie de la dépendance angulaire de l'intensité. Dans notre étude, aucun de ces deux éléments n'est vérifié. La variation de la fréquence des modes supplémentaires ne suit pas une loi en  $1/\sqrt{L}$ . Le comportement en polarisation est anisotrope avec une forme en deux lobes pointant suivant zigzag ou armchair comme montré Annexe B. Cette symétrie s'explique théoriquement par le fort couplage électron-phonon permettant l'observation de modes interdits observés en conditions de résonance<sup>296</sup>. Elle se retrouve par ailleurs pour les modes interdits à haute fréquence du phosphore noir<sup>261</sup> ainsi que dans différents matériaux 2D<sup>277,297</sup>.

En conclusion, les différences entre nos conditions d'excitation ( $\lambda_{\text{Laser}} = 514\text{ nm}$ ) et celles utilisées dans les travaux de Dong *et al.*<sup>208</sup> et Ling *et al.*<sup>284</sup> ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$ ), nous ont amenés à observer de nombreux modes supplémentaires probablement activés par la résonance avec la structure électronique du phosphore noir. On pourrait attribuer les pics supplémentaires entre  $10$  et  $20\text{ cm}^{-1}$  aux modes de cisaillement du phosphore noir observables grâce aux conditions de résonance.

#### 2.2.d Détermination de l'épaisseur en Raman basse fréquence

Depuis les travaux de Tan *et al.*<sup>202</sup> sur les multicouches de graphène, un grand nombre de publications ont démontré l'intérêt de l'analyse des modes Raman basse fréquence pour mesurer précisément l'épaisseur, et ce pour différents matériaux<sup>283</sup> dont le phosphore noir<sup>205,208,284</sup>.

De fait, nos résultats expérimentaux nous incitent à déterminer l'épaisseur d'un échantillon préalablement mesuré en AFM et en contraste optique.

La Figure IV-18.a présente les spectres Raman basse fréquence enregistrés sur le cristal de phosphore noir « en escalier » constitué d'une suite de marches en épaisseur et présenté chapitre II (Figure II-5). Son image en contraste optique dans le vert est rappelée en insert de la Figure IV-18. Les mesures sont espacées d'un pas de  $500\text{ nm}$  sur le profil présenté en insert par une flèche blanche. Les différents spectres sont déconvolués et les fréquences des modes sont reportées en fonction de la position  $x$  du pas de mesure le long du profil sur la Figure IV-18.b.

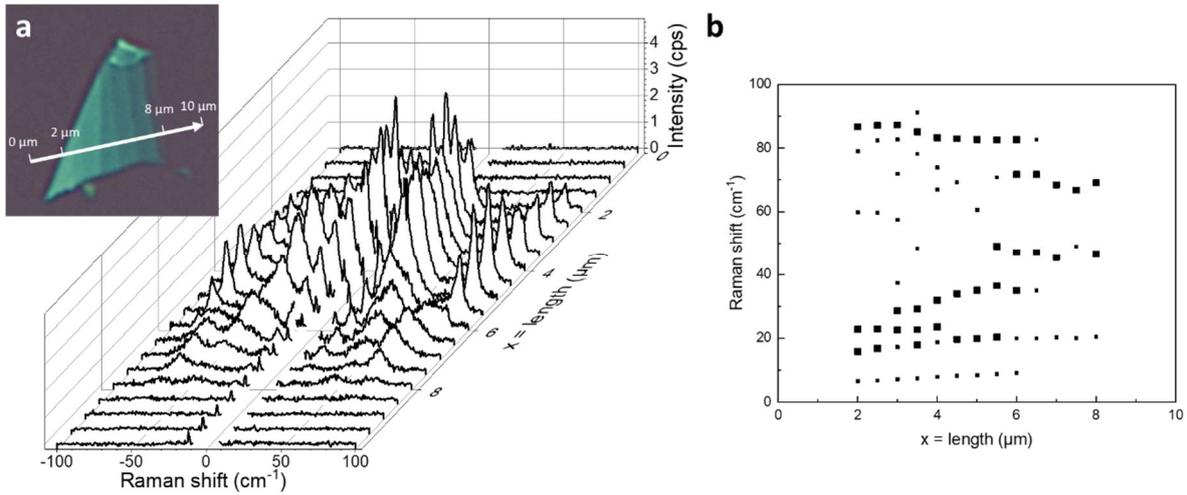


Figure IV-18 – (a) Spectres Raman Stokes et Anti-Stokes enregistrés sur l'échantillon présenté en insert. Les mesures sont réalisées avec un pas de 500 nm le long du profil présenté par une flèche blanche. (b) Fréquences des modes par rapport à la position  $x$  du pas de mesure le long du profil. Les pics les plus intenses sont marqués d'un carré plus épais et sont observés en premier pour l'attribution de l'épaisseur.

Plus le contraste, et donc l'épaisseur, de l'échantillon est faible (position  $x$  entre 6 et 8  $\mu\text{m}$ ), plus le nombre de modes diminue et plus leurs fréquences se rapprochent de celle de la bicouche. Par exemple, le spectre enregistré à  $x=8 \mu\text{m}$  ne comporte que 3 modes entre 20 et 70  $\text{cm}^{-1}$ . A l'inverse, pour une épaisseur plus élevée comme à  $x=3 \mu\text{m}$ , le spectre comporte 9 modes entre 7 et 87  $\text{cm}^{-1}$ .

Avec le grand nombre de modes rendus actifs par les conditions résonantes du Raman, chercher à déterminer l'épaisseur des différentes marches de l'échantillon à partir de ces résultats est plus compliqué que pour les autres semiconducteurs 2D. On a tenté néanmoins de le faire en comparant les fréquences des modes de chaque spectre avec les valeurs expérimentales et théoriques déduites de la chaîne linéaire et présentées Figure IV-16. On cherche à attribuer les pics de plus haute intensité en premier, ceux de moindre intensité nous servant à affiner le résultat.

A titre d'exemple, on détaille le processus pour le spectre enregistré à  $x=8 \mu\text{m}$ . Celui-ci présente deux pics intenses à respectivement 46  $\text{cm}^{-1}$  et 69  $\text{cm}^{-1}$ . Ceux-ci sont en accord avec les modes des branches  $B_3$  (44  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $B_5$  (68  $\text{cm}^{-1}$ ) pour une épaisseur de 9 L (4.5 nm) prévus par la chaîne linéaire. Les modes sont également en bonne concordance avec les valeurs expérimentales à 42  $\text{cm}^{-1}$  et 67.5  $\text{cm}^{-1}$  enregistrées sur un cristal de 9 L. Le spectre montre également un pic moins intense à 21  $\text{cm}^{-1}$ . Celui-ci ne correspond à aucune branche théorique mais est observé expérimentalement pour des échantillons de 9 L à 21  $\text{cm}^{-1}$ . Ces éléments permettent l'attribution de ce spectre à une épaisseur de 4.5 nm avec une incertitude estimée à environ 1 nm.

L'ensemble des estimations d'épaisseur *via* les mesures Raman basse fréquence est présenté Figure IV-19.a. Lorsqu'aucun mode basse fréquence n'est détecté, on attribue une épaisseur nulle. Pour comparaison, le profil AFM du cristal 2D est présenté Figure IV-19.b.

Les mesures correspondent assez fidèlement au profil AFM avec des épaisseurs estimées allant de 4 à 9.5 nm (4.7 à 10 nm pour l'AFM qui possède ses propres limitations liées à la rugosité et au redressement de l'image).

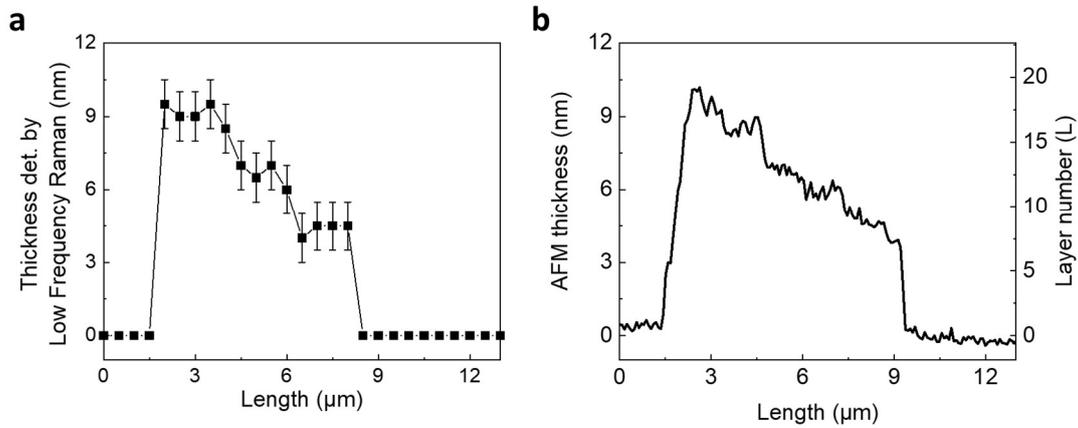


Figure IV-19 – (a) Profil d'épaisseur mesuré à partir des fréquences des modes Raman basse fréquence présentés Figure IV-18. (b) Profil d'épaisseur mesuré par AFM. Les profils sont extraits le long de la flèche blanche sur l'image optique en Figure IV-18.a.

Notre analyse des spectres basse fréquence du phosphore noir a montré qu'il est possible d'obtenir une bonne estimation de l'épaisseur à environ 1 nm (2 L) près. La variation drastique des modes basse fréquence dans la gamme des couches atomiques (1-5 L) fournit une méthode efficace pour discriminer les épaisseurs dans cette gamme pour laquelle d'autres techniques comme l'AFM ou le contraste optique sont moins précises. Plus généralement, l'analyse des spectres basse fréquence peut être une méthode efficace pour mesurer l'épaisseur dans des conditions où les autres techniques ne peuvent être appliquées directement telles que : contraste optique non calibré pour les échantillons réalisés par transfert or ; AFM limité pour les échantillons réalisés par gravure ionique ou déjà passivés.

En conclusion, l'étude des spectres Raman du phosphore noir aux épaisseurs atomiques a permis de mettre en évidence une large panoplie de modes de vibration supplémentaires, *i.e.* s'ajoutant aux modes principaux observés dans un cristal 3D. Dans le domaine haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ), le phénomène est limité à l'apparition de quelques modes supplémentaires. Au niveau des basses fréquences ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), les nouveaux modes observés sont beaucoup plus nombreux et correspondent à des modes caractéristiques des vibrations entre les plans pour des cristallites de quelques couches atomiques. La majorité de ces modes est prévue par la théorie et leur origine est due à la réduction de dimensionnalité. Certains d'entre eux sont interdits en Raman par les règles de sélection mais nous avons pu les observer grâce à nos conditions expérimentales d'excitation résonante.

Nous avons ainsi pu obtenir pour la première fois une cartographie très complète des modes basse

fréquence liés aux vibrations inter-plans dans le domaine des couches atomiques. Nous avons également montré comment leur comportement en fonction de l'épaisseur nous permet d'évaluer celle-ci avec une précision de 1 nm (soit deux couches) dans la gamme des couches atomiques notamment.

*Ce chapitre a présenté l'étude en spectroscopie Raman des échantillons de phosphore noir, du cristal aux couches fines.*

*Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la problématique de l'orientation cristalline via la méthode de spectroscopie Raman polarisée. Pour le cristal massif, un protocole robuste est proposé qui repose sur l'analyse des modes  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  en configuration parallèle. Celui-ci nous a permis d'orienter la découpe d'une lame mince suivant un plan cristallin identifié en Raman et d'observer la structure atomique correspondant à cette orientation cristalline en TEM. Une évaluation des éléments de tenseurs Raman du cristal 3D a également été réalisée à partir d'un modèle prenant en compte l'anisotropie des indices de réfraction du phosphore noir. Pour l'analyse des couches minces, nous montrons que le protocole validé pour les cristaux épais n'est plus directement applicable et qu'il faut prendre en compte des effets dus au substrat que nous avons modélisés. La modélisation est confrontée à des expériences en Raman polarisé, réalisées sur des échantillons exfoliés d'épaisseur variant de 10 à 150 nm et dont l'orientation cristalline est déterminée indépendamment en EBSD. Nous montrons qu'une orientation complète des axes cristallins nécessite une analyse des trois modes  $B_{2g}$ ,  $A_g^1$  et  $A_g^2$  et que l'utilisation de tenseurs indépendants de l'épaisseur est suffisante dans la modélisation. En définitive, nous montrons qu'un montage en Raman polarisé permet l'orientation complète de tout cristal de phosphore noir avec une précision du degré, grâce à deux protocoles que nous avons établis et validés, le premier pour les cristaux épais et le second pour les couches d'épaisseur nanométrique.*

*Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution des modes Raman en fonction de l'épaisseur des cristaux exfoliés. Nous distinguons dans notre étude deux régimes de fréquence. À haute fréquence, la réduction à l'échelle atomique se traduit par l'apparition de modes supplémentaires à ceux du massif,  $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$  et situés en leur voisinage. Le mode  $A_g(B_{2u})$  est attribué à des effets de Davydov tandis que les bandes  $D$  sont attribuées à des modes de second ordre comme pour le graphène. La résonance de l'énergie du laser avec les états électroniques du phosphore noir fait également apparaître des modes interdits par les règles de symétrie comme le mode infrarouge  $B_{1u}$  ou les modes Raman interdits en configuration de rétrodiffusion  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$ . Dans le régime basse fréquence ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), des modes caractéristiques de vibrations inter-plans apparaissent à l'échelle des couches atomiques, à l'instar d'un grand nombre de matériaux 2D. Une dizaine de modes sont mis en évidence et leur évolution en fonction de l'épaisseur est décrite par le modèle de la chaîne linéaire. Du fait des conditions de résonance liées à l'énergie du laser utilisé, les modes de respiration actifs infrarouge apparaissent aussi visibles que les modes actifs Raman. De cette façon, nous établissons pour la première fois une cartographie très complète des modes basse fréquence dans le domaine des couches atomiques. Nous montrons que celle-ci peut être exploitée avantageusement pour déterminer l'épaisseur des couches dans la gamme 1 – 10 nm. Nous montrons enfin que nos conditions d'excitation résonante sont également responsables de l'observation de modes normalement interdits en Raman pouvant être attribués aux modes de cisaillement.*

# V

## Propriétés de luminescence

*Ce chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie de photoluminescence infrarouge. La première partie est consacrée à l'étude du cristal massif en excitation macroscopique. Nous présenterons en particulier le spectre de référence que nous avons établi à très basse température et qui manquait dans la littérature. La nature de la luminescence sera discutée en fonction de la température, de 2 K à 300 K. Nous montrerons ensuite comment les propriétés optiques du cristal évoluent avec le processus d'exfoliation.*

*Dans la seconde partie, nous étudierons les effets de basse dimensionnalité sur la luminescence de couches fines de phosphore noir. Grâce au montage de microphotoluminescence présenté au chapitre II, nous avons pu mesurer des échantillons allant de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur à quelques couches atomiques. Enfin, nous étudierons les effets de l'environnement diélectrique sur le signal de luminescence en comparant des échantillons passivés par l'alumine et des hétérostructures hBN / BP / hBN.*

### Sommaire

1. CRISTAL DE PHOSPHORE NOIR MASSIF (3D) .....	124
1.1 Résultats de photoluminescence .....	124
1.1.a À Température ambiante .....	124
1.1.b À basse température.....	126
1.2 Excitons et détermination de la bande interdite.....	127
1.2.a Photoluminescence en fonction de la puissance excitatrice.....	127
1.2.b Photoluminescence en fonction de la température.....	129
1.2.c Modèle d'exciton libre de Wannier.....	131
1.2.d Exciton lié.....	133
1.2.e Exciton libre et bande interdite.....	133
1.3 Effet de l'exfoliation sur la luminescence .....	134
1.3.a Luminescence après exfoliation.....	134
1.3.b Corrélation avec les spectres Raman.....	136
2. LUMINESCENCE DES COUCHES EXFOLIEES DE PHOSPHORE NOIR 2D .....	138
2.1 Luminescence en fonction de l'épaisseur.....	139
2.1.a Mesures de micro-photoluminescence à faible épaisseur .....	139
2.1.b Puits quantique à barrière infinie.....	141
2.1.c Comparaison avec le modèle d'exciton du cristal.....	142
2.2 Luminescence d'hétérostructures hBN / BP / hBN .....	142

# 1. Cristal de phosphore noir massif (3D)

## 1.1 Résultats de photoluminescence

### 1.1.a À Température ambiante

La Figure V-1 présente le spectre de photoluminescence d'un cristal de phosphore noir mesuré à température ambiante. Une forte puissance est utilisée pour obtenir un signal exploitable (30 mW). Cependant, nous n'avons noté aucune baisse d'intensité PL pendant la mesure ni de trace de dégradation, ce qui atteste de la bonne tenue en puissance du cristal.

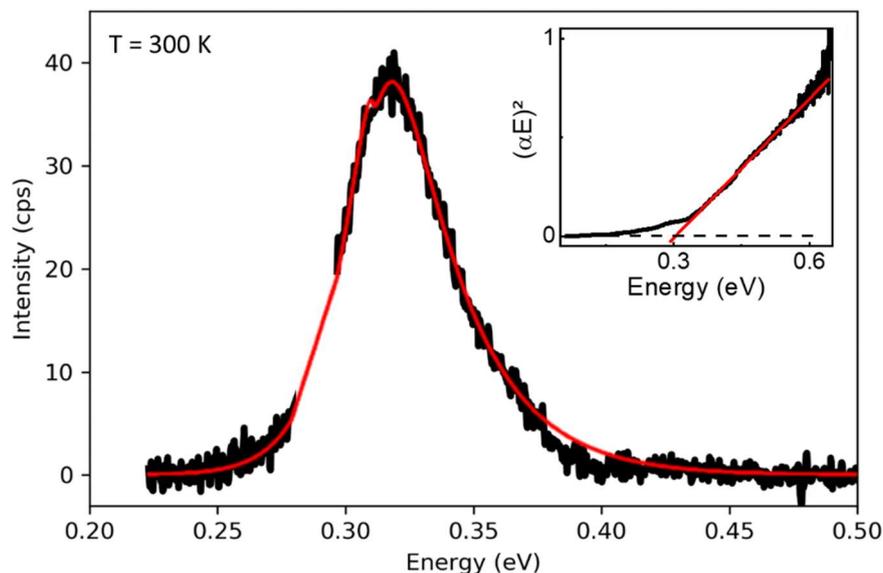


Figure V-1 – Spectre de photoluminescence d'un cristal de phosphore noir à 300 K excité par un laser 532 nm (30 mW). La courbe est modélisée par un modèle de gap direct avec queue d'Urbach<sup>298</sup> en rouge. Insert : Représentation Tauc du comportement de l'absorption en fonction de l'énergie tiré de mesures de réflectivité.

Le spectre présente une largeur à mi-hauteur de 46 meV. Elle correspond à la valeur attendue pour une recombinaison bande à bande pour un gap direct (recombinaison entre les électrons libres de la bande de conduction et les trous de la bande de valence) s'exprimant comme  $FWHM = 1.8k_B T^{223}$ . On observe une asymétrie du signal attribuée à la présence de queues d'Urbach<sup>298</sup>. Ce comportement, mis en évidence pour la plupart des semiconducteurs<sup>299</sup>, provient de la présence d'états peu profonds dans la bande interdite causés par un désordre cristallin ou la présence d'impuretés.

Pour décrire la forme du pic de photoluminescence à une température  $T$ , on utilise le modèle de Lasher-Stern-Würfel<sup>300,301</sup> qui décrit l'émission spontanée dans un semiconducteur (1) :

$$I(\hbar\omega) = I_0 \frac{A(\hbar\omega)}{4\pi^2 c^2 \hbar^3} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} \quad (1)$$

Où  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon émis,  $I_0$  un coefficient de proportionnalité et  $A(\hbar\omega)$  est l'absorbance prise comme (2) :

$$A(\hbar\omega) = (1 - e^{-\alpha(\hbar\omega)d}) \quad (2)$$

avec  $\alpha(\hbar\omega)$  le coefficient d'absorption et  $d$  la profondeur caractéristique où les porteurs de charges sont créés et recombinaison radiativement.

La présence de queues de bandes est prise en compte dans le coefficient d'absorption qui est calculé à l'aide d'une convolution entre le coefficient d'absorption idéal d'un semiconducteur à gap direct,  $\alpha_{id}(\hbar\omega)$ , et une décroissance exponentielle modélisant des queues d'Urbach<sup>302</sup> (3) :

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{2\gamma} \int_{E_g}^{\infty} \alpha_{id}(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{|\hbar\omega - \varepsilon|}{\gamma}} d\varepsilon \quad (3)$$

Où  $\alpha_{id} = \frac{\sqrt{\varepsilon - E_g}}{\varepsilon}$  et  $\gamma$  caractérise la largeur de la queue d'Urbach ou encore énergie d'Urbach<sup>303</sup>.

Le pic PL est ajusté avec succès avec l'expression (1) par la méthode des moindres carrés. Outre  $I_0$ , les trois paramètres libres sont:  $E_g$ ,  $d$ ,  $\gamma$ . On trouve  $E_g = 0.31$  eV,  $d = 240$  nm et  $\gamma = 8$  meV.

L'énergie de bande interdite trouvée est en bon accord avec celles tirées des mesures optiques (0.3 eV<sup>175</sup>, 0.34 eV<sup>177</sup>, 0.3 eV<sup>179</sup>) et électriques (0.33 eV<sup>21</sup>, 0.31 eV<sup>304</sup>, 0.335 eV<sup>59</sup>). La distance  $d$  est compatible avec les valeurs de profondeur de pénétration du laser à 532 nm, estimées entre 115 nm et 820 nm selon les axes cristallographiques. Quant à l'énergie d'Urbach,  $\gamma$ , elle est du même ordre de grandeur que pour des semiconducteurs peu dopés et peu désordonnés comme GaAs<sup>302</sup> (7 meV), InSb (10 meV) ou InAs (14 meV)<sup>305</sup>.

Par ailleurs, une mesure de réflectivité diffuse,  $R_{diff}$ , a été réalisée sur le même cristal dans un spectromètre FTIR Vertex 70V (Bruker, source Global, détecteur DLaTGS) avec Baptiste FIX du département DOTA de l'ONERA. Grâce à ces mesures, on obtient une valeur proportionnelle à l'absorption en utilisant la fonction de Kubelka Munk<sup>306,307</sup> (4) :

$$\alpha \propto \frac{(1 - R_{diff})^2}{2R_{diff}} \quad (4)$$

Le résultat, en insert de la Figure V-1, est affiché en représentation de Tauc pour un semiconducteur à gap direct, c'est-à-dire  $(\alpha E)^2$  en fonction de  $E$ , dans laquelle le bord d'absorption est linéaire<sup>308</sup>. On trouve alors le gap à l'intersection du prolongement linéaire avec l'axe des abscisses. Nous obtenons par cette méthode une valeur de l'énergie de gap de 0.3 eV, similaire à celle trouvée par photoluminescence.

En conclusion, la forme de raie est bien cohérente avec une recombinaison bande à bande dans un semiconducteur à gap direct, avec  $E_g = 0.31$ eV, et la présence de queues de bandes.

## 1.1.b À basse température

Le meilleur spectre à basse température des cristaux de phosphore noir massif étudiés juste après réception est présenté en Figure V-2. Un spectre semblable est obtenu sur plusieurs cristaux du même fournisseur HQ Graphene ainsi que sur des cristaux provenant d'un autre fournisseur (2D Semiconductors) comme montré en Annexe C.

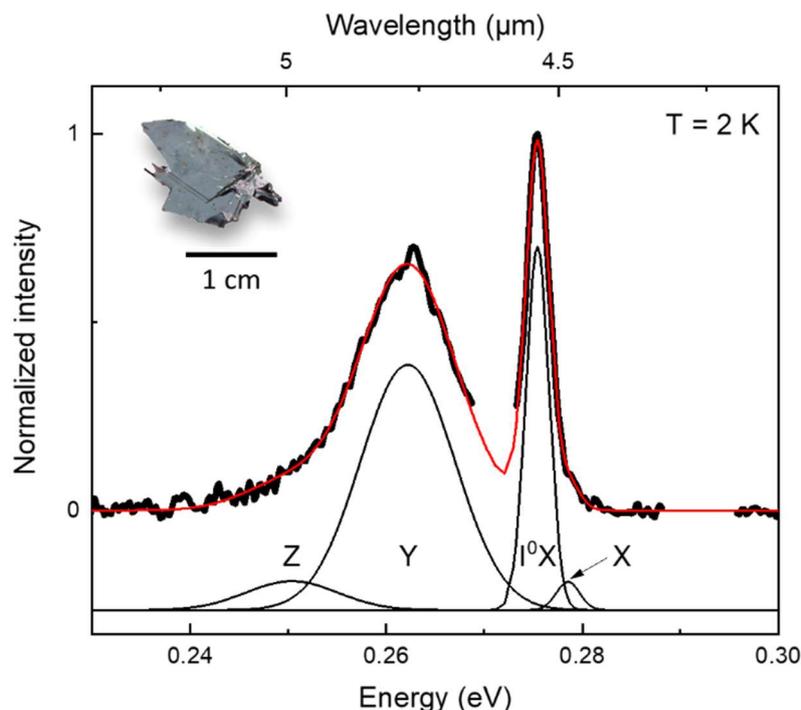


Figure V-2 – Spectre de photoluminescence d'un cristal de phosphore noir à 2 K excité par un laser 1064 nm (20 mW). Les données sont modélisées par la somme de quatre gaussiennes (ligne rouge) dont sont extraites pour chacune d'elles énergies, largeurs de ligne et intensités (en noir et décalées verticalement pour plus de clarté). Deux zones sont exclues : i/ à haute énergie : zone d'absorption du CO<sub>2</sub> ii/ à basse énergie : zone d'artefact du FTIR. Insert : Photographie du cristal.

Pour s'affranchir de l'orientation du cristal, toutes les expériences de luminescence sont réalisées en polarisant circulairement le laser avec une lame quart d'onde. Notons que nous avons observé que l'intensité de PL variait en fonction de la polarisation du laser incident (Annexe C) en raison de l'anisotropie de l'absorption mise en évidence par plusieurs auteurs<sup>175,177</sup>, l'absorption étant maximale pour une excitation suivant la direction de l'axe armchair.

Le spectre de PL du phosphore noir massif à basse température s'étale entre 0.24 eV et 0.28 eV. Il est très différent du spectre à température ambiante car plusieurs contributions sont mises en évidence. L'ajustement du spectre à 2 K est présenté Figure V-2 et les détails sont reportés dans le Tableau V-1. Il présente quatre composantes gaussiennes que nous séparons en deux parties distinctes : deux pics fins à haute énergie (X à 0.278 eV et I<sup>0</sup>X à 0.275 eV) et deux pics larges à plus basse énergie (Y à 0.262 eV et Z à 0.251 eV).

Pic	Z	Y	I <sup>0</sup> X	X
Energie (eV)	0.250(7)	0.262(2)	0.275(2)	0.277(9)
FWHM (meV)	10.8	10.8	2.9	1.7
Intensité	0.36	1	0.12	0.02

Tableau V-1 – Paramètres de la modélisation du spectre de photoluminescence à 2 K présenté en Figure V-2. La minimisation est réalisée avec la méthode des moindres carrés et donne un coefficient  $R^2 = 0.9979$ .

Les pics X et I<sup>0</sup>X à hautes énergies ont une faible largeur à mi-hauteur suggérant ainsi des recombinaisons excitoniques. C’est le cas de beaucoup de semiconducteurs massifs où la signature excitonique est caractérisée par une largeur à mi-hauteur allant de quelques meV (CdS, InP) à quelques dizaines de meV (GaAs) dans les cas les plus extrêmes<sup>299</sup>.

Les énergies des pics de luminescence X et I<sup>0</sup>X sont également très proches de la signature excitonique observée en réflectivité à 0.2764 eV sur un cristal massif à 2 K<sup>58,171</sup> (voir chapitre I, Figure I-11). Ces deux éléments nous permettent d’attribuer X et I<sup>0</sup>X comme des signatures excitoniques dans le cristal de phosphore noir. Les pics Y et Z peuvent être attribués à des transitions impliquant des niveaux plus profonds dans le gap et liés à des défauts ou impuretés comme par exemple des transitions bande vers accepteur ( $eA^0$ ) ou des paires donneur-accepteurs (DAP).

A haute température, nous avons observé un spectre de porteurs libres, alors qu’à basse température les effets excitoniques sont prépondérants, ce qui suggère que les excitons du phosphore noir massif ne sont pas stables à température ambiante. Dans le but de comprendre ce comportement et plus généralement de préciser la nature des différentes composantes du spectre de luminescence à 2 K du cristal de phosphore noir, nous avons étudié son évolution en fonction de paramètres clés comme la puissance excitatrice ou la température.

## 1.2 Excitons et détermination de la bande interdite

### 1.2.a Photoluminescence en fonction de la puissance excitatrice

Les mesures en fonction de la puissance ont été réalisées sur un cristal différent de celui présenté en Figure V-2 mais provenant du même fournisseur (HQ Graphene). L’excitation est réalisée à l’aide du laser acquis en milieu de thèse (532 nm, 500 mW), celui-ci permettant de couvrir une gamme de puissance plus large que les deux anciens lasers.

La Figure V-3 présente les spectres de photoluminescence en fonction de la puissance excitatrice

qui est variée sur près de trois décades. Ces spectres sont comparables à celui présenté Figure V-2 avec un pic excitonique vers 0.275 eV et deux composantes à plus basse énergie autour de 0.26 et 0.25 eV. Le pic X, trop faible en intensité, n'a pas pu être suivi. Les différents spectres sont déconvolués. L'énergie et l'intensité sont résumées Figure V-3.b et Figure V.3.c.

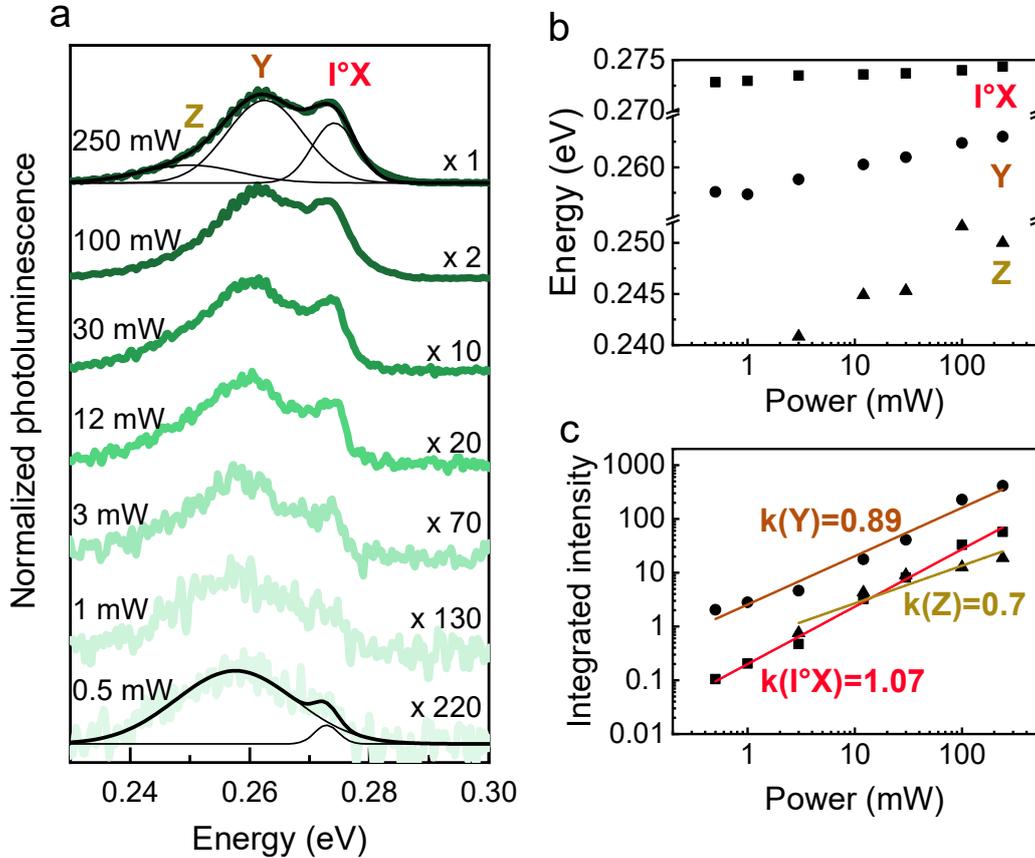


Figure V-3 – (a) Dépendance en puissance de la photoluminescence d'un cristal de phosphore noir à 2 K. Laser 532 nm. (b) Energies et (c) Intensités PL des pics I°X, Y et Z en fonction de la puissance du laser.

L'énergie de l'exciton (I°X) varie peu sur la gamme de puissance étudiée ( $\sim 1$  meV) attestant que l'échantillon ne s'échauffe pas. L'énergie du pic Y se décale vers les hautes énergies à mesure que la puissance augmente. Ce comportement peut être associé à une transition de paire donneur-accepteur (DAP)<sup>223</sup>.

Les courbes d'intensité sont modélisées par un modèle classique :  $I = P^k$  ; où I est l'intensité intégrée des pics PL, P la puissance incidente du laser et k un facteur dépendant de la nature de la transition radiative<sup>309,310</sup>. Le comportement quasi linéaire pour le pic I°X ( $k=1.07$ ) est en accord avec une transition radiative excitonique. Les pentes  $k < 1$  des pics Y et Z corroborent avec des transitions liées à des impuretés. La pente du pic Y, plus proche de 1, pourrait correspondre au comportement d'une transition bande à défaut comme  $eA^0$ . La pente plus faible du pic Z vers 0.7 est cohérente avec une transition donneur-accepteur dans le matériau. Des études complémentaires seraient néanmoins requises afin de confirmer la nature de ces deux transitions.

## 1.2.b Photoluminescence en fonction de la température

La Figure V-4.a présente les spectres PL entre 2 K et 200 K (laser 1064 nm, 20 mW) mesurés sur le cristal étudié Figure V-2. Une décroissance de l'intensité de quasiment deux ordres de grandeur est observée entre 2 K et 200 K ce qui atteste de l'activation des processus non radiatifs. On constate que les deux composantes Y et I<sup>0</sup>X sont observées entre 2 K et 50 K. Au-delà, ne subsiste qu'une bande large. Ces bandes se décalent continûment à mesure que la température augmente. Des oscillations sont observées dans la partie basse fréquence du spectre entre 60 K et 100 K et pourraient être dues à des phénomènes d'interférence.

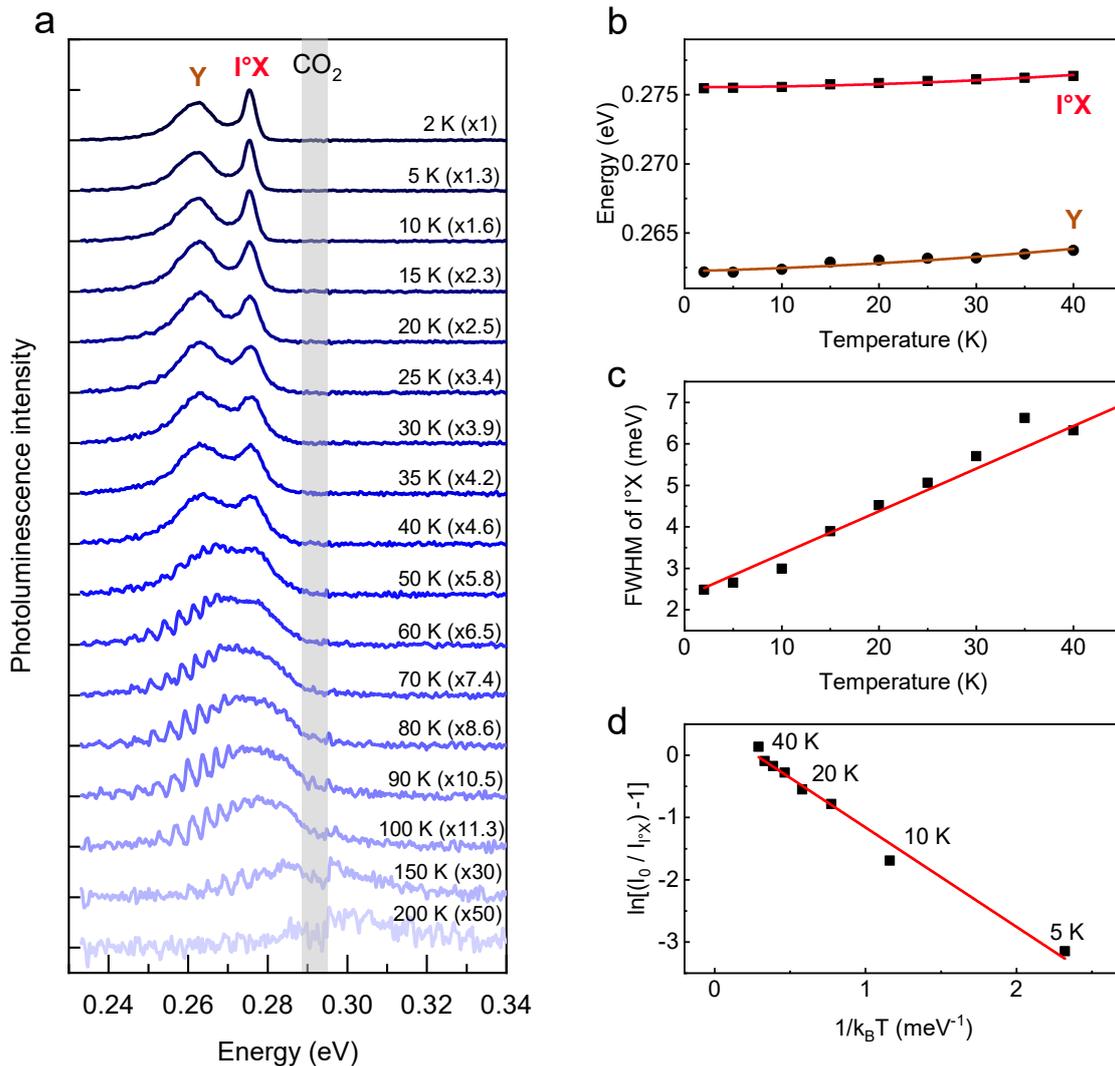


Figure V-4 – Dépendance en température de la photoluminescence du cristal de phosphore noir excité par un laser 1064 nm (20 mW). (a) Spectres PL de 2 K à 200 K. (b) Énergie PL des pics I<sup>0</sup>X et Y en fonction de la température ajustée avec le modèle de Varshni. (c) Largeur à mi-hauteur du pic I<sup>0</sup>X en fonction de la température, la courbe rouge est un ajustement tenant compte de l'élargissement par les interactions exciton-phonon acoustique. La décroissance de l'intensité du pic I<sup>0</sup>X à haute température observée en (a) est modélisée par un canal non radiatif thermiquement activé. Une énergie d'activation de 1.6 meV est extraite de la régression linéaire présentée en (d).

La Figure V-4.b présente l'évolution de l'énergie des pics I<sup>0</sup>X et Y entre 2 K et 40 K. Les deux pics se décalent vers les hautes énergies quand la température augmente et suivent la tendance du gap qui se décale lui aussi vers les hautes énergies comme cela a pu être montré expérimentalement dans le phosphore noir<sup>78</sup>. Ce comportement est expliqué par Villegas *et al.*<sup>172</sup> comme résultant d'effets conjoints d'anomalies dans les interactions électron-phonon et dans l'expansion thermique du réseau. Jusqu'ici, dans le phosphore noir, la variation en température de la luminescence a toujours été ajustée par des modèles linéaires<sup>311,312</sup>. Dans cette étude, nous faisons le choix d'ajuster simultanément les deux composantes I<sup>0</sup>X et Y avec le modèle empirique de Varshni<sup>313</sup>, communément utilisé pour les semiconducteurs (5) :

$$E_i(T) = E_i(0) - a \frac{T^2}{T+b} \quad (5)$$

avec  $E_i(0)$  l'énergie du pic à 0 K, on prendra pour référence la valeur à 2 K ; T la température en Kelvin et a et b les paramètres du modèle. Le paramètre b est généralement proche de la température de Debye comme l'indique Varshni lui-même. Cette valeur étant proche de 300 K pour des faibles températures<sup>314</sup>, on considère négligeable T devant b dans la gamme de température étudiée. On obtient alors la formule (6).

$$E_i(T) = E_i(0) - \frac{a}{b} T^2 \quad (6)$$

Les deux composantes a et b sont alors ajustées avec un paramètre commun  $\frac{a}{b} = -0.6 \mu\text{eV/K}$ , indiquant que le pic Y suit bien le gap comme le pic excitonique I<sup>0</sup>X. En considérant b comme la température de Debye du cristal, on trouve l'ordre de grandeur du paramètre a à  $10^{-4}$  eV/K. On retrouve alors l'ordre de grandeur du paramètre pour les semiconducteurs à petit gap comme InAs ( $a = 3.16 \cdot 10^{-4}$  eV/K<sup>313</sup>). La singularité provient du fait que ce paramètre est négatif ce qui est un cas rare pour un semiconducteur.

La Figure V-4.c montre l'élargissement du pic excitonique I<sup>0</sup>X en fonction de la température entre 2 K et 40 K. L'évolution de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  d'un pic excitonique dans un semiconducteur à gap direct est généralement analysée à l'aide de l'équation (7)<sup>315,316</sup> :

$$\Gamma_{I^0X}(T) = \Gamma(0) + \Gamma_a \cdot T + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{\frac{E_{LO}}{k_B T}} - 1} \quad (7)$$

Avec  $\Gamma(0)$  l'élargissement inhomogène indépendant de la température ;  $\Gamma_a$  le terme de couplage exciton – phonon acoustique ;  $\Gamma_{LO}$  le terme de couplage exciton – phonon longitudinal optique et  $E_{LO}$  l'énergie moyenne des phonons longitudinaux optiques (LO). Pour le phosphore noir, on a  $E_{LO} \approx 45 \text{ meV}$  (mode A<sub>g</sub><sup>1</sup>) si bien qu'entre 2 K et 40 K, le terme associé aux phonons LO est négligeable. Une dépendance linéaire est observée et est ajustée avec un paramètre de couplage  $\Gamma_a = 102 \mu\text{eV/K}$ . Cette valeur est en bon accord avec celles observées pour les excitons dans différents semiconducteurs comme InP ( $\Gamma_a = 400 \mu\text{eV/K}$ ), CdS ( $\Gamma_a = 180 \mu\text{eV/K}$ ) ou CdSe ( $\Gamma_a = 60 \mu\text{eV/K}$ )<sup>315</sup>.

A haute température, on observe une décroissance de l'intensité globale et plus particulièrement de celle du pic I<sup>0</sup>X qui reste détectable jusqu'à 50 K, puis disparaît. Ce comportement résulte de l'activation thermique de canaux non radiatifs<sup>317</sup> que l'on modélise par un modèle de Gurioli<sup>318</sup> (8) :

$$I_{\text{rx}}(T)/I(0) = (1 + a \exp(-E_a/k_B T))^{-1} \quad (8)$$

Où  $a$  est le rapport entre les probabilités de transition radiatives et non radiatives.  $E_a$ , énergie d'activation du canal non radiatif. En prenant  $I(0)$  comme l'intensité intégrée à 2 K, les points expérimentaux sont représentés sur la Figure V-4.d comme  $\ln(I(0) / (I_{\text{rx}}(T)) - 1)$  en fonction de  $(k_B T)^{-1}$  température exprimée en  $\text{meV}^{-1}$ . Une régression linéaire donne les paramètres  $a = 1.5$  et une énergie d'activation  $E_a$  de 1.6 meV.

L'étape suivante est de préciser la nature du pic excitonique I<sup>0</sup>X. On fait l'hypothèse que celui-ci est la signature spectroscopique de l'exciton libre dans le cristal de phosphore noir. Pour valider cette hypothèse, l'énergie d'activation  $E_a$  doit être proche de l'énergie de liaison de l'exciton libre dans un cristal de phosphore noir ( $E_b$ ). Celle-ci a été calculée à l'aide d'un modèle d'exciton développé par Lorenzo SPONZA et présenté ci-après.

### 1.2.c Modèle d'exciton libre de Wannier

Dans les semiconducteurs, la constante diélectrique est généralement élevée. De ce fait, l'interaction coulombienne attractive entre l'électron et le trou de l'exciton est réduite. Dans ces matériaux on observe des excitons d'énergie de liaison faible : ce sont les excitons de Wannier. Cette propriété associée à des masses effectives généralement faibles fait que le rayon de Bohr de l'exciton dépasse largement la taille du réseau cristallin. Il s'oppose à l'autre modèle extrême des excitons de Frenkel dont le rayon de Bohr est comparable à la taille du réseau.

L'exciton de Wannier est modélisé par une fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})$  de forme 1s ellipsoïdale suivant les axes cristallins. Celle-ci dépend du paramètre  $\mathbf{a}=(a_x, a_y, a_z)$  correspondant à la déformation de l'ellipsoïde suivant les trois axes. On minimise alors l'énergie de l'exciton  $E(\mathbf{a})= \langle \psi_{\mathbf{a}} | H | \psi_{\mathbf{a}} \rangle$ . La valeur  $\tilde{\mathbf{a}}$  minimisant l'énergie totale donne une estimation de l'étalement spatial de l'exciton dans le cristal de phosphore noir et de son énergie de liaison  $E_b=-E(\tilde{\mathbf{a}})$ . (Plus de détails sur le modèle sont apportés dans le papier<sup>319</sup>)

Les valeurs expérimentales de la littérature de constantes diélectriques<sup>54</sup> et de masses effectives<sup>61</sup> dans le cristal de phosphore noir (voir Tableau I-1) sont utilisées pour déterminer les rayons de Bohr suivant les trois axes minimisant l'énergie totale. Ceux-ci sont représentés sur les plans (xy) et (xz) Figure V-5 et sont de respectivement 90.9 Å, 39.6 Å et 63.1 Å pour les axes armchair (x,c), zigzag (y,a) et d'empilement (z,b).

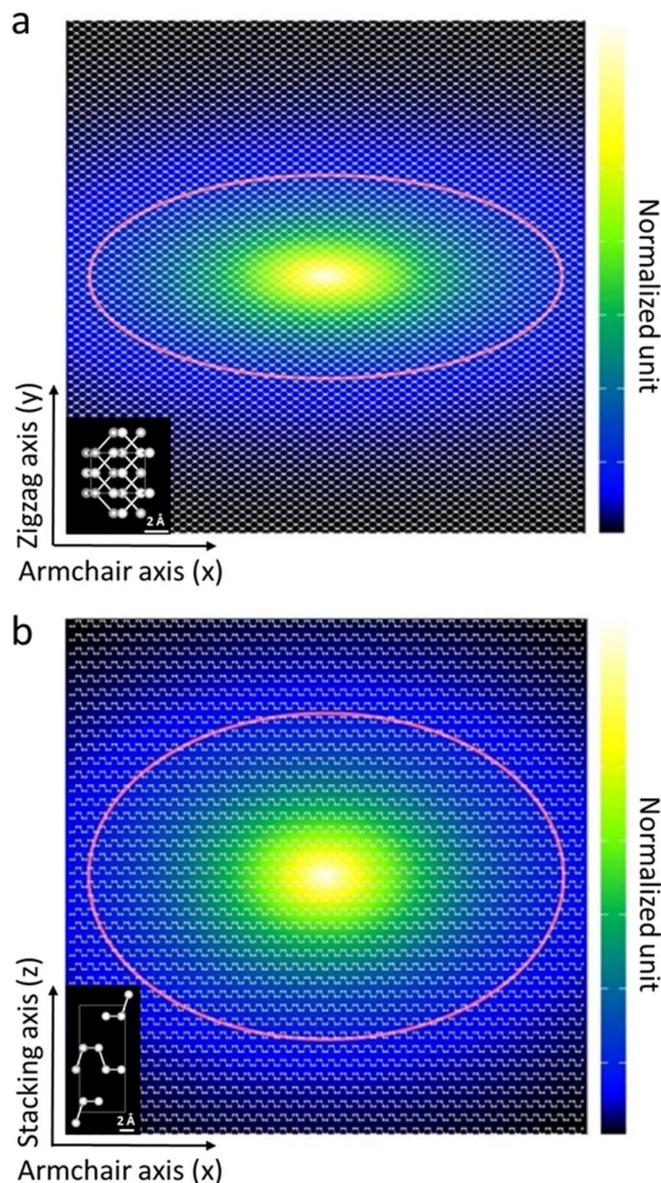


Figure V-5 – Coupes planes de la fonction d’onde de l’exciton. (a) Plan (xy). (b) Plan (xz). Les ellipses rouges correspondent au paramètre optimisé  $\tilde{\mathbf{a}}$ . Les unités d’intensité sont arbitraires. Insets : Réseaux cristallins correspondants.

La distance électron trou est réduite suivant l’axe zigzag ce qui est cohérent avec les valeurs de masse réduite et de constante diélectrique plus faible pour cet axe. La distance est également légèrement comprimée suivant la direction d’empilement mais moins que pour zigzag. On note une plus forte anisotropie dans le plan que hors du plan ce qui est une caractéristique singulière pour un matériau lamellaire.

La minimisation du paramètre  $\tilde{\mathbf{a}}$  permet de calculer l’énergie de liaison de l’exciton libre dans le cristal de phosphore noir comme  $E_b = -E(\tilde{\mathbf{a}}) = 9.1$  meV. Cette valeur, presque un ordre de grandeur au-dessus de l’énergie d’activation trouvée pour le pic I<sup>0</sup>X, indique que ce dernier ne

peut être la signature spectroscopique de l'exciton libre.

#### 1.2.d Exciton lié

Le cristal de phosphore noir est naturellement de type p comme l'ont montré plusieurs études sur les propriétés de transport du cristal de BP. Baba *et al.*<sup>78</sup> et Akahama *et al.*<sup>59</sup> ont chacun observé indépendamment que l'énergie d'ionisation du défaut accepteur était proche de 18 meV dans le cristal de phosphore noir. La nature des centres accepteurs est encore débattue mais pourrait être due à des lacunes<sup>56,320</sup> ou à des contaminants provenant de la croissance comme l'étain<sup>57</sup>.

De façon intéressante, l'énergie de localisation ( $E_L$ ) d'un exciton sur une impureté peu profonde est empiriquement égale à 10% de l'énergie d'ionisation de cette même impureté<sup>321</sup>. Cela permet d'estimer une énergie de localisation à environ 1.8 meV ce qui est proche de l'énergie d'activation extraite des mesures de PL (1.6 meV). On attribue donc la luminescence du pic  $I^0X$  à la recombinaison radiative d'un exciton (X) lié à une impureté neutre  $I^0$ . La nature de l'impureté  $I^0$  est probablement un défaut accepteur ( $A^0$ ), mais, ne pouvant être catégorique sur ce point, la notation neutre  $I^0X$  est préférée.

Il n'est pas rare que l'exciton lié soit plus visible que l'exciton libre dans un semi-conducteur, voire que ce dernier ne soit pas observé en photoluminescence. C'est le cas de plusieurs semiconducteurs dont GaAs avec impureté Se<sup>299</sup>, GaN<sup>322</sup>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>323</sup> ou ZnO<sup>324</sup>.

#### 1.2.e Exciton libre et bande interdite

Nous venons de voir que l'énergie de localisation de l'exciton lié est de  $E_L = 1.6$  meV. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'écart entre les pics  $I^0X$  et X est  $2.5 \pm 1$  meV. Ces deux énergies étant comparables, nous proposons d'identifier le pic X comme la signature spectroscopique de l'exciton libre dans le cristal de phosphore noir.

Cette analyse nous permet en définitive de remonter à l'énergie du gap électronique ( $E_g$ ) grâce à notre estimation de l'énergie de localisation ( $E_L$ ) de l'exciton sur une impureté, son énergie de liaison ( $E_b$ ) et notre mesure de l'énergie de l'exciton lié ( $E_{I^0X}$ ) :

$$E_g = E_{I^0X} + E_L + E_b \quad (9)$$

On trouve une valeur de  $E_g = 0.287 \pm 0.001$  eV pour le gap à particule indépendante dans le cristal de phosphore noir à 2 K. La valeur trouvée s'accorde notamment avec celle trouvée à 0.284 eV *via* les mesures de réflectivité à 2 K sur le cristal<sup>58,171</sup>.

En conclusion, nous avons apporté des éléments de réponse quant à la nature des différentes transitions radiatives composant le spectre de PL à 2 K du cristal de phosphore noir :

- Les pics Y et Z sont attribués à des transitions liées à des défauts tandis que les pics I<sup>0</sup>X et X sont de nature excitonique.
- L'analyse fine en température couplée au modèle d'exciton de Wannier nous a permis de montrer que le pic I<sup>0</sup>X est associé à la transition radiative d'un exciton lié.
- Cette donnée nous a permis d'attribuer le pic X à la transition radiative de l'exciton libre et d'évaluer le gap électronique du phosphore noir à 0.287 eV à 2 K, que nous proposons comme nouvelle valeur de référence.

### 1.3 Effet de l'exfoliation sur la luminescence

Nous allons constater dans cette partie que le procédé d'exfoliation n'est pas sans conséquences sur les propriétés de luminescence du phosphore noir massif. En particulier, nous avons tiré parti de la résolution spatiale du montage de micro-photoluminescence pour sonder l'homogénéité du matériau et mettre en regard les spectres de photoluminescence et les spectres Raman mesurés sur les mêmes zones.

#### 1.3.a Luminescence après exfoliation

La Figure V-6 présente les spectres (a) d'un matériau massif tel que reçu, (b) de plusieurs zones d'un cristal après une seule exfoliation et (c) d'un cristal ayant subi plusieurs exfoliations successives, ainsi que leurs photographies respectives (d). Les repères 1 à 4 désignent les zones où les spectres présentés en (b) ont été enregistrés.

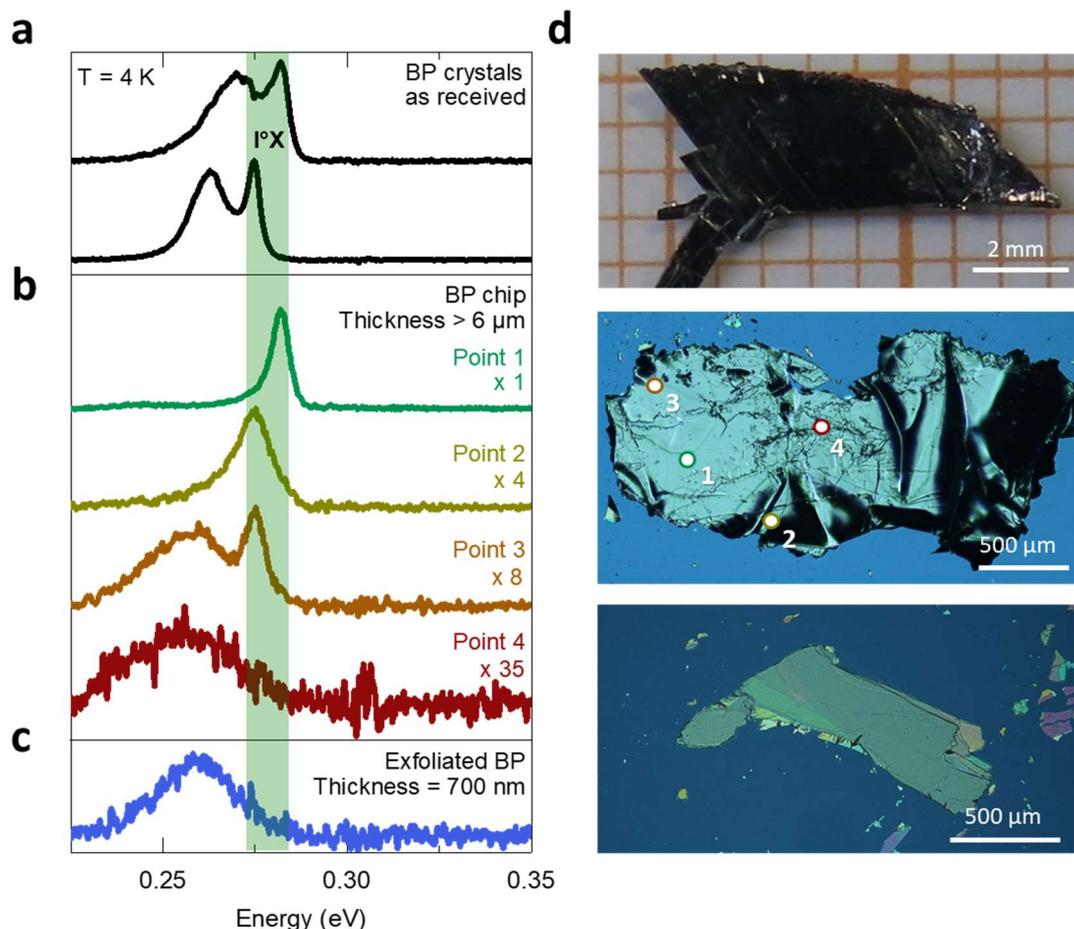


Figure V-6 – Spectre de microphotoluminescence infrarouge à 4 K de (a) deux cristaux HQ Graphene mesurés après réception, (b) un fragment de cristal épais clivé une seule fois et (c) d'un cristal exfolié de 700 nm aminci par plusieurs clivages successifs. La zone verte correspond à l'intervalle où est mesurée l'énergie au maximum du pic excitonique  $I^0X$ . Les échantillons sont excités par un laser 532 nm avec une puissance de (a) 20 mW et (b,c) 3 mW. (d) Images optiques des cristaux correspondants avec les points de mesure. Les repères 1 à 4 désignent les zones où les spectres présentés en (b) ont été enregistrés.

**Matériau tel que reçu :** Les spectres de la Figure V-6.a sont typiques de la PL de deux cristaux (HQ Graphene) dès leur réception. L'allure des spectres est comparable à ceux présentés auparavant, hormis un décalage du premier spectre d'environ 15 meV, probablement lié à des effets de contraintes dans le matériau. La bande verte indique la gamme d'énergie des transitions excitoniques observées sur ces cristaux.

**Matériau clivé une fois :** Les quatre spectres de la Figure V-6.b sont représentatifs des zones étudiées, indiquées sur l'image de la figure (d). Ils ont été choisis parmi la trentaine de points mesurés sur la surface clivée d'un cristal d'épaisseur > 6 μm (*BP chip*) déposée sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Nous insistons sur le fait que cette surface a été obtenue par un clivage unique du cristal initial (une seule « exfoliation »). Les spectres enregistrés aux points 1 et 2 montrent un pic unique et étroit (FWHM : 4 meV et 9 meV respectivement) situé dans la gamme d'énergie

délimitée par la bande verte. Ils sont donc associés aux transitions excitoniques. Il est remarquable qu'aucune bande de défauts ne soit détectable dans ces zones. Une observation attentive de la photographie de la figure (d) permet de constater que les spectres de plus forte intensité excitonique (point 1) sont obtenus sur les zones les plus planes et homogènes. Dans ces zones, le clivage permet de sonder le cœur du cristal initial, qui s'avère de meilleure qualité qu'en surface.

Le spectre PL enregistré au point 3 est comparable à ceux de la surface des cristaux massifs avec un pic excitonique et une bande de défauts à basse énergie. Sur cette zone, l'intensité excitonique est environ dix fois plus faible que dans la zone 1. Le spectre au point 4 ne présente, quant à lui, pas de signal excitonique mais seulement un signal large de défauts (FWHM : 35 meV) avec une intensité intégrée totale dix fois plus faible que pour la zone 1.

**Couche épaisse :** La Figure V-6.c montre le spectre de PL d'un échantillon exfolié plusieurs fois pour réduire son épaisseur à 700 nm. Ce spectre présente une unique bande large, centrée en dehors de la fenêtre excitonique délimitée par la bande verte. Nous en déduisons que ce signal est lié à des défauts. Ce spectre est caractéristique des échantillons de BP exfoliés plusieurs fois malgré le caractère lisse et plan de l'échantillon que nous constatons sur la photographie.

En comparant ces trois types d'échantillons, on voit que l'exfoliation qui est utilisée pour réduire l'épaisseur conduit à la perte du signal excitonique pour les cristaux d'épaisseur inférieure à 6  $\mu\text{m}$ . Pour ces cristaux, il ne subsiste qu'un pic large situé à plus faible énergie que l'exciton. Cela suggère que son origine n'est pas intrinsèque. Par ailleurs, nous avons vu en Figure V-4 que son énergie suivait les mêmes variations en température que celle de l'énergie de la bande interdite. Il s'agirait donc d'une luminescence de bord de bande interdite comme une transition électron-accepteur ou une paire donneur-accepteur (voir chapitre II, Figure II-16).

### *1.3.b Corrélation avec les spectres Raman*

Revenons à présent sur le cristal clivé une unique fois. Nous avons mené une étude d'homogénéité par spectroscopie Raman similaire à celle de la PL, avec le souci de cibler exactement les mêmes zones. L'analyse de la trentaine de spectres Raman acquis nous indique que pour les zones de faible intensité PL les bandes des modes Raman sont sensiblement plus larges comme le montre l'exemple de la Figure V-7. Ceci est la signature claire d'une dégradation de la qualité structurale par l'exfoliation. Il est à souligner que l'élargissement n'est pas dû à une oxydation accidentelle de l'échantillon, les rapports  $A_g^1/A_g^2$  étant identiques. Les largeurs à mi-hauteur des trois modes sont présentées Tableau V-2 pour les quatre zones étudiées ainsi que leurs intensités de photoluminescence totales et excitoniques.

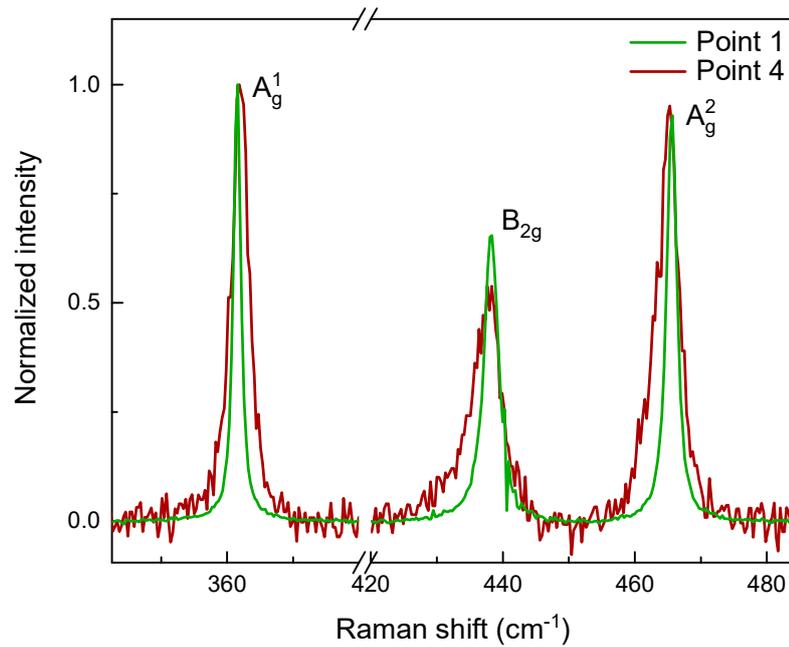


Figure V-7 – (a) Spectres Raman réalisés au point 1 (en vert) et au point 4 (en rouge) du cristal de phosphore noir clivé une seule fois en Figure V-6. Les mesures sont réalisées avec un laser 633 nm (2 mW).

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
PL intensity	1	0.48	0.39	0.11
I <sup>0</sup> X PL intensity	1	0.50	0.12	~ 0
FWHM A <sub>g</sub> <sup>1</sup> (cm <sup>-1</sup> )	1.51	1.59	1.61	3.15
FWHM B <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	2.50	2.83	3.00	5.67
FWHM A <sub>g</sub> <sup>2</sup> (cm <sup>-1</sup> )	1.76	2.13	2.21	4.08

Tableau V-2 – Intensité intégrée PL totale et excitonique (normalisée par rapport au point 1) et largeurs à mi-hauteur des trois modes Raman hautes fréquences sur les points 1 à 4 du cristal exfolié une fois.

Pour les quatre points représentatifs choisis, on remarque que plus l'intensité totale et l'intensité excitonique sont élevées, plus les pics Raman sont fins. Les modes B<sub>2g</sub> et A<sub>g</sub><sup>2</sup> semblent montrer une sensibilité plus importante à la qualité structurale que le mode A<sub>g</sub><sup>1</sup>. La tendance se confirme

sur l'ensemble des 30 points mesurés (Figure V-8) et traduit l'inhomogénéité de l'échantillon à l'échelle micrométrique. Plusieurs points aberrants sont observés qui pourraient provenir des différences de résolution spatiale des deux techniques : environ 10  $\mu\text{m}$  pour la microphotoluminescence et 1  $\mu\text{m}$  pour le Raman.

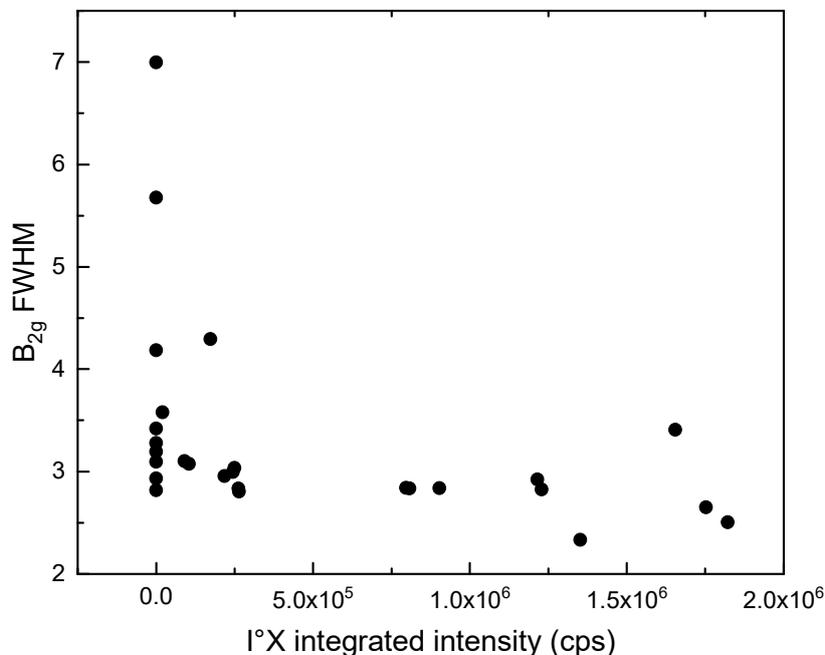


Figure V-8 – Largeur à mi-hauteur du mode B<sub>2g</sub> en fonction de l'intensité excitonique en luminescence pour les 30 mesures effectuées.

En conclusion, cette étude a mis en évidence l'inhomogénéité du signal PL après un simple clivage. Un signal excitonique fort est associé à des zones planes homogènes et de bonne qualité cristalline. De nombreux spectres sans signal excitonique ont été observés et corrélés à une baisse de la qualité structurale. Nous en avons déduit que l'exfoliation induit des défauts structuraux qui atténuent voire font disparaître le signal excitonique au profit d'une bande large à plus basse énergie. Après de multiples exfoliations, c'est cette bande large qui est observée en PL sur les cristaux amincis.

## 2. Luminescence des couches exfoliées de phosphore noir 2D

Les films 2D sont obtenus après plusieurs exfoliations successives. Au cours de ce travail, aucun signal excitonique n'a pu être mesuré sur les cristaux de phosphore noir d'épaisseur inférieure à 6  $\mu\text{m}$ . Nous avons donc suivi l'évolution de la bande large à basse énergie en fonction de

l'épaisseur des couches minces et de leur environnement diélectrique.

## 2.1 Luminescence en fonction de l'épaisseur

### 2.1.a Mesures de micro-photoluminescence à faible épaisseur

Les mesures de micro-PL ont été réalisées à 4 K, avec un laser 532 nm de puissance 30 mW, sur près de 80 films 2D de phosphore dont l'épaisseur varie entre 4 nm et 700 nm. Les expériences ont été réalisées à relativement forte puissance laser car la densité de puissance est d'environ  $10^4$  W.cm<sup>-2</sup>. Il est remarquable que l'on n'ait observé aucune décroissance du signal PL au cours du temps. La réversibilité des expériences est confirmée par des cycles de mesures alternant faible et forte puissance. Ces éléments attestent encore une fois la bonne stabilité de nos échantillons sous le faisceau laser. Une sélection représentative de spectres PL est présentée sur la Figure V-9 tandis que leurs images optiques et AFM sont compilées dans l'Annexe D.

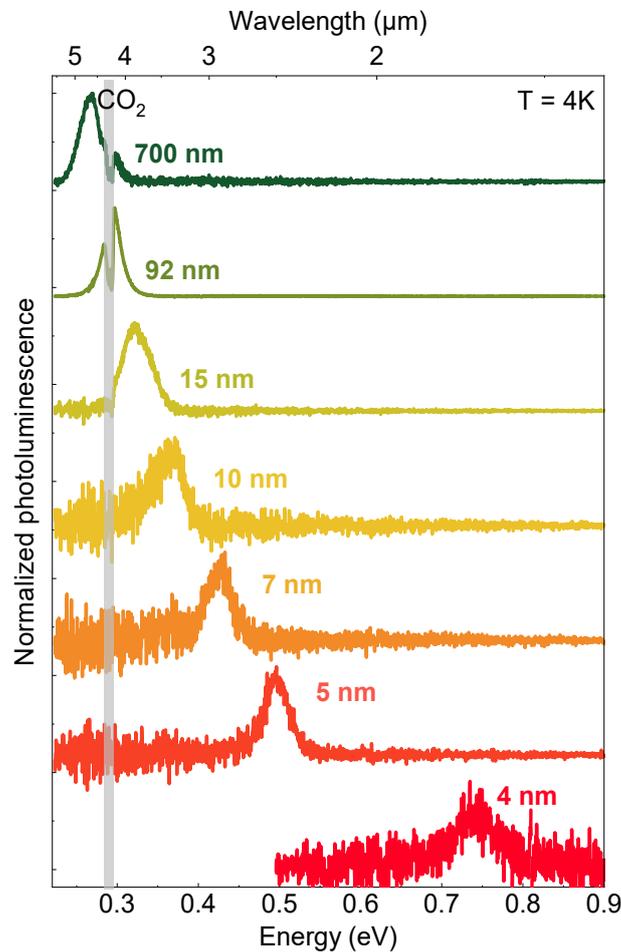


Figure V-9 – Spectres de photoluminescence de films 2D de phosphore noir de différentes épaisseurs. Les mesures sont réalisées à 4 K avec un laser 532 nm (30 mW).

Les spectres sont composés d'un seul pic large dont le profil peut être différent d'un échantillon à l'autre et dont la largeur à mi-hauteur est comprise entre 15 meV à 45 meV. Ces largeurs sont

dans la même gamme que celles observées dans la littérature à la température de l'azote liquide<sup>145,311,312</sup>. La Figure V-10 regroupe les énergies du maximum de PL de l'ensemble des films mesurés dont le nombre est proche de 80. Pour les échantillons dont le maximum est situé à proximité de la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> (matérialisée par une bande grise sur la Figure V-9), le signal PL est ajusté avec un profil Gaussien et l'énergie au maximum est extrapolée.

La Figure V-9 montre clairement un décalage progressif de la position du maximum de PL vers les hautes énergies au fur et à mesure que l'épaisseur diminue.

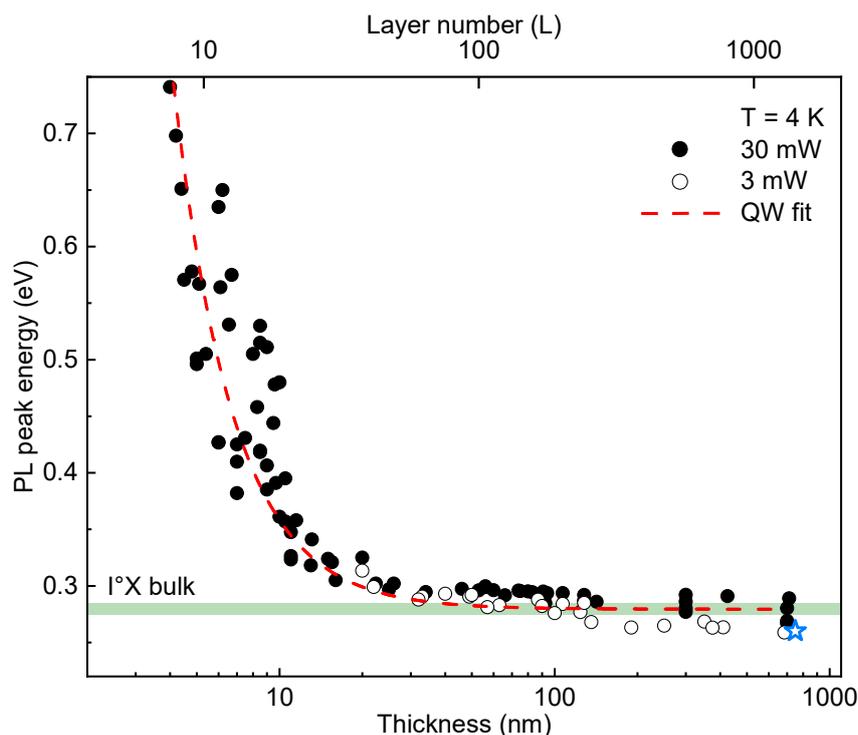


Figure V-10 – Variation de l'énergie du pic de photoluminescence en fonction de l'épaisseur du phosphore noir. Les points expérimentaux sont modélisés par un modèle de puits quantique (rouge pointillés). La gamme d'énergie du pic I°X du cristal massif est marquée en référence (rectangle vert). L'étoile bleue correspond à l'énergie du spectre du cristal de 700 nm d'épaisseur présenté Figure V-6.c

Les énergies que nous mesurons pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 50 nm ( $0.28 \pm 0.02$  eV) sont estimées cohérentes avec les résultats de la littérature à température ambiante (0.337 eV pour 70 nm<sup>325</sup>) ou à la température de l'azote liquide (0.316 eV pour 220 nm<sup>312</sup> ; 0.308 eV pour 46 nm<sup>311</sup>).

Pour des échantillons entre 30 nm et 1  $\mu$ m, l'épaisseur ne joue pas un rôle significatif sur l'énergie qui se trouve proche de celle du cristal massif. On a toutefois remarqué à l'occasion de ces expériences que l'énergie de PL des couches exfoliées augmente lorsque la puissance excitatrice passe de 3 mW à 30 mW (Figure V-10). Cet effet est attribué à un décalage de Burstein-Moss<sup>326,327</sup> observé pour des couches exfoliées de phosphore noir avec des puissances d'excitation similaires<sup>328-330</sup>. L'effet Burstein-Moss est dû à la grande quantité de porteurs de charge générés dans le matériau qui ne peuvent pas accéder aux bords de bande et doivent occuper des états d'énergie

plus élevés, ce qui augmente le gap optique. Cela explique que dans cette gamme on peut avoir des points à plus haute énergie que la référence obtenue pour le BP massif, analysé en macro-PL à plus faible densité d'excitation. Cela permet également d'expliquer pourquoi la luminescence des couches fines est trouvée à des énergies légèrement plus élevées que celles mentionnées dans la littérature, nos mesures étant typiquement réalisées avec des puissances d'excitation supérieures de deux ordres de grandeur<sup>311</sup>. Plus de détails sont apportés en Annexe E.

A plus faible épaisseur (< 30 nm), le signal de luminescence se décale vers les hautes énergies pour atteindre 0.74 eV sur un cristal de 8 couches atomiques (4 nm). L'évolution de l'énergie de la luminescence recoupe les valeurs récentes de la littérature. En particulier, le spectre obtenu sur une cristallite de 10 nm d'épaisseur et centré sur 0.370 eV se compare avec celui obtenu par Chen *et al.* à 0.340 eV<sup>145</sup> pour la même épaisseur, et celui obtenu pour une cristallite de 5 nm d'épaisseur centré à 0.495 eV se compare avec celui obtenu par Chen *et al.* à 0.43 eV<sup>311</sup> pour une épaisseur de 4.5 nm.

### 2.1.b Puits quantique à barrière infinie

Le décalage vers le bleu de la luminescence lors de la réduction de l'épaisseur est une signature typique du confinement d'une paire électron-trou dans un puits quantique. Au premier ordre, en négligeant les effets excitoniques, l'énergie d'une paire électron-trou indépendante dans un puits quantique de largeur L à barrière d'énergie infinie s'écrit (9) :

$$E(L) = E_g)_{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} \quad (9)$$

avec  $E_g)_{bulk}$  énergie du gap électronique du cristal massif, L l'épaisseur du cristal 2D et  $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  une masse réduite de la paire électron-trou, résultat du confinement quantique des électrons et des trous qui s'additionnent pour augmenter l'énergie de l'état fondamental de la paire électron-trou par rapport au cristal 3D.

Comme on peut le constater sur la Figure V-10, on obtient un bon ajustement des points expérimentaux avec l'équation (8) avec  $E_g)_{bulk} = 0.279 \text{ eV}$  et une masse effective de  $m^* = 0.049 m_0$ . La masse effective obtenue est jugée proche de celle obtenue par Narita *et al.*,  $m^* = 0.087 m_0$  par les mesures des masses effectives des électrons et trous suivant la direction d'empilement<sup>61</sup>.

La bonne concordance entre les valeurs expérimentales et le modèle de puits quantique à barrière infinie indique que l'électron et le trou, responsables de la transition radiative, peuvent s'étudier comme une paire de charges libres. Cependant on pourrait s'attendre à des effets excitoniques à faible épaisseur, puisque l'énergie de liaison de l'exciton augmente significativement pour les couches atomiques ( $E_b = 300 \text{ meV}$  pour la monocouche de phosphore noir sur  $\text{SiO}_2$ <sup>178</sup>). Nos résultats indiquent que dans la gamme d'épaisseur étudiée, encore loin de la monocouche, la correction excitonique sur l'énergie de luminescence reste faible par rapport à l'énergie de la paire de charges libres.

### 2.1.c Comparaison avec le modèle d'exciton du cristal

Nous avons vu que les effets de confinement quantique intervenaient pour des épaisseurs inférieures à 30 nm. Nous allons voir que cette épaisseur caractéristique peut être prédite grâce au modèle développé pour l'exciton dans le cristal de phosphore noir présenté p131. On calcule la probabilité de trouver une paire électron trou ( $P(z)$ ) ainsi que la distribution de la distance électron-trou moyenne ( $zP(z)$ ) suivant la direction d'empilement  $z$  (ou  $b$ ). Ces deux grandeurs sont représentées Figure V-11.

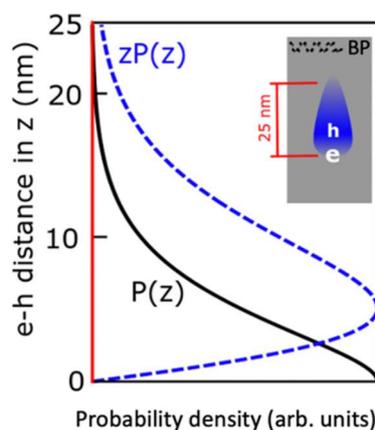


Figure V-11 – Densité de probabilité ( $P(z)$ ) de la paire électron-trou (ligne noire) et distance moyenne des charges ( $zP(z)$ ) suivant la direction d'empilement ( $z$ ). Inset : Schéma représentant la probabilité de distance  $zP(z)$  entre l'électron et le trou dans une couche de phosphore noir.

Les deux distributions commencent à être négligeables vers 25 nm ce qui indique que, dans le massif, les excitons peuvent s'étendre jusqu'à cette valeur au maximum dans la direction d'empilement. Dans une cristallite de phosphore noir d'épaisseur nanométrique, ce même exciton commencerait à « sentir » la présence des surfaces pour des épaisseurs inférieures à 25 nm, entrant de ce fait dans un régime de puits quantique. Après la similarité des masses effectives, il est remarquable de noter que l'épaisseur limite du puits quantique, mesurée expérimentalement, est aussi proche de celle prédite par le modèle de l'exciton du cristal massif.

## 2.2 Luminescence d'hétérostructures hBN / BP / hBN

Le phosphore noir étant réactif à l'air, il ne sera jamais utilisé « tel quel » mais plutôt exploité dans des composants sous forme d'hétérostructures. Or, dans le cas des TMDCs, il a été montré que les propriétés de luminescence évoluent drastiquement en fonction de l'environnement diélectrique<sup>331</sup>. Il s'agit donc ici de comparer nos premiers résultats, obtenus sur des cristaux passivés alumine avec ceux obtenus sur des hétérostructures hBN / BP / hBN.

Une quinzaine d'hétérostructures hBN / BP / hBN ont été réalisées au cours de la thèse grâce à la méthode d'assemblage présentée dans le chapitre III. La Figure V-12.a présente les images optiques et AFM de : (i) Le cristal de hBN du dessous et (ii) l'hétérostructure BP / hBN. Le cristal de hBN est choisi épais (236 nm) pour s'affranchir des effets diélectriques du substrat

$\text{SiO}_2/\text{Si}$ . L'épaisseur de la cristallite de phosphore noir mesurée en AFM avant encapsulation vaut 4.6 nm. Le spectre de photoluminescence de l'hétérostructure complète hBN / BP / hBN est présenté Figure V-12.b. À titre de comparaison, nous avons superposé le spectre du cristal de 5 nm passivé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la Figure V-9. Notons que, comme pour les échantillons passivés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aucune forme de dégradation n'est observée pour la luminescence des hétérostructures, ceci malgré la densité de puissance élevée en microphotoluminescence.

Les deux spectres de luminescence du phosphore noir ne montrent pas de différence significative d'intensité indiquant la bonne préservation des performances optiques avec les deux méthodes de protection. Les positions des deux bandes sont trouvées à 0.495 eV et 0.531 eV. Étant donnée la dispersion des points de la Figure V-10, cet écart n'est pas significatif. D'autre part, les largeurs à mi-hauteur sont proches avec 37 meV pour le passivé à l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 29 meV pour l'encapsulé hBN.

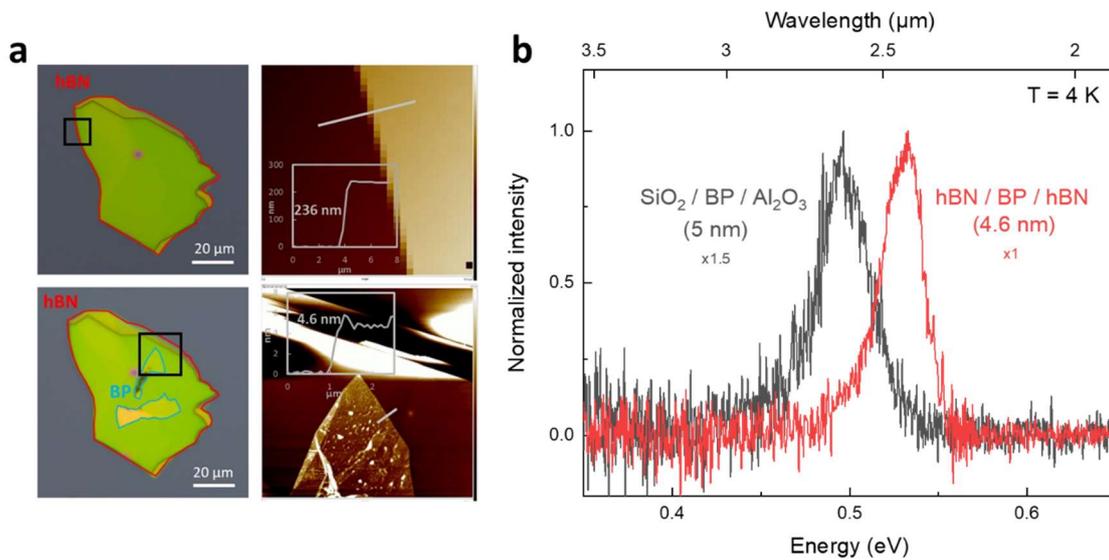


Figure V-12 – (a) Images optiques et AFM du cristal de hBN substrat et d'un cristal 2D de phosphore noir avant encapsulation. Les profils AFM indiquent des épaisseurs respectives de 236 nm et 4.6 nm. (b) Spectres de photoluminescence de cristaux 2D de phosphore noir de 5 nm, passivé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (en gris) et de 4.6 nm, encapsulé entre deux cristaux de hBN (en rouge). Mesures réalisées à  $T = 4$  K, laser 532 nm (30 mW).

Les énergies du pic de photoluminescence de l'ensemble des hétérostructures sont représentées en fonction de l'épaisseur du phosphore noir en Figure V-13. Les valeurs des échantillons passivés  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sont superposées ainsi que les résultats du modèle du puits quantique que nous avons obtenus.

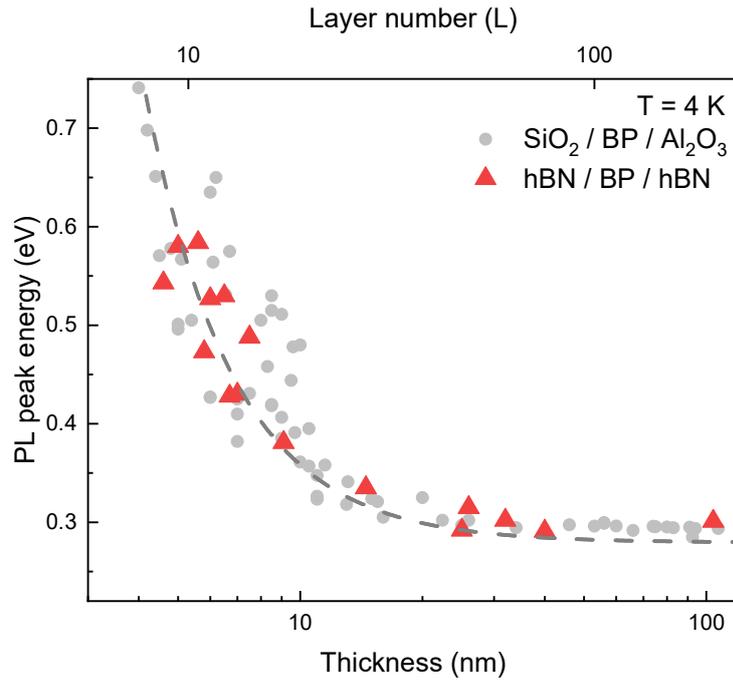


Figure V-13 - Variation de l'énergie du pic de photoluminescence en fonction de l'épaisseur du phosphore noir passivé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en gris, voir Figure V-10) et encapsulé entre deux cristaux de hBN (en rouge). Le modèle du puits quantique est reproduit par la courbe en pointillés gris.

On constate que l'évolution de l'énergie du pic de luminescence des hétérostructures hBN / BP / hBN en fonction de l'épaisseur du phosphore noir suit la même tendance que celle des échantillons passivés et ce malgré la différence d'environnement diélectrique entre l'alumine ( $\epsilon_r \sim 9^{332}$ ) et le nitrure de bore ( $\epsilon_r \sim 3^{333}$ ). On en déduit qu'à ces épaisseurs, les fonctions d'onde des particules sont beaucoup plus fortement affectées par le confinement que par des variations d'interaction coulombienne. Cela justifie *a posteriori* l'approximation des particules indépendantes, implicite dans le modèle du puits quantique.

En conclusion, nous mettons en évidence que l'énergie de luminescence des couches minces dans la gamme d'épaisseur étudiée se décrit bien par un modèle de puits quantique à barrière infinie. Ce comportement est confirmé par l'absence d'effet de l'environnement diélectrique sur l'énergie de luminescence. Bien que l'interaction électron-trou augmente pour les puits minces<sup>178</sup>, la correction excitonique est négligeable dans la gamme d'épaisseur étudiée (jusqu'à 4 nm – 8 L). Nous avons relevé plusieurs singularités suggérant que les excitons sont, d'une manière ou d'une autre, responsables de la luminescence des films 2D : (i) la masse effective extraite de notre modèle est proche de celle publiée pour l'exciton ; (ii) l'épaisseur limite du régime de confinement quantique est prédictible à l'aide de notre modèle d'exciton de Wannier. Plusieurs études complémentaires (absorption, réflexion, ...) seraient néanmoins nécessaires pour préciser la nature de la luminescence dans les couches fines de phosphore noir.

*Dans ce chapitre, nous apportons de nouvelles données sur la luminescence du cristal de phosphore noir massif et plus précisément sur ses propriétés excitoniques. Aucune étude n'avait montré de spectre de référence pour le cristal, sans doute à cause de la difficulté d'investiguer les propriétés de luminescence dans le moyen infrarouge. À température ambiante, la luminescence est dominée par des transitions radiatives de charges libres (transitions bande à bande). À température cryogénique, le spectre se complexifie et des composantes excitoniques à haute énergie ainsi qu'une bande de défauts à plus basse énergie sont observées. Une analyse de la luminescence en fonction de la température permet d'associer le pic fin le plus intense à un exciton lié sur une impureté, noté  $I^{\circ}X$  et de proposer d'attribuer de façon cohérente la signature spectroscopique de l'exciton libre dans le cristal, noté  $X$ , au pic à 0.278 eV. Enfin, le développement d'un modèle d'exciton de Wannier nous permet de comprendre son anisotropie et de remonter à une définition du gap électronique à 0.287 eV à 2 K.*

*L'analyse d'un cristal épais exfolié une seule fois montre que le signal excitonique n'apparaît pas sur toutes les mesures. On montre notamment qu'il est visible lorsque la zone d'étude est exempte de défauts en microscopie optique et que les modes Raman associés à la zone sont fins, attestant d'une bonne qualité cristalline locale. A contrario, plusieurs mesures ne montrent aucun signal excitonique et sont associées à des spectres Raman larges. On en déduit que l'exfoliation induit des défauts dans le cristal, ce qui atténue voire fait disparaître les transitions excitoniques, comme cela est le cas pour les échantillons exfoliés plusieurs fois. La luminescence des couches fines ne serait donc pas intrinsèque. Suivant le gap en température, elle pourrait être liée à une transition de bord de bande associée à un défaut.*

*Enfin nous avons étudié l'évolution du signal de luminescence à température cryogénique sur une large gamme d'épaisseur et avec une statistique de mesures inédite dans la littérature. L'énergie du pic de luminescence varie de 0.27 eV environ pour les couches très épaisses ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) à 0.74 eV pour un cristal de 8 couches atomiques (4 nm) que nous interprétons par un phénomène de confinement quantique. Celui-ci est notamment bien décrit par un modèle de charges libres dans un puits quantique à barrière infinie. En parallèle, la comparaison entre les échantillons passivés à l'alumine et encapsulés dans du nitrure de bore montre que les effets de diélectriques n'ont que peu d'influence pour ces épaisseurs. Ces deux derniers points indiquent que, dans cette gamme d'épaisseur, seul les effets liés au confinement des charges libres prédominent largement sur les effets d'énergie potentielle entre ces charges. On met ainsi en évidence un comportement transitoire entre le régime du cristal massif (indépendant des variations d'épaisseur et de diélectrique) et celui des couches atomiques (dépendant des variations d'épaisseur et de diélectrique). Enfin diverses données expérimentales (masses effectives, épaisseur limite du confinement quantique, évolution du spectre avec la puissance) suggèrent que l'exciton joue un rôle clé dans l'origine du pic de luminescence.*



## Conclusions et Perspectives

---

*Ce dernier chapitre conclut cette étude en présentant une discussion générale sur les points clés de l'étude du phosphore noir. Il reprend les conclusions des différents thèmes et tente d'apporter des perspectives à l'aide des dernières avancées de la littérature ainsi que sur des résultats préliminaires obtenus au cours de la thèse.*

1.	CONCLUSIONS .....	148
2.	PERSPECTIVES .....	151

## 1. Conclusions

Ce projet de thèse a été consacré à l'étude des cristaux et couches fines de phosphore noir. Malgré une découverte datant de plus d'un siècle, ce n'est qu'en 2014, avec l'émergence des matériaux 2D que le phosphore noir trouve son public. Dans le sillage du graphène, les études ont majoritairement porté sur les propriétés électroniques du matériau. L'étude des propriétés optiques s'est cantonnée aux premières couches atomiques, celles-ci ayant leur bande interdite centrée sur le visible et le proche infrarouge. Un premier objectif de ce travail de thèse a été de fabriquer, protéger et caractériser structurellement des échantillons d'analyse de bonne qualité. Un second objectif a été d'analyser les propriétés optiques du phosphore noir du cristal vers les couches fines.

Le chapitre I a introduit le contexte de recherche du phosphore noir des premières publications sur la croissance du cristal en 1914 aux connaissances actuelles. Un accent tout particulier a été mis sur l'état de l'art des propriétés optiques du cristal et des couches fines.

Le chapitre II a présenté les différentes techniques de caractérisation et de mesures spectroscopiques utilisées. Plusieurs développements instrumentaux ont été nécessaires qui ont été détaillés comme la mise en place d'un système d'analyse de la polarisation en Raman pour mesurer l'orientation cristalline ainsi qu'un banc de micro-photoluminescence pour étudier les propriétés de luminescence des couches fines de phosphore noir.

Ce matériau souffre du double handicap d'être réactif aux conditions ambiantes, et difficile à exfolier comparativement à d'autres matériaux. Un effort particulier a été consenti pour résoudre les difficultés sur ces deux fronts et développer des techniques fiables de fabrication et de protection de couches fines dont les résultats ont été exposés au chapitre III.

La technique d'exfoliation mécanique au PDMS, dérivée de la méthode historique au scotch, nous a permis d'obtenir des échantillons de bonne qualité structurale. Des variations du mode opératoire de base ont été mises au point, qui conduisent soit à des cristallites moins épaisses / moins surfaciques adaptées aux études à sonde fine (Raman, AFM, ...) soit à des cristallites plus surfaciques / plus épaisses adaptées à la réalisation d'hétérostructures et aux sondes plus larges (micro-PL). Malgré cet effort d'optimisation poursuivi tout au long de la thèse, le phosphore noir reste un matériau difficile à exfolier, comparé à d'autres matériaux 2D comme le graphène ou le hBN. Cette difficulté limite l'obtention d'échantillons à la fois très fins et de grande surface. Deux autres méthodes ont été abordées pour tenter de la résoudre. Le développement du transfert assisté or a démontré son efficacité et des couches larges d'épaisseur atomique ont pu être étudiées en spectroscopie Raman mais pas en luminescence à cause de la couche d'or. L'amincissement par gravure a également apporté des résultats préliminaires intéressants malgré les difficultés inhérentes au procédé que le temps imparti n'a pas permis de résoudre. L'exfoliation classique a ensuite été privilégiée car permettant l'obtention de cristaux de bonne qualité avec un mode opératoire simple et rapide.

Le phosphore noir étant réactif aux conditions ambiantes, plusieurs méthodes ont été mises en

œuvre pour préserver et maintenir dans le temps la bonne qualité des échantillons. Le stockage à long terme a pu être réalisé en boîte à gants au LEM tandis que le développement d'un système de purge par azote a été mis en place au GEMaC pour permettre un stockage efficace à moyen terme. Pour analyser les échantillons, plusieurs techniques de caractérisation nécessitent une mise à l'air. Deux méthodes ont alors été étudiées pour réaliser une barrière inerte et transparente entre les couches de phosphore noir et l'air ambiant. La première est le dépôt d'une couche fine d'alumine amorphe sur les cristallites de phosphore noir par évaporation d'alumine ou par ALD. Les analyses en microscopie électronique ont pu montrer qu'elles étaient toutes deux comparables en terme d'épaisseur de dépôt, de stœchiométrie et de préservation du phosphore noir. La seconde méthode est l'encapsulation de couches fines de phosphore noir entre deux matériaux résistant à l'air comme le nitrure de bore pour former des hétérostructures. Cette approche nous a conduit à monter un système de fabrication d'hétérostructures en voie sèche, tout automatisé pour son utilisation en boîte à gants. Ce procédé versatile nous a permis de protéger efficacement le phosphore noir dans du nitrure de bore mais également de réaliser différents empilements comme des couches « twistées » de phosphore noir ou de nitrure de bore.

Le Chapitre IV a présenté l'étude des propriétés vibrationnelles du cristal et des couches fines de phosphore noir par spectroscopie Raman.

Une première partie a été consacrée à la mise en place d'un mode opératoire robuste pour l'orientation des échantillons. Pour les cristaux épais (typiquement d'épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ ), l'analyse des modes  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  est démontrée suffire à définir la position des axes cristallographiques du plan avec une précision d'un degré typiquement. Le mode opératoire a été appliqué à la découpe d'une lame FIB selon un plan cristallin prédéterminé et a été validé par une observation de son orientation cristalline en microscopie électronique à transmission. Au-delà de l'orientation, un modèle prenant en compte l'anisotropie des propriétés optiques du phosphore noir nous a permis de déterminer les paramètres de tenseur des modes haute-fréquence du cristal. Lorsque l'épaisseur des couches fines est inférieure à la profondeur de pénétration du laser, le comportement des modes en fonction de la polarisation change à cause des effets d'interférences liés au substrat. L'analyse des résultats expérimentaux en spectroscopie Raman et en EBSD associés à un modèle prenant en compte ces effets de réflexion montre que l'orientation des cristallites fines est plus délicate que pour le cristal. Un mode opératoire spécifique a été développé qui prend cette fois-ci en compte l'analyse des trois modes haute-fréquence ( $A_g^1$ ,  $B_{2g}$  et  $A_g^2$ ) permet cependant d'orienter les axes cristallins du plan des couches sans ambiguïté.

Une seconde partie s'est concentrée sur l'analyse des modes de vibration additionnels aux trois modes principaux à haute fréquence susceptibles d'être observés aux épaisseurs atomiques. Leur origine est à la fois due à la réduction de dimensionnalité et aux conditions de résonance avec des transitions électroniques de la bande de conduction utilisées dans nos expériences. À haute fréquence ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ), plusieurs modes mentionnés dans la littérature sont observés comme certains modes interdits du cristal ou le mode  $A_g(B_{2n})$ , provenant d'effet de Davydov. À basse fréquence ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), la réduction d'épaisseur induit une réduction de symétrie dont découle un changement de groupe d'espace. Cela provoque des variations dans l'activité optique des modes de vibrations et de nouveaux modes, caractéristiques des vibrations inter-plans,

apparaissent. Un grand nombre d'entre eux sont mis en évidence pour la première fois et leur comportement en fonction de l'épaisseur nous permet d'évaluer avec précision le nombre de couches atomiques. De nombreux modes supplémentaires sont également observés à basse fréquence grâce aux conditions de résonance comme des modes actifs infrarouge ou des modes de cisaillement censés être inactifs dans notre configuration.

Le Chapitre V a été consacré à l'analyse de la luminescence du cristal et des couches fines de phosphore noir.

En raison de la difficulté expérimentale que représente l'étude de la luminescence dans le moyen infrarouge, aucune étude de référence pour le cristal n'avait été établie au début de la thèse. Ce travail permet de combler cette lacune par une étude de la photoluminescence d'un cristal massif à température ambiante et à température cryogénique. À température ambiante, la luminescence est dominée par une recombinaison des porteurs libres et on mesure un gap égal à 0.305 eV. À 2 K, le spectre se complexifie et nous avons pu identifier deux parties distinctes dans l'émission de bord de bande: l'une intrinsèque composée de transitions radiatives excitoniques, à 0.276 et 0.278 eV, l'autre liée à des défauts à plus basse énergie (0.24 – 0.27 eV). La nature des émissions excitoniques a pu être établie d'une part par l'étude de leur comportement en fonction de la température et d'autre part par un calcul de l'énergie de liaison de l'exciton libre (X) à l'aide d'un modèle de Wannier en milieu anisotrope. La signature spectroscopique à 0.276 eV, qui est dominante dans le spectre, est ainsi démontrée être celle d'un exciton lié dans le cristal ( $I^0X$ ). La raie d'émission à 0.278 eV, qui est observée comme un épaulement du pic  $I^0X$ , est identifiée être due à l'exciton libre (X). L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer une nouvelle estimation du gap à 0.287 eV à température cryogénique.

Cette situation change dès qu'on exfolie le cristal. Nous avons constaté qu'une simple exfoliation provoque une hétérogénéisation du spectre de luminescence. Selon la qualité cristalline haute ou basse des zones sondées, telle qu'attestée par son contrôle en spectroscopie Raman, l'intensité de la bande excitonique reste dominante dans le spectre ou s'écroule au profit d'une émission reliée à des états de défauts. Cette émission seule demeure dans les échantillons exfoliés plusieurs fois, démontrant que le processus d'exfoliation induit des états de défauts additionnels qui agissent au détriment de la recombinaison radiative des excitons observée dans le cristal massif.

Cette émission de lumière a ensuite été analysée en fonction de l'épaisseur des couches exfoliées. Une singularité du phosphore noir vis-à-vis d'autres matériaux 2D est la grande amplitude de son gap électronique en fonction de l'épaisseur qui ouvre une fenêtre optique allant du visible à l'infrarouge. Il était essentiel de pouvoir étudier le comportement de la luminescence dans une gamme d'épaisseur la plus large possible pour couvrir cette fenêtre. Environ 80 échantillons, d'épaisseurs variant entre 700 nm et 4 nm, ont pu être mesurés. Une variation de l'énergie de luminescence allant de 0.27 eV pour les couches épaisses à 0.74 eV pour les plus fines est observée. Nous montrons que ce comportement est bien décrit par un modèle de puits quantique à particules indépendantes et que l'effet de confinement intervient en dessous d'une épaisseur seuil de 25 nm telle qu'observée expérimentalement et calculée par notre modèle. En parallèle, les comportements comparés des échantillons protégés à l'aide d'alumine et de nitrure de bore ne

montrent aucune différence significative en luminescence. Ces résultats indiquent l'existence d'une gamme d'épaisseur où les effets de confinement dominant l'émission sans que les effets de diélectrique ne soient palpables. Celle-ci fait la transition entre le régime de luminescence du cristal (indépendant des variations d'épaisseur et de diélectrique) et le régime des couches atomiques (dépendant des variations d'épaisseur et de diélectrique).

## 2. Perspectives

Ce projet de thèse ouvre plusieurs perspectives autour de trois objectifs principaux : premièrement, réaliser des échantillons très minces exploitables et de bonne qualité ; deuxièmement et troisièmement, progresser sur la compréhension des propriétés vibrationnelles et de luminescence du phosphore noir.

Concernant la fabrication des matériaux, l'exfoliation mécanique reste une voie exploitée pour obtenir des échantillons de bonne qualité. Plusieurs publications sorties ces derniers mois montrent que la méthode reste plébiscitée pour des études en Raman<sup>207,256</sup> ou en réflectivité<sup>334</sup>. Comme nous avons pu le voir, la méthode montre cependant ses limites. Il semblerait alors intéressant de poursuivre le développement des deux méthodes subsidiaires présentées au chapitre III. Le transfert assisté à l'or et la gravure ionique permettent en effet d'obtenir des échantillons de plus grandes tailles et d'épaisseur plus fines ce qui semble indispensable pour nos études. De difficulté intermédiaire entre la simple exfoliation et les méthodes de croissance « *bottom-up* », elles permettraient une réelle amélioration dans la fabrication des échantillons sans bouleverser totalement les procédures mises en place au laboratoire. Ces dernières années, de nombreuses équipes se dirigent vers ces méthodes en proposant des solutions aux difficultés qui leur sont propres : Améliorer la qualité des échantillons réalisées par gravure<sup>335</sup> ou s'affranchir des effets de la couche d'or *via* différentes techniques<sup>235,336</sup>. Enfin, et comme discuté au chapitre I, les méthodes de croissance de couches fines de phosphore noir ont fait d'importants progrès ces derniers mois avec les travaux de Wu *et al.*<sup>132</sup> en PLD et Xu *et al.*<sup>133</sup> en épitaxie. Ces deux publications montrent la possibilité de faire croître du phosphore noir de haute qualité cristalline sur de grandes surfaces. Elles marquent un véritable tournant dans l'étude du matériau. Dans ce sens, des études préliminaires de croissance de couches fines de phosphore noir en PLD vont être lancées au GEMaC par Bruno BERINI.

La fabrication d'hétérostructures à base de phosphore noir est également un pan de la recherche en plein essor ainsi qu'en atteste le grand nombre de publications sur le sujet rien qu'en 2022<sup>337-342</sup> ! La méthode d'encapsulation développée durant les trois ans de thèse au LEM a permis de réaliser un grand nombre d'empilements en atmosphère contrôlée dont plusieurs contenant du phosphore noir. Elle est relativement facile et rapide à mettre en place et permet la fabrication d'hétérostructures de bonne qualité. Néanmoins, les échantillons déposés ne sont pas caractérisés en amont du dépôt. C'est un problème pour l'encapsulation de couches fines, détectables seulement par AFM, à cause de leur faible surface et faible contraste. Il serait alors intéressant de développer la technique du « *pick up and release* » permettant de venir attraper et déposer des couches fines à notre guise. Une grande partie des éléments nécessaires à son développement est déjà en place (plaque chauffante, polymères adéquats, ...) mais la méthode n'a pas été

implémentée par manque de temps. Une prise en main du mode opératoire pourrait être ainsi un atout précieux pour la réalisation d'hétérostructures, celle-ci pouvant s'appliquer à diverses thématiques de recherche.

Concernant les propriétés vibrationnelles du phosphore noir, les travaux de thèse permettent de visualiser plusieurs perspectives. Le mode opératoire d'orientation cristalline par Raman polarisé a montré son efficacité tant pour le cristal que pour les couches fines. Il pourrait être exploité pour de futures études sur l'orientation de dispositifs ou d'hétérostructures à base de phosphore noir. Le chapitre IV a également montré la présence de nombreux modes supplémentaires à basse fréquence qui n'étaient pas recensés dans la littérature. Ces études pourraient être poursuivies en menant des expériences à plusieurs longueurs d'onde dans le but d'analyser plus en profondeur le rôle des conditions de résonance sur l'observation de ces modes. Dans ce sens, un projet de développement d'un setup ULF (*Ultra Low Frequency*) dans le rouge ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) est porté par Ingrid STENGER au GEMaC. L'analyse d'échantillons dans la tranche, comme cela a récemment été fait en luminescence<sup>343</sup>, pourrait permettre l'analyse de modes encore jamais observés expérimentalement comme ceux relatifs aux mouvements de cisaillement des plans.

Les mesures de luminescence du cristal pourraient quant à elles être complétées par d'autres types de mesure pour corroborer les résultats obtenus. Il serait par exemple intéressant d'obtenir des mesures de PLE (*Photoluminescence excitation*) ou bien de réflectivité pour confirmer l'énergie de l'exciton, évaluée par le modèle de Wannier dans notre travail. Le matériau étant anisotrope, des essais pour mesurer l'anisotropie de l'émission ont été menés durant la thèse sans apporter de résultats significatifs. Il semblerait cependant intéressant de poursuivre dans cette voie pour comprendre le comportement en polarisation des différentes composantes observables à température cryogénique. Une des questions clés pour l'approfondissement des propriétés optiques des couches fines reste de comprendre l'effet de l'exfoliation sur la luminescence et de préciser la nature de la transition radiative. L'hypothèse de l'incorporation de défauts structuraux durant l'exfoliation pourrait être confirmée par des analyses structurales volumiques (DRX) ou surfaciques (EBSD, XPS, STM). Enfin, les mesures à basse dimensionnalité n'ont pu être conduites que jusqu'à 4 nm (8L). Un des défis serait alors de détecter un signal de luminescence pour des épaisseurs plus faibles, notamment à l'aide de détecteurs plus sensibles aux énergies des transitions en jeu à ces épaisseurs (Ge, InGaAs, ...). L'arrivée dans la gamme de couches atomiques permettrait de sonder une nouvelle fois les effets de diélectriques en réalisant des hétérostructures de ces couches avec différents matériaux. Il serait également intéressant de croiser les expériences de luminescence avec des mesures d'absorption pour définir plus précisément la nature du signal observé.

### **Au-delà du phosphore noir**

Les effets de Moiré spectaculaires observés dans le graphène et la forte anisotropie dans le plan du phosphore noir ont conduit plusieurs groupes de recherche à s'intéresser de près aux hétérostructures de phosphore noir « twistées » durant l'année passée<sup>344-346</sup>. Des résultats préliminaires sur des hétérostructures BP/BP twistés fabriquées au LEM montrent que le signal de luminescence se décale vers l'infrarouge lorsque deux cristallites de phosphore noir sont

empilées (Figure Persp.a). Ce résultat est répété sur plusieurs hétérostructures (Figure Persp.b) et montre un décalage en énergie significatif. Il semblerait intéressant de poursuivre ces mesures pour comprendre l'origine de ce décalage en énergie et de conforter les résultats par des modèles théoriques. De plus, des hétérostructures BP/BP plus fines pourraient être intéressantes à analyser en spectroscopie Raman tant d'un point de vue d'études en polarisation qu'à basse fréquence.

Enfin, le savoir-faire sur des matériaux lamellaires difficiles à exfolier ainsi que le développement d'un banc de photoluminescence pourraient orienter de futures thématiques de recherche vers des matériaux 2D (encore plus) exotiques aux propriétés optiques centrées sur l'infrarouge. Des matériaux comme le tellurène, l'antimonène ou l'alliage binaire phosphore-arsenic seraient par exemple de bons candidats alors que leur bibliographie est encore naissante !

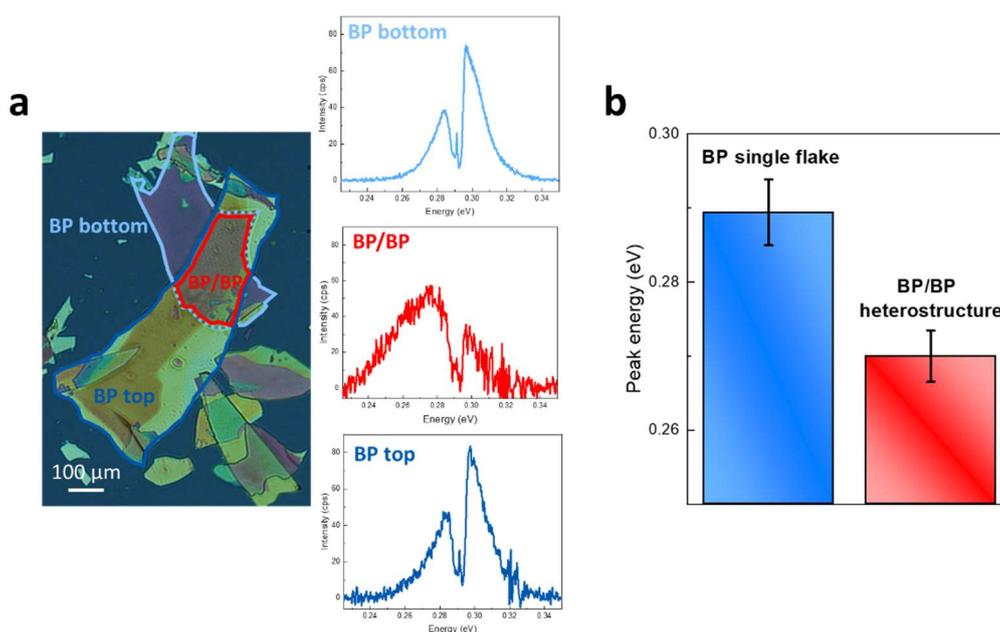


Figure Persp - (a) Image optique et spectre de luminescence à 4 K (532 nm, 30 mW) d'une hétérostructure BP/BP. Le décalage en énergie observé pour l'empilement des deux cristallites est significatif et reproduit sur trois autres hétérostructures. L'analyse statistique (b) montre une énergie moyenne à 0.289 eV pour la simple cristallite et 0.27 eV pour l'hétérostructure BP/BP.



---

# Bibliographie

---

1. Domange, L. *Précis de chimie générale et de chimie minérale*. (Masson et compagnie, 1959).
2. Hellot, J. *Le phosphore de Hùkel et analyse de l'Urine*. (1737).
3. Guerin, F.-E. *Dictionnaire pittoresque d'histoire naturelle et des phénomènes de la nature*. vol. 7 (1838).
4. Phosphorus. in *Chemistry of the Elements* 473–546 (Elsevier, 1997). doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50018-3.
5. Readman, J. B. An account of the manufacture of phosphorus.-Part I. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **9**, 163–211 (1890).
6. Chevalier, A. *Mémoire sur les allumettes chimiques préparées avec le phosphore ordinaire*. (1861).
7. Use of Phosphorus and its resource availability. *Sustainable Use of Natural Resources* (2013).
8. Corbridge, D. E. C. *The structural chemistry of phosphorus*. (Elsevier Scientific Pub. Co, 1974).
9. Okudera, H., Dinnebier, R. E. & Simon, A. The crystal structure of g-P<sub>4</sub>, a low temperature modification of white phosphorus. 6.
10. Spiess, H. W., Grosescu, R. & Haeberlen, H. Molecular motion studied by NMR powder spectra. II. Experimental results for solid P<sub>4</sub> and solid Fe(CO)<sub>5</sub>. *Chemical Physics* **6**, 226–234 (1974).
11. Kohn, M. The discovery of red phosphorus (1847) by Anton von Schrötter (1802-1875). *J. Chem. Educ.* **21**, 522 (1944).

12. Hittorf, W. Zur Kenntniss des Phosphors. *Ann. Phys. Chem.* **202**, 193–228 (1865).
13. Zhang, J. L. *et al.* Epitaxial Growth of Single Layer Blue Phosphorus: A New Phase of Two-Dimensional Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 4903–4908 (2016).
14. Zhu, Z. & Tománek, D. Semiconducting Layered Blue Phosphorus: A Computational Study. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176802 (2014).
15. Linck, G. & Möller, P. Über den roten Phosphor. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 1404–1410 (1908).
16. Harari, A. & Baffier, N. Des symétries aux propriétés : 3 - les systèmes rhomboédrique et hexagonal. 7 (2014).
17. Bridgman, P. W. Change of Phase under Pressure. I. The Phase Diagram of Eleven Substances with Especial Reference to The Melting Curve. *Phys. Rev.* **3**, 153–203 (1914).
18. Bridgman, P. W. Two New Modifications Of Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1344–1363 (1914).
19. Bridgman, P. W. Two New Phenomena at Very High Pressure. *Phys. Rev.* **45**, 844 (1934).
20. Bridgman, P. W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure. *Phys. Rev.* **48**, 825–847 (1935).
21. Keyes, R. W. The Electrical Properties of Black Phosphorus. *Phys. Rev.* **92**, 580–584 (1953).
22. Patz, K. Untersuchungen der Temperatur- und Druckbeziehungen bei der Umwandlung des weißen Phosphors in die schwarze Modifikation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 29–48 (1956).
23. Krebs, H., Weitz, H. & Worms, K. H. Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors. *Z. Anorg. Allg.*

- 
- Chem.* **280**, 119–133 (1955).
24. Brown, A. & Rundqvist, S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Cryst* **19**, 684–685 (1965).
25. Baba, M., Izumida, F., Takeda, Y. & Morita, A. Preparation of Black Phosphorus Single Crystals by a Completely Closed Bismuth-Flux Method and Their Crystal Morphology. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1019–1022 (1989).
26. Wentorf Jr, R. H. The Art and Science of Growing Crystals. *John Wiley And Sons, Inc., New York* (1963).
27. Boksha, S. S. Equipment for the growth of crystals at very high gas pressures. *Journal of Crystal Growth* **3–4**, 426–429 (1968).
28. Shirotani, I. Growth of Large Single Crystals of Black Phosphorus at High Pressures and Temperatures, and its Electrical Properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **86**, 203–211 (1982).
29. Endo, S., Akahama, Y., Terada, S. & Narita, S. Growth of Large Single Crystals of Black Phosphorus under High Pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L482–L484 (1982).
30. Lange, S., Schmidt, P. & Nilges, T. Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub> Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus. *Inorg. Chem.* **46**, 4028–4035 (2007).
31. Nilges, T., Kersting, M. & Pfeifer, T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 1707–1711 (2008).
32. Köpf, M. *et al.* Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *Journal of Crystal Growth* **405**, 6–10 (2014).
33. Linck, G. & Jung, H. Röntgenographische Untersuchung des schwarzen (metallischen)

- Phosphors. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **147**, 288–292 (1925).
34. Hultgren, R., Gingrich, N. S. & Warren, B. E. The Atomic Distribution in Red and Black Phosphorus and the Crystal Structure of Black Phosphorus. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 351–355 (1935).
35. Bridgman, P. W. The Compression of 39 Substances to 100,000 Kg/cm<sup>2</sup>. *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, **76**, (1948).
36. Jamieson, J. C. Crystal Structures Adopted by Black Phosphorus at High Pressures. *Science* **139**, 1291–1292 (1963).
37. Kikegawa, T. & Iwasaki, H. An X-ray diffraction study of lattice compression and phase transition of crystalline phosphorus. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **39**, 158–164 (1983).
38. Akahama, Y., Kobayashi, M. & Kawamura, H. Simple-cubic–simple-hexagonal transition in phosphorus under pressure. *Phys. Rev. B* **59**, 8520–8525 (1999).
39. Akahama, Y., Kawamura, H., Carlson, S., Le Bihan, T. & Häusermann, D. Structural stability and equation of state of simple-hexagonal phosphorus to 280 GPa: Phase transition at 262 GPa. *Phys. Rev. B* **61**, 3139–3142 (2000).
40. Sugimoto, T. *et al.* Identification of superlattice structure c I 16 in the P-VI phase of phosphorus at 340 GPa and room temperature via x-ray diffraction. *Phys. Rev. B* **86**, 024109 (2012).
41. Fujihisa, H. *et al.* Incommensurate Structure of Phosphorus Phase IV. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 175501 (2007).
42. Janssen, T. *et al.* Report of a Subcommittee on the Nomenclature of  $n$ -Dimensional Crystallography. II. Symbols for arithmetic crystal classes, Bravais classes and space groups.

- 
- Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **58**, 605–621 (2002).
43. Takao, Y. & Morita, A. Electronic structure of black phosphorus: Tight binding approach. *Physica B+C* **105**, 93–98 (1981).
44. Goodman, N. B., Ley, L. & Bullett, D. W. Valence-band structures of phosphorus allotropes. *Phys. Rev. B* **27**, 7440–7450 (1983).
45. Asahina, H. & Morita, A. Band structure and optical properties of black phosphorus. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 1839–1852 (1984).
46. Asahina, H., Shindo, K. & Morita, A. Electronic Structure of Black Phosphorus in Self-Consistent Pseudopotential Approach. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1193–1199 (1982).
47. Chang, K. J. & Cohen, M. L. Structural stability of phases of black phosphorus. *Phys. Rev. B* **33**, 6177–6186 (1986).
48. Guan, J., Song, W., Yang, L. & Tomanek, D. Strain-controlled fundamental gap and structure of bulk black phosphorus. *Phys. Rev. B* **94**, 045414 (2016).
49. Qiao, J., Kong, X., Hu, Z.-X., Yang, F. & Ji, W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Commun* **5**, 4475 (2014).
50. Lv, H., Lu, W., Shao, D. & Sun, Y. Large thermoelectric power factors in black phosphorus and phosphorene. 17.
51. Takahashi, T., Tokailin, H., Suzuki, S., Sagawa, T. & Shirotani, I. Electronic band structure of black phosphorus studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 825–836 (1985).
52. Takahashi, T., Tokailin, H., Suzuki, S., Sagawa, T. & Shirotani, I. Highly-angle-resolved ultraviolet photoemission study of a black-phosphorus single crystal. *Phys. Rev. B* **29**, 1105–

- 1108 (1984).
53. Du, Y., Ouyang, C., Shi, S. & Lei, M. Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. *Journal of Applied Physics* **107**, 093718 (2010).
54. Nagahama, T., Michihiro, K., Akahama, Y., Endo, S. & Narita, S. ichiro. Optical Determination of Dielectric Constant in Black Phosphorus. (1985).
55. Warschauer, D. Electrical and Optical Properties of Crystalline Black Phosphorus. *Journal of Applied Physics* **34**, 1853–1860 (1963).
56. Kiraly, B., Hauptmann, N., Rudenko, A. N., Katsnelson, M. I. & Khajetoorians, A. A. Probing Single Vacancies in Black Phosphorus at the Atomic Level. *Nano Lett.* **17**, 3607–3612 (2017).
57. Gaberle, J. & Shluger, A. L. Structure and properties of intrinsic and extrinsic defects in black phosphorus. *Nanoscale* **10**, 19536–19546 (2018).
58. Morita, A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A* **39**, 227–242 (1986).
59. Akahama, Y., Endo, S. & Narita, S. Electrical Properties of Black Phosphorus Single Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2148–2155 (1983).
60. Haratipour, N. *et al.* High-Performance Black Phosphorus MOSFETs Using Crystal Orientation Control and Contact Engineering. *IEEE Electron Device Lett.* **38**, 685–688 (2017).
61. Narita, S. *et al.* Far-Infrared Cyclotron Resonance Absorptions in Black Phosphorus Single Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3544–3553 (1983).
62. Feynman, R. P. The Wonders That Await a Micro-Microscope. *The Saturday Review.* 45-47 (1960).
63. Rossetti, R., Nakahara, S. & Brus, L. E. Quantum size effects in the redox potentials,

- 
- resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics* **79**, 1086–1088 (1983).
64. Ekimov, A. I., Efros, Al. L. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* **56**, 921–924 (1985).
65. *Springer Handbook of Nanomaterials*. (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-20595-8.
66. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
67. Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* **32**, 335–349 (1976).
68. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
69. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
70. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater* **6**, 183–191 (2007).
71. Watanabe, K., Taniguchi, T. & Kanda, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Mater* **3**, 404–409 (2004).
72. Arnaud, B., Lebègue, S., Rabiller, P. & Alouani, M. Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026402 (2006).
73. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
74. Splendiani, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010).

75. Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. & Ramasubramaniam, A. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photon* **8**, 899–907 (2014).
76. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
77. Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Carvalho, A. & Castro Neto, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* **353**, aac9439 (2016).
78. Baba, M., Nakamura, Y., Shibata, K. & Morita, A. Photoconduction of Black Phosphorus in the Infrared Region. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1178–L1181 (1991).
79. Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y. & Yang, L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B* **89**, 235319 (2014).
80. Liu, B. *et al.* Black Arsenic-Phosphorus: Layered Anisotropic Infrared Semiconductors with Highly Tunable Compositions and Properties. *Adv. Mater.* **27**, 4423–4429 (2015).
81. Castellanos-Gomez, A. Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4280–4291 (2015).
82. Li, L. *et al.* Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotech* **9**, 372–377 (2014).
83. Buscema, M. *et al.* Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nano Lett.* **14**, 3347–3352 (2014).
84. Buscema, M., Groenendijk, D. J., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J. & Castellanos-Gomez, A. Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating. *Nat Commun* **5**, 4651 (2014).
85. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Mater.* **1**, 025001 (2014).

- 
86. Du, Y., Liu, H., Deng, Y. & Ye, P. D. Device Perspective for Black Phosphorus Field-Effect Transistors: Contact Resistance, Ambipolar Behavior, and Scaling. *ACS Nano* **8**, 10035–10042 (2014).
87. Hong, T. *et al.* Polarized photocurrent response in black phosphorus field-effect transistors. *Nanoscale* **6**, 8978–8983 (2014).
88. Liu, H. *et al.* Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* **8**, 4033–4041 (2014).
89. Koenig, S. P., Doganov, R. A., Schmidt, H., Castro Neto, A. H. & Özyilmaz, B. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 103106 (2014).
90. Zhu, W. *et al.* Flexible Black Phosphorus Ambipolar Transistors, Circuits and AM Demodulator. *Nano Lett.* **15**, 1883–1890 (2015).
91. Huang, H., Jiang, B., Zou, X., Zhao, X. & Liao, L. Black phosphorus electronics. *Science Bulletin* **64**, 1067–1079 (2019).
92. Constantinescu, G. C. & Hine, N. D. M. Multipurpose Black-Phosphorus/hBN Heterostructures. *Nano Lett.* **16**, 2586–2594 (2016).
93. Doganov, R. A. *et al.* Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere. *Nat Commun* **6**, 6647 (2015).
94. Chen, X. *et al.* High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. *Nat Commun* **6**, 7315 (2015).
95. Tang, K., Qi, W., Li, Y. & Wang, T. Electronic Properties of van der Waals Heterostructure of Black Phosphorus and MoS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **122**, 7027–7032 (2018).
96. Zhao, S., He, D., Wang, Y., Zhang, X. & He, J. Charge carrier transfer in tungsten

- disulfide—black phosphorus heterostructures. *Nanotechnology* **28**, 475705 (2017).
97. Ye, L. *et al.* Highly polarization sensitive infrared photodetector based on black phosphorus-on-WSe<sub>2</sub> photogate vertical heterostructure. *Nano Energy* **37**, 53–60 (2017).
98. Lu, W. *et al.* Probing the anisotropic behaviors of black phosphorus by transmission electron microscopy, angular-dependent Raman spectra, and electronic transport measurements. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 021906 (2015).
99. Ling, X. *et al.* Anisotropic Electron-Photon and Electron-Phonon Interactions in Black Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 2260–2267 (2016).
100. Wang, X. *et al.* Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus. *Nature Nanotech* **10**, 517–521 (2015).
101. Jang, H., Wood, J. D., Ryder, C. R., Hersam, M. C. & Cahill, D. G. Anisotropic Thermal Conductivity of Exfoliated Black Phosphorus. *Adv. Mater.* **27**, 8017–8022 (2015).
102. Luo, Z. *et al.* Anisotropic in-plane thermal conductivity observed in few-layer black phosphorus. *Nat Commun* **6**, 8572 (2015).
103. Wang, T. *et al.* Characterization of anisotropic thermal conductivity of suspended nm-thick black phosphorus with frequency-resolved Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **123**, 145104 (2018).
104. Wang, Y. *et al.* Large anisotropic thermal transport properties observed in bulk single crystal black phosphorus. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 092102 (2016).
105. Cartz, L., Srinivasa, S. R., Riedner, R. J., Jorgensen, J. D. & Worlton, T. G. Effect of pressure on bonding in black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics* **71**, 1718–1721 (1979).

- 
106. Wei, Q. & Peng, X. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 251915 (2014).
107. Tao, J. *et al.* Mechanical and Electrical Anisotropy of Few-Layer Black Phosphorus. *ACS Nano* **9**, 11362–11370 (2015).
108. Zhu, J., Xiao, G. & Zuo, X. Two-Dimensional Black Phosphorus: An Emerging Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Nano-Micro Lett.* **12**, 120 (2020).
109. Gamage, S. *et al.* Nanoscopy of Black Phosphorus Degradation. *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1600121 (2016).
110. Favron, A. *et al.* Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature Mater* **14**, 826–832 (2015).
111. Luo, W. *et al.* Surface chemistry of black phosphorus under a controlled oxidative environment. *Nanotechnology* **27**, 434002 (2016).
112. Alsaffar, F. *et al.* Raman Sensitive Degradation and Etching Dynamics of Exfoliated Black Phosphorus. *Sci Rep* **7**, 44540 (2017).
113. Abellán, G. *et al.* Fundamental Insights into the Degradation and Stabilization of Thin Layer Black Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10432–10440 (2017).
114. Wood, J. D. *et al.* Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano Lett.* **14**, 6964–6970 (2014).
115. Ziletti, A., Carvalho, A., Campbell, D. K., Coker, D. F. & Castro Neto, A. H. Oxygen Defects in Phosphorene. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 046801 (2015).
116. Wang, G., Slough, W. J., Pandey, R. & Karna, S. P. Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level. *2D Mater.* **3**, 025011 (2016).

117. Huang, Y. *et al.* Interaction of Black Phosphorus with Oxygen and Water. *Chem. Mater.* **28**, 8330–8339 (2016).
118. Zhou, Q., Chen, Q., Tong, Y. & Wang, J. Light-Induced Ambient Degradation of Few-Layer Black Phosphorus: Mechanism and Protection. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11437–11441 (2016).
119. Galceran, R. *et al.* Stabilizing ultra-thin black phosphorus with in-situ -grown 1 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3$  barrier. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 243101 (2017).
120. Kim, J.-S. *et al.* Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors. *Sci Rep* **5**, 8989 (2015).
121. Na, J. *et al.* Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Reduced Current Fluctuation. *ACS Nano* **8**, 11753–11762 (2014).
122. Youngblood, N., Chen, C., Koester, S. J. & Li, M. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current. *Nature Photon* **9**, 247–252 (2015).
123. Kern, L.-M. *et al.* Atomic layer deposition of a MgO barrier for a passivated black phosphorus spintronics platform. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 053107 (2019).
124. Avsar, A. *et al.* Air-Stable Transport in Graphene-Contacted, Fully Encapsulated Ultrathin Black Phosphorus-Based Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **9**, 4138–4145 (2015).
125. Gillgren, N. *et al.* Gate tunable quantum oscillations in air-stable and high mobility few-layer phosphorene heterostructures. *2D Mater.* **2**, 011001 (2014).
126. Li, L. *et al.* Quantum Hall effect in black phosphorus two-dimensional electron system. *Nature Nanotech* **11**, 593–597 (2016).

- 
127. Illarionov, Y. Y. *et al.* Long-Term Stability and Reliability of Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **10**, 9543–9549 (2016).
128. Gamage, S. *et al.* Reliable passivation of black phosphorus by thin hybrid coating. *Nanotechnology* **28**, 265201 (2017).
129. Brent, J. R. *et al.* Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem. Commun.* **50**, 13338–13341 (2014).
130. Pei, J. *et al.* Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nat Commun* **7**, 10450 (2016).
131. Smith, J. B., Hagaman, D. & Ji, H.-F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition. *Nanotechnology* **27**, 215602 (2016).
132. Wu, Z. *et al.* Large-scale growth of few-layer two-dimensional black phosphorus. *Nat. Mater.* **20**, 1203–1209 (2021).
133. Xu, Y. *et al.* Epitaxial nucleation and lateral growth of high-crystalline black phosphorus films on silicon. *Nat Commun* **11**, 1330 (2020).
134. Lu, W. *et al.* Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Res.* **7**, 853–859 (2014).
135. Kuriakose, S. *et al.* Effects of plasma-treatment on the electrical and optoelectronic properties of layered black phosphorus. *Applied Materials Today* **12**, 244–249 (2018).
136. Lee, G., Lee, J.-Y., Lee, G.-H. & Kim, J. Tuning the thickness of black phosphorus via ion bombardment-free plasma etching for device performance improvement. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6234–6239 (2016).
137. Lin, S. *et al.* In situ observation of the thermal stability of black phosphorus. *2D Mater.*

- 4, 025001 (2017).
138. Lin, S., Li, Y., Qian, J. & Lau, S. P. Emerging opportunities for black phosphorus in energy applications. *Materials Today Energy* **12**, 1–25 (2019).
139. Yang, Z. *et al.* Field-Effect Transistors Based on Amorphous Black Phosphorus Ultrathin Films by Pulsed Laser Deposition. *Adv. Mater.* **27**, 3748–3754 (2015).
140. Low, T., Engel, M., Steiner, M. & Avouris, P. Origin of photoresponse in black phosphorus phototransistors. *Phys. Rev. B* **90**, 081408 (2014).
141. Inamuddin, Boddula, R., Asiri, A. M. (Eds). Black Phosphorus: Synthesis, Properties and Applications. *Springer International Publishing*. (2020). doi:10.1007/978-3-030-29555-4.
142. Engel, M., Steiner, M. & Avouris, P. Black Phosphorus Photodetector for Multispectral, High-Resolution Imaging. *Nano Lett.* **14**, 6414–6417 (2014).
143. Wu, J. *et al.* Colossal Ultraviolet Photoresponsivity of Few-Layer Black Phosphorus. *ACS Nano* **9**, 8070–8077 (2015).
144. Guo, Q. *et al.* Black Phosphorus Mid-Infrared Photodetectors with High Gain. *Nano Lett.* **16**, 4648–4655 (2016).
145. Chen, C. *et al.* Widely tunable mid-infrared light emission in thin-film black phosphorus. *Sci. Adv.* **6**, eaay6134 (2020).
146. Long, M. *et al.* Room temperature high-detectivity mid-infrared photodetectors based on black arsenic phosphorus. *Sci. Adv.* **3**, e1700589 (2017).
147. Dai, J. & Zeng, X. C. Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1289–1293 (2014).
148. Song, J. *et al.* Black Phosphorus/TiO<sub>2</sub> Composite Photoanode with Enhanced

- 
- Photoelectrical Performance. *ChemElectroChem* **4**, 2373–2377 (2017).
149. Yang, Y. *et al.* Black Phosphorus Based Photocathodes in Wideband Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **28**, 8937–8944 (2016).
150. Abbas, A. N. *et al.* Black Phosphorus Gas Sensors. *ACS Nano* **9**, 5618–5624 (2015).
151. Yan, S. *et al.* Supercritical carbon dioxide-assisted rapid synthesis of few-layer black phosphorus for hydrogen peroxide sensing. *Biosensors and Bioelectronics* **80**, 34–38 (2016).
152. Sa, B., Li, Y.-L., Qi, J., Ahuja, R. & Sun, Z. Strain Engineering for Phosphorene: The Potential Application as a Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **118**, 26560–26568 (2014).
153. Uk Lee, H. *et al.* Stable semiconductor black phosphorus (BP)@titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) hybrid photocatalysts. *Sci Rep* **5**, 8691 (2015).
154. Sun, J. *et al.* Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes. *Nano Lett.* **14**, 4573–4580 (2014).
155. Sun, J. *et al.* A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nature Nanotech* **10**, 980–985 (2015).
156. Sultana, I., Rahman, M. M., Ramireddy, T., Chen, Y. & Glushenkov, A. M. Correction: High capacity potassium-ion battery anodes based on black phosphorus. *J. Mater. Chem. A* **7**, 2421–2421 (2019).
157. Jin, W., Wang, Z. & Fu, Y. Q. Monolayer black phosphorus as potential anode materials for Mg-ion batteries. *J Mater Sci* **51**, 7355–7360 (2016).
158. Li, L. *et al.* Phosphorene as a Polysulfide Immobilizer and Catalyst in High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1602734 (2017).

159. Latiff, N. M., Teo, W. Z., Sofer, Z., Fisher, A. C. & Pumera, M. The Cytotoxicity of Layered Black Phosphorus. *Chem. Eur. J.* **21**, 13991–13995 (2015).
160. Shao, J. *et al.* Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for in vivo photothermal cancer therapy. *Nat Commun* **7**, 12967 (2016).
161. Chen, Y. *et al.* Field-effect transistor biosensors with two-dimensional black phosphorus nanosheets. *Biosensors and Bioelectronics* **89**, 505–510 (2017).
162. Li, P., Zhang, D., Jiang, C., Zong, X. & Cao, Y. Ultra-sensitive suspended atomically thin-layered black phosphorus mercury sensors. *Biosensors and Bioelectronics* **98**, 68–75 (2017).
163. Yew, Y. T., Sofer, Z., Mayorga-Martinez, C. C. & Pumera, M. Black phosphorus nanoparticles as a novel fluorescent sensing platform for nucleic acid detection. *Mater. Chem. Front.* **1**, 1130–1136 (2017).
164. Gu, W. *et al.* Fluorescent black phosphorus quantum dots as label-free sensing probes for evaluation of acetylcholinesterase activity. *Sensors and Actuators B: Chemical* **250**, 601–607 (2017).
165. Zhang, L., Tian, K., Dong, Y., Ding, H. & Wang, C. Electrogenerated chemiluminescence of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> at a black phosphorus quantum dot modified electrode and its sensing application. *Analyst* **143**, 304–310 (2018).
166. Miao, J. *et al.* Single Pixel Black Phosphorus Photodetector for Near-Infrared Imaging. *Small* **14**, 1702082 (2018).
167. Kumar, V. *et al.* Nanostructured Aptamer-Functionalized Black Phosphorus Sensing Platform for Label-Free Detection of Myoglobin, a Cardiovascular Disease Biomarker. *ACS*

- 
- Appl. Mater. Interfaces* **8**, 22860–22868 (2016).
168. Kumawat, R. L., Garg, P., Kumar, S. & Pathak, B. Electronic Transport through DNA Nucleotides in Atomically Thin Phosphorene Electrodes for Rapid DNA Sequencing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 219–225 (2019).
169. Zhao, Y. *et al.* Stable and Multifunctional Dye-Modified Black Phosphorus Nanosheets for Near-Infrared Imaging-Guided Photothermal Therapy. *Chem. Mater.* **29**, 7131–7139 (2017).
170. Sun, Z. *et al.* Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots: Synthesis and Use as Photothermal Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11526–11530 (2015).
171. Kondo, Y. & Ikezawa, M. *Physics Monthly* **6**, 385 (1985).
172. Villegas, C. E. P., Rocha, A. R. & Marini, A. Anomalous temperature dependence of the band-gap in Black Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 5095–5101 (2016).
173. Ling, X., Wang, H., Huang, S., Xia, F. & Dresselhaus, M. S. The renaissance of black phosphorus. *Proc Natl Acad Sci USA* **112**, 4523–4530 (2015).
174. Yuan, H. *et al.* Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p–n junction. *Nature Nanotech* **10**, 707–713 (2015).
175. Xia, F., Wang, H. & Jia, Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat Commun* **5**, 4458 (2014).
176. Lan, S., Rodrigues, S., Kang, L. & Cai, W. Visualizing Optical Phase Anisotropy in Black Phosphorus. *ACS Photonics* **3**, 1176–1181 (2016).
177. Zhang, G. *et al.* Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus. *Nat Commun* **8**, 14071 (2017).

178. Zhang, G. *et al.* Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus. *Sci. Adv.* **4**, eaap9977 (2018).
179. Deng, B. *et al.* Progress on Black Phosphorus Photonics. *Advanced Optical Materials* **6**, 1800365 (2018).
180. Li, L. *et al.* Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nature Nanotech* **12**, 21–25 (2017).
181. Low, T. *et al.* Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films. *Phys. Rev. B* **90**, 075434 (2014).
182. Tran, V., Fei, R. & Yang, L. Quasiparticle energies, excitons, and optical spectra of few-layer black phosphorus. *2D Mater.* **2**, 044014 (2015).
183. Wu, R. J. *et al.* Atomic and electronic structure of exfoliated black phosphorus. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **33**, 060604 (2015).
184. Gaufrès, E. *et al.* Momentum-Resolved Dielectric Response of Free-Standing Mono-, Bi-, and Trilayer Black Phosphorus. *Nano Lett.* **19**, 8303–8310 (2019).
185. Benabdallah, I. *et al.* Electronic properties of black phosphorus using monochromated low-loss EELS. *Materials Science and Engineering: B* **265**, 115002 (2021).
186. Yang, J. *et al.* Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light Sci Appl* **4**, e312–e312 (2015).
187. Surrente, A. *et al.* Excitons in atomically thin black phosphorus. *Phys. Rev. B* **93**, 121405 (2016).
188. Zhang, S. *et al.* Extraordinary Photoluminescence and Strong Temperature/Angle-Dependent Raman Responses in Few-Layer Phosphorene. *ACS Nano* **8**, 9590–9596 (2014).

- 
189. Sugai, S., Ueda, T. & Murase, K. Pressure Dependence of the Lattice Vibration in the Orthorhombic and Rhombohedral Structures of Black Phosphorus. *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3356–3361 (1981).
190. Sugai, S. & Shirotani, I. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Communications* **53**, 753–755 (1985).
191. Lannin, J. S. & Shanabrook, B. V. Physics of Semiconductors. in *Physics of Semiconductors* vol. 43 643 (1978).
192. Ribeiro, H. B., Pimenta, M. A. & de Matos, C. J. S. Raman spectroscopy in black phosphorus: Raman spectroscopy in black phosphorus. *J. Raman Spectrosc.* **49**, 76–90 (2018).
193. Yadav, A. K. & Singh, P. A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy. *RSC Advances* 25.
194. Wu, S. *et al.* Black Phosphorus: Degradation Favors Lubrication. *Nano Lett.* **18**, 5618–5627 (2018).
195. Kaneta, C., Katayama-Yoshida, H. & Morita, A. Lattice Dynamics of Black Phosphorus. *Solid State Communications* **44**, 613–617 (1982).
196. Ribeiro, H. B. *et al.* Unusual Angular Dependence of the Raman Response in Black Phosphorus. *ACS Nano* **9**, 4270–4276 (2015).
197. Ling, X. *et al.* Low-Frequency Interlayer Breathing Modes in Few-Layer Black Phosphorus. *Nano Lett.* **15**, 4080–4088 (2015).
198. Wu, J., Mao, N., Xie, L., Xu, H. & Zhang, J. Identifying the Crystalline Orientation of Black Phosphorus Using Angle-Resolved Polarized Raman Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2366–2369 (2015).

199. Kim, J. *et al.* Anomalous polarization dependence of Raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus. *Nanoscale* **7**, 18708–18715 (2015).
200. Phaneuf-L’Heureux, A.-L. *et al.* Polarization-Resolved Raman Study of Bulk-like and Davydov-Induced Vibrational Modes of Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Lett.* **16**, 7761–7767 (2016).
201. Mao, N., Zhang, S., Wu, J., Zhang, J. & Tong, L. Lattice Vibration and Raman Scattering in Anisotropic Black Phosphorus Crystals. *Small Methods* **2**, 1700409 (2018).
202. Tan, P. H. *et al.* The shear mode of multilayer graphene. *Nature Mater* **11**, 294–300 (2012).
203. Stenger, I. *et al.* Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals. *2D Mater.* **4**, 031003 (2017).
204. Zeng, H. *et al.* Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS<sub>2</sub> films. *Phys. Rev. B* **86**, 241301 (2012).
205. Luo, X. *et al.* Large Frequency Change with Thickness in Interlayer Breathing Mode—Significant Interlayer Interactions in Few Layer Black Phosphorus. *Nano Lett.* **15**, 3931–3938 (2015).
206. Hu, Z.-X., Kong, X., Qiao, J., Normand, B. & Ji, W. Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus. *Nanoscale* **8**, 2740–2750 (2016).
207. Mao, N. *et al.* Resonance-Enhanced Excitation of Interlayer Vibrations in Atomically Thin Black Phosphorus. *Nano Lett.* [acs.nanolett.1c00917](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00917) (2021)  
[doi:10.1021/acs.nanolett.1c00917](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00917).

- 
208. Dong, S. *et al.* Ultralow-Frequency Collective Compression Mode and Strong Interlayer Coupling in Multilayer Black Phosphorus. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 087401 (2016).
209. Zhao, Y. *et al.* Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **13**, 1007–1015 (2013).
210. Casiraghi, C. *et al.* Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers. *Nano Lett.* **7**, 2711–2717 (2007).
211. Jung, I. *et al.* Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets. *Nano Lett.* **7**, 3569–3575 (2007).
212. Chen, Y.-F. *et al.* Rapid Determination of the Thickness of Graphene Using the Ratio of Color Difference. *J. Phys. Chem. C* **115**, 6690–6693 (2011).
213. Skulason, H. S., Gaskell, P. E. & Szkopek, T. Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers. *Nanotechnology* **21**, 295709 (2010).
214. Golla, D. *et al.* Optical thickness determination of hexagonal boron nitride flakes. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161906 (2013).
215. Gorbachev, R. V. *et al.* Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures. *Small* **7**, 465–468 (2011).
216. Wang, Y. Y. *et al.* Thickness identification of two-dimensional materials by optical imaging. *Nanotechnology* **23**, 495713 (2012).
217. Liang, S., Hasan, M. & Seo, J.-H. Direct Observation of Raman Spectra in Black Phosphorus under Uniaxial Strain Conditions. *Nanomaterials* **9**, 566 (2019).
218. Pouchou, J.-L. *L'analyse EBSD: principes et applications réunion thématique de*

- décembre 2002, Université Paris VI, Jussieu. (EDP sciences, 2004).
219. Karki, B. *et al.* Strain-induced vibrational properties of few layer black phosphorus and MoTe<sub>2</sub> via Raman spectroscopy. *Nanotechnology* **31**, 425707 (2020).
220. Zou, B. Unambiguous determination of crystal orientation in black phosphorus by angle-resolved polarized Raman spectroscopy. *Nanoscale Horiz.* **10** (2021).
221. Li, R. *et al.* Crystalline Orientation Identification of Multilayer Black Phosphorus Based on the A<sub>g</sub><sup>1</sup> and A<sub>g</sub><sup>2</sup> Raman Modes for an Orthogonally Polarized Configuration. *J. Phys. Chem. C* **125**, 5172–5179 (2021).
222. Fox, M. *Optical properties of solids.* (Oxford University Press, 2010).
223. Pelant, I. & Valenta, J. *Luminescence spectroscopy of semiconductors.* (Oxford University Press, 2012).
224. Braunstein, R. Radiative Transitions in Semiconductors. *Phys. Rev.* **99**, 1892–1893 (1955).
225. Plechinger, G. *et al.* Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS<sub>2</sub>. *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 457–461 (2015).
226. Roddaro, S., Pingue, P., Piazza, V., Pellegrini, V. & Beltram, F. The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **7**, 2707–2710 (2007).
227. Yoon, D. *et al.* Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub> / Si. *Phys. Rev. B* **80**, 125422 (2009).
228. Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Shen, Z. X., Wang, H. M. & Wu, Y. H. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043121 (2008).

- 
229. Jayasena, B. & Melkote, S. N. An Investigation of PDMS Stamp Assisted Mechanical Exfoliation of Large Area Graphene. *Procedia Manufacturing* **1**, 840–853 (2015).
230. Jain, A. *et al.* Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS. *Nanotechnology* **29**, 265203 (2018).
231. Goler, S. *et al.* Self-assembly and electron-beam-induced direct etching of suspended graphene nanostructures. *Journal of Applied Physics* **110**, 064308 (2011).
232. Gao, E. *et al.* Mechanical exfoliation of two-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **115**, 248–262 (2018).
233. Huang, Y. *et al.* Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **9**, 10612–10620 (2015).
234. Velický, M. *et al.* Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **12**, 10463–10472 (2018).
235. Huang, Y. *et al.* Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals. *Nat Commun* **11**, 2453 (2020).
236. Martins Ferreira, E. H. *et al.* Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B* **82**, 125429 (2010).
237. Feng, X. & Zang, Y. Raman scattering properties of structural defects in SiC. in *Proceedings of the 2016 3rd International Conference on Mechatronics and Information Technology* (Atlantis Press, 2016). doi:10.2991/icmit-16.2016.151.
238. Filtschew, A., Hofmann, K. & Hess, C. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *J. Phys. Chem. C* **120**, 6694–6703 (2016).
239. Merlen, A., Buijnsters, J. & Pardanaud, C. A Guide to and Review of the Use of

- Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings* **7**, 153 (2017).
240. Wang, W. X. *et al.* The study of interaction between graphene and metals by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **109**, 07C501 (2011).
241. Zhang, S. G. *et al.* Raman peak enhancement and shift of few-layer graphene induced by plasmonic coupling with silver nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 121109 (2014).
242. Frisenda, R. *et al.* Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 53–68 (2018).
243. Yankowitz, M., Ma, Q., Jarillo-Herrero, P. & LeRoy, B. J. van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. *Nat Rev Phys* **1**, 112–125 (2019).
244. Meng, J., Wang, D., Cheng, L., Gao, M. & Zhang, X. Recent progress in synthesis, properties, and applications of hexagonal boron nitride-based heterostructures. *Nanotechnology* **30**, 074003 (2019).
245. Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotech* **5**, 722–726 (2010).
246. Schneider, G. F., Calado, V. E., Zandbergen, H., Vandersypen, L. M. K. & Dekker, C. Wedging Transfer of Nanostructures. *Nano Lett.* **10**, 1912–1916 (2010).
247. Zomer, P. J., Guimarães, M. H. D., Brant, J. C., Tombros, N. & van Wees, B. J. Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 013101 (2014).
248. Wang, L. *et al.* One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material.

- 
- Science* **342**, 614–617 (2013).
249. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Mater.* **1**, 011002 (2014).
250. Zhao, Q., Wang, T., Ryu, Y. K., Frisenda, R. & Castellanos-Gomez, A. An inexpensive system for the deterministic transfer of 2D materials. *J. Phys. Mater.* **3**, 016001 (2020).
251. Taniguchi, T. & Watanabe, K. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *Journal of Crystal Growth* **303**, 525–529 (2007).
252. Zhu, Y. *et al.* Raman tensor of layered black phosphorus. *Photonix* **1**, 17 (2020).
253. Sarswat, P. K., Sarkar, S., Cho, J., Bhattacharyya, D. & Free, M. L. Structural and Electrical Irregularities Caused by Selected Dopants in Black-Phosphorus. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, Q3026–Q3032 (2016).
254. Rouard, P. & Bousquet, P. IV Optical Constants of Thin Films. in *Progress in Optics* vol. 4 145–197 (Elsevier, 1965).
255. Blake, P. *et al.* Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
256. Zou, B. *et al.* Unambiguous determination of crystal orientation in black phosphorus by angle-resolved polarized Raman spectroscopy. *Nanoscale Horiz.* **6**, 809–818 (2021).
257. Mao, N. *et al.* Direct Observation of Symmetry-Dependent Electron–Phonon Coupling in Black Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 18994–19001 (2019).
258. Asahina, H., Maruyama, Y. & Morita, A. Optical reflectivity and band structure of black phosphorus. *Physica B+C* **117–118**, 419–421 (1983).
259. Clark, R. J. H. & Dines, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. *New Analytical Methods (27)*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 131–

- 158 (1986).
260. Williams, P. F. & Porto, S. P. S. Symmetry-Forbidden Resonant Raman Scattering in  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B* **8**, 1782–1785 (1973).
261. Wang, X., Mao, N., Luo, W., Kitadai, H. & Ling, X. Anomalous Phonon Modes in Black Phosphorus Revealed by Resonant Raman Scattering. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2830–2837 (2018).
262. Favron, A. *et al.* Second-Order Raman Scattering in Exfoliated Black Phosphorus. *Nano Lett.* **18**, 1018–1027 (2018).
263. Shinde, N. B. & Eswaran, S. K. Davydov Splitting, Double-Resonance Raman Scattering, and Disorder-Induced Second-Order Processes in Chemical Vapor Deposited  $\text{MoS}_2$  Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 6197–6202 (2021).
264. Song, Q. J. *et al.* Physical origin of Davydov splitting and resonant Raman spectroscopy of Davydov components in multilayer  $\text{MoTe}_2$ . *Phys. Rev. B* **93**, 115409 (2016).
265. Ni, Z., Wang, Y., Yu, T. & Shen, Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res.* **1**, 273–291 (2008).
266. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances* **2**, 032183 (2012).
267. Koklioti, M. A. *et al.* Nitrogen-Doped Silver-Nanoparticle-Decorated Transition-Metal Dichalcogenides as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Sensing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 3625–3635 (2018).
268. Jastrzebski, C. *et al.* Raman scattering studies on very thin layers of gallium sulfide ( $\text{GaS}$ ) as a function of sample thickness and temperature. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 075303

- (2019).
269. Ambrosi, A., Sofer, Z. & Pumera, M. Electrochemical Exfoliation of Layered Black Phosphorus into Phosphorene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 10443–10445 (2017).
270. Zhang, X. *et al.* Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757–2785 (2015).
271. Frey, G. L., Tenne, R., Matthews, M. J., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. Raman and resonance Raman investigation of MoS<sub>2</sub> nanoparticles. *Phys. Rev. B* **60**, 2883–2892 (1999).
272. Placidi, M. *et al.* Multiwavelength excitation Raman scattering analysis of bulk and two-dimensional MoS<sub>2</sub>: vibrational properties of atomically thin MoS<sub>2</sub> layers. *2D Mater.* **2**, 035006 (2015).
273. Staiger, M. *et al.* Splitting of monolayer out-of-plane A<sub>1</sub>' Raman mode in few-layer WS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **91**, 195419 (2015).
274. Kaneta, C., Katayama-Yoshida, H. & Morita, A. Lattice Dynamics of Black Phosphorus. I. Valence Force Field Model. *Journal of the Physical Society of Japan* **55**, 1213–1223 (1986).
275. Terada, S. *et al.* Infrared Investigation of Lattice Vibration in Black Phosphorus. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2630–2633 (1983).
276. Ribeiro, H. B. *et al.* Edge phonons in black phosphorus. *Nat Commun* **7**, 12191 (2016).
277. Tan, Q.-H. *et al.* Breakdown of Raman selection rules by Fröhlich interaction in few-layer WS<sub>2</sub>. *Nano Res.* **14**, 239–244 (2021).
278. Tan, Q.-H. *et al.* Observation of forbidden phonons, Fano resonance and dark excitons by resonance Raman scattering in few-layer WS<sub>2</sub>. *2D Mater.* **4**, 031007 (2017).

279. Martin, R. M. & Damen, T. C. Breakdown of Selection Rules in Resonance Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 86–88 (1971).
280. Kauschke, W. & Cardona, M. Resonant Raman Scattering in Semiconductors. *Phys. Scr.* **T25**, 201–205 (1989).
281. Guo, Y. *et al.* Discovering the forbidden Raman modes at the edges of layered materials. *Sci. Adv.* **4**, eaau6252 (2018).
282. Lin, M.-L. & Tan, P.-H. Ultralow-Frequency Raman Spectroscopy of Two-dimensional Materials. in *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials* (ed. Tan, P.-H.) vol. 276 203–230 (Springer Singapore, 2019).
283. Liang, L. *et al.* Low-Frequency Shear and Layer-Breathing Modes in Raman Scattering of Two-Dimensional Materials. *ACS Nano* **11**, 11777–11802 (2017).
284. Ling, X. *et al.* Low-Frequency Interlayer Breathing Modes in Few-Layer Black Phosphorus. *Nano Lett.* **15**, 4080–4088 (2015).
285. Lui, C. H., Ye, Z., Keiser, C., Barros, E. B. & He, R. Stacking-dependent shear modes in trilayer graphene. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 041904 (2015).
286. Puretzky, A. A. *et al.* Low-Frequency Raman Fingerprints of Two-Dimensional Metal Dichalcogenide Layer Stacking Configurations. *ACS Nano* **9**, 6333–6342 (2015).
287. Li, H. *et al.* Interfacial Interactions in van der Waals Heterostructures of MoS<sub>2</sub> and Graphene. *ACS Nano* **11**, 11714–11723 (2017).
288. Lui, C. H. *et al.* Observation of interlayer phonon modes in van der Waals heterostructures. *Phys. Rev. B* **91**, 165403 (2015).
289. Zhao, Y. *et al.* Interlayer vibrational modes in few-quintuple-layer Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> two-

- dimensional crystals: Raman spectroscopy and first-principles studies. *Phys. Rev. B* **90**, 245428 (2014).
290. Yamada, Y. *et al.* Lattice-dynamical properties of black phosphorus under pressure studied by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B* **30**, 2410–2413 (1984).
291. Yoshihara, A., Fujimura, T., Oka, Y., Fujisaki, H. & Shirotani, I. Surface Brillouin scattering in black phosphorus. *Phys. Rev. B* **34**, 7467–7470 (1986).
292. Jiang, J.-W., Wang, B.-S. & Park, H. S. Interlayer breathing and shear modes in few-layer black phosphorus. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 165401 (2016).
293. Cai, Y. *et al.* Giant Phononic Anisotropy and Unusual Anharmonicity of Phosphorene: Interlayer Coupling and Strain Engineering. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2230–2236 (2015).
294. Froehlicher, G. *et al.* Unified Description of the Optical Phonon Modes in N -Layer MoTe<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **15**, 6481–6489 (2015).
295. Chaves, A., Ji, W., Maassen, J., Dumitrică, T. & Low, T. Theoretical Overview of Black Phosphorus. in *2D Materials* (eds. Avouris, P., Heinz, T. F. & Low, T.) 381–412 (Cambridge University Press, 2017). doi:10.1017/9781316681619.022.
296. Lai, J.-M., Xie, Y.-R. & Zhang, J. Detection of electron-phonon coupling in two-dimensional materials by light scattering. *Nano Res.* **14**, 1711–1733 (2021).
297. Zhao, Y. *et al.* Monitoring Strain-Controlled Exciton–Phonon Coupling in Layered MoS<sub>2</sub> by Circularly Polarized Light. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 11555–11562 (2021).
298. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324–1324 (1953).
299. Pankove, J. I. & Kiewit, D. A. Optical Processes in Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.*

- 119**, 156C (1972).
300. Lasher, G. & Stern, F. Spontaneous and Stimulated Recombination Radiation in Semiconductors. *Phys. Rev.* **133**, A553–A563 (1964).
301. Wurfel, P. The chemical potential of radiation. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 3967–3985 (1982).
302. Chen, H.-L. *et al.* Quantitative Assessment of Carrier Density by Cathodoluminescence (1): GaAs thin films and modeling. *Phys. Rev. Applied* **15**, 024006 (2021).
303. Katahara, J. K. & Hillhouse, H. W. Quasi-Fermi level splitting and sub-bandgap absorptivity from semiconductor photoluminescence. *J. Appl. Phys.* **116**, 173504 (2014).
304. Maruyama, Y., Suzuki, S., Kobayashi, K. & Tanuma, S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C* **105**, 99–102 (1981).
305. Schaefer, S. T., Gao, S., Webster, P. T., Kosireddy, R. R. & Johnson, S. R. Absorption edge characteristics of GaAs, GaSb, InAs, and InSb. *Journal of Applied Physics* **127**, 165705 (2020).
306. Kubelka, P. & Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* **12**, 593–601 (1931).
307. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6814–6817 (2018).
308. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol. (b)* **15**, 627–637 (1966).
309. Spindler, C., Galvani, T., Wirtz, L., Rey, G. & Siebentritt, S. Excitation-intensity

- 
- dependence of shallow and deep-level photoluminescence transitions in semiconductors. *Journal of Applied Physics* **126**, 175703 (2019).
310. Schmidt, T., Lischka, K. & Zulehner, W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys. Rev. B* **45**, 8989–8994 (1992).
311. Chen, C. *et al.* Bright Mid-Infrared Photoluminescence from Thin-Film Black Phosphorus. *Nano Lett.* **19**, 1488–1493 (2019).
312. Zhang, Y. *et al.* Wavelength-Tunable Mid-Infrared Lasing from Black Phosphorus Nanosheets. *Adv. Mater.* **32**, 1808319 (2020).
313. Varshni, Y. P. Temperature Dependence Of The Energy Gap In Semiconductors. *Physica* **34**, 149–154 (1967).
314. Gompf, F. & Lannin, J. S. The Vibrational Spectra Of Crystalline And Amorphous Phosphorous. *J. Phys. Colloques* **42**, C6-27-C6-29 (1981).
315. Rudin, S., Reinecke, T. L. & Segall, B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. *Phys. Rev. B* **42**, 11218–11231 (1990).
316. Lee, J., Koteles, E. S. & Vassell, M. O. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K. *Phys. Rev. B* **33**, 5512–5516 (1986).
317. Leroux, M. *et al.* Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN. *Journal of Applied Physics* **86**, 3721–3728 (1999).
318. Gurioli, M. *et al.* Thermal escape of carriers out of GaAs/ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> As quantum-well structures. *Phys. Rev. B* **46**, 6922–6927 (1992).
319. Carré, E. *et al.* Excitons in bulk black phosphorus evidenced by photoluminescence at low temperature. *2D Mater.* **8**, 021001 (2021).

320. Guo, Y. & Robertson, J. Vacancy and Doping States in Monolayer and bulk Black Phosphorus. *Sci Rep* **5**, 14165 (2015).
321. Haynes, J. R. Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361–363 (1960).
322. Volm, D. *et al.* Exciton fine structure in undoped GaN epitaxial films. *Phys. Rev. B* **53**, 16543–16550 (1996).
323. Ho, C.-H. & Chen, H.-H. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Sci Rep* **4**, 6143 (2015).
324. Meyer, B. K. *et al.* Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *phys. stat. sol. (b)* **241**, 231–260 (2004).
325. Wang, J. *et al.* Mid-infrared Polarized Emission from Black Phosphorus Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **20**, 3651–3655 (2020).
326. Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys. Rev.* **93**, 632–633 (1954).
327. Moss, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 775–782 (1954).
328. Hedayat, H. *et al.* Non-equilibrium band broadening, gap renormalization and band inversion in black phosphorus. *2D Mater.* **8**, 025020 (2021).
329. Lin, C., Grassi, R., Low, T. & Helmy, A. S. Multilayer black phosphorus as a versatile mid-infrared electro-optic material. *Nano Lett.* **16**, 1683–1689 (2016).
330. Whitney, W. S. *et al.* Field Effect Optoelectronic Modulation of Quantum-Confined Carriers in Black Phosphorus. *Nano Lett.* **17**, 78–84 (2017).
331. Cadiz, F. *et al.* Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS<sub>2</sub>-Based

- 
- van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. X* **7**, 021026 (2017).
332. Vila, R., González, M., Mollá, J. & Ibarra, A. Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range. *Journal of Nuclear Materials* **253**, 141–148 (1998).
333. Laturia, A., Van de Put, M. L. & Vandenberghe, W. G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk. *npj 2D Mater Appl* **2**, 6 (2018).
334. Shen, W., Sun, Z., Huo, S. & Hu, C. Directly Evaluating the Optical Anisotropy of Few-Layered Black Phosphorus during Ambient Oxidization. *Advanced Optical Materials* **10**, 2102018 (2022).
335. Li, D., Yu, Y. & Ning, C.-Z. Super-Stable High-Quality Few-Layer Black Phosphorus for Photonic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 4746–4753 (2021).
336. Guan, L. *et al.* Metal-assisted exfoliation of few-layer black phosphorus with high yield. *Chem. Commun.* **54**, 595–598 (2018).
337. He, D. *et al.* Development of a metal-free black phosphorus/graphitic carbon nitride heterostructure for visible-light-driven degradation of indomethacin. *Science of The Total Environment* **804**, 150062 (2022).
338. Hu, M. *et al.* Facile Ball-Milling Strategy for Constructing Covalently Connected Black Phosphorus–MoO<sub>3-x</sub> Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10**, 1008–1019 (2022).
339. Li, S., Zhang, Y. & Huang, H. Black phosphorus-based heterostructures for photocatalysis and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Energy Chemistry* **67**, 745–779 (2022).
340. Liu, Y. *et al.* Tuning photoresponse of graphene-black phosphorus heterostructure by

- electrostatic gating and photo-induced doping. *Chinese Chemical Letters* **33**, 368–373 (2022).
341. Navlakha, N., Jadaun, P., Register, L. F. & Banerjee, S. K. Band Alignment in BP/MoS<sub>2</sub> heterostructure: Role of Charge Redistribution, Electric Field, Biaxial Strain, and Layer Engineering. (2022) doi:10.48550/ARXIV.2203.15730.
342. Wang, G. *et al.* Exploring a high-carrier-mobility black phosphorus/MoSe<sub>2</sub> heterostructure for high-efficiency thin film solar cells. *Solar Energy* **236**, 576–585 (2022).
343. Schué, L. *et al.* Visible Out-of-plane Polarized Luminescence and Electronic Resonance in Black Phosphorus. *Nano Lett.* acs.nanolett.1c04998 (2022) doi:10.1021/acs.nanolett.1c04998.
344. Xiong, Y. *et al.* Stacked polarimeters with twisted black phosphorus. (2021) doi:10.48550/ARXIV.2110.14546.
345. Wang, S.-Y. *et al.* Tunable Optical Rotation in Twisted Black Phosphorus. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 4755–4761 (2021).
346. Srivastava, P. K. *et al.* Resonant tunnelling diodes based on twisted black phosphorus homostructures. *Nat Electron* **4**, 539–539 (2021).
347. Heavens, O. S. Optical properties of thin films. *Rep. Prog. Phys.* **23**, 1–65 (1960).
348. Greenland, K. M. Vacuum deposition of thin films. *Vacuum* **4**, 490–491 (1954).
349. Knittl, Z. *Optics of thin films: an optical multilayer theory.* (Wiley, 1976).
350. Hwang, E. H. & Das Sarma, S. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Phys. Rev. B* **75**, 205418 (2007).
351. Mahabal, M. S., Deshpande, M. D., Hussain, T. & Ahuja, R. Sensing Characteristics of Phosphorene Monolayers toward PH<sub>3</sub> and AsH<sub>3</sub> Gases upon the Introduction of Vacancy

- 
- Defects. *J. Phys. Chem. C* **120**, 20428–20436 (2016).
352. Malitson, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205 (1965).
353. Aspnes, D. E. & Studna, A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* **27**, 985–1009 (1983).
354. Wang, Z.-Y. *et al.* The impact of thickness and thermal annealing on refractive index for aluminum oxide thin films deposited by atomic layer deposition. *Nanoscale Res Lett* **10**, 46 (2015).
355. Zhang, X., Qiu, J., Li, X., Zhao, J. & Liu, L. Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands. *Appl. Opt.* **59**, 2337 (2020).
356. Abelès, F. La théorie générale des couches minces. *J. Phys. Radium* **11**, 307–309 (1950).
357. Kranert, C., Sturm, C., Schmidt-Grund, R. & Grundmann, M. Raman Tensor Formalism for Optically Anisotropic Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 127401 (2016).
358. Craig, R. A., Exarhos, G. J., Pawlewicz, W. T. & Williford, R. E. Interference-enhanced Raman scattering from TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayers: measurement and theory. *Appl. Opt.* **26**, 4193 (1987).
359. Connell, G. A. N., Nemanich, R. J. & Tsai, C. C. Interference enhanced Raman scattering from very thin absorbing films. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 31–33 (1980).



## Annexe A – Modèles optiques

Portée par les développements des dépôts de couches minces dans les années 1930 par dépôts électrochimiques et évaporation thermique, la théorie des couches minces s'est développée en parallèle des expérimentations pour expliquer les phénomènes observés<sup>254,347-349</sup>. Avec l'essor des matériaux 2D presque un siècle plus tard, les modèles développés reviennent au goût du jour pour déterminer les propriétés optiques de ces objets atypiques, dont le graphène fut le premier représentant<sup>350</sup>. C'est surtout dans l'analyse des effets d'épaisseur que les modèles de couches minces vont s'illustrer, ce paramètre étant crucial pour l'étude des matériaux bidimensionnels<sup>210,211,213,255</sup>.

Dans cette annexe, nous détaillons les calculs des modèles optiques de contraste et d'intensité Raman appliqués aux couches fines de phosphore noir sur substrat.

### 1. Notations

L'indice optique complexe d'un milieu  $i$  est noté :

$$N_i = n_i - i\kappa_i$$

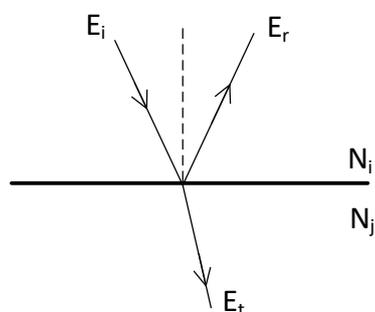
avec  $n_i$ , indice de réfraction et  $\kappa_i$ , coefficient d'extinction.

On note  $k$ , le vecteur d'onde dans le vide tel que:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde.

Les coefficients de réflexion  $r_{ij}$  et de transmission  $t_{ij}$  en amplitude à l'interface entre deux milieux d'indices  $N_i$  et  $N_j$  (Figure A.1), en incidence normale sont :



$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}$$

$$t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}$$

Figure A.1 - Interface entre deux milieux

Dans la suite, les milieux seront numérotés comme suit :

- Milieu 0 : Vide, d'indice  $N_0$
- Milieu 1 : Phosphore noir, d'indice  $N_1$  et d'épaisseur  $d_1$ . Dans le cas où on prend en compte l'anisotropie, on distinguera  $N_{1a}$  et  $N_{1c}$ .
- Milieu 2 : Silice, d'indice  $N_2$  et d'épaisseur  $d_2$
- Milieu 3 : substrat de silicium semi-infini, d'indice  $N_3$

## 2. Indices de réfraction utilisés

Les indices de réfraction du phosphore noir ne sont pas très bien connus. Ceci est lié à la difficulté de les mesurer avec les techniques expérimentales traditionnelles telles que l'ellipsométrie ou les mesures de spectroscopie de réflexion et transmission ; celles-ci révélant des indices de réfraction trop faibles<sup>176</sup>. De ce fait, on utilise les indices calculés pour le cristal par Asahina *et al.*<sup>258</sup> et la monocouche par Mahabal *et al.*<sup>351</sup>. Les indices de réfractons utilisés pour les calculs de contraste sont résumés Tableau A.1.

	Indices Rouge (651 nm)	Indices Vert (514 nm)	Indices Bleu (442 nm)	Refs
BP – monocouche				351
• Zigzag		2.54 – 0.17i		
• Armchair		2.05 – 0.29i		
BP – multicouches				258
• Zigzag	3.46 – 0.04i	3.67 – 0.06i	4.10 – 0.21i	
• Armchair	3.48 – 0.37i	3.60 – 0.40i	3.92 – 0.94i	
SiO <sub>2</sub>	1.46	1.46	1.47	352
Si	3.85 – 0.016i	4.226 – 0.06i	4.77 – 0.166i	353
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	1.68	1.68	354
PDMS		1.4		355

Tableau A.1 - Indices de réfraction utilisés pour le calcul du contraste RVB des multicouches de phosphore noir.

### 3. Contraste optique

L'étude du contraste optique des couches fines est incontournable dans l'étude des matériaux 2D. Par un jeu d'interférence avec le substrat sur lequel ils sont disposés, des cristaux de quelques atomes d'épaisseur deviennent visibles à l'aide d'un microscope optique. Contrairement aux techniques conventionnelles de mesure d'épaisseur (AFM, TEM, ...), l'étude du contraste optique est une technique non destructive et facile d'accès pour une estimation précise du nombre de couches<sup>215,228,255</sup>.

Par la suite, nous développons les calculs ayant servi aux études de contraste des chapitres II et III.

Le contraste optique  $C$  est défini comme :  $C = \frac{|I_{BP} - I_{sub}|}{|I_{BP} + I_{sub}|}$

où  $I_{BP}$  et  $I_{sub}$  sont les intensités réfléchies par l'empilement BP/SiO<sub>2</sub>/Si et SiO<sub>2</sub>/Si respectivement. Comme l'intensité est proportionnelle au module de l'amplitude du champ électrique au carré, il vient :

$$C = \frac{||E_{BP}|^2 - |E_{sub}|^2|}{||E_{BP}|^2 + |E_{sub}|^2|},$$

en notant,  $E_{BP}$  et  $E_{sub}$ , les amplitudes des champs électriques réfléchis correspondants. L'anisotropie est prise en compte en décomposant les champs électriques selon armchair et zigzag et en utilisant des indices optiques différents. L'intensité obtenue est la somme incohérente de toutes les composantes angulaires.

La Figure A.2 représente schématiquement les champs électriques réfléchis dans le cas d'un empilement BP/SiO<sub>2</sub>/Si et dans le cas d'un substrat SiO<sub>2</sub>/Si.

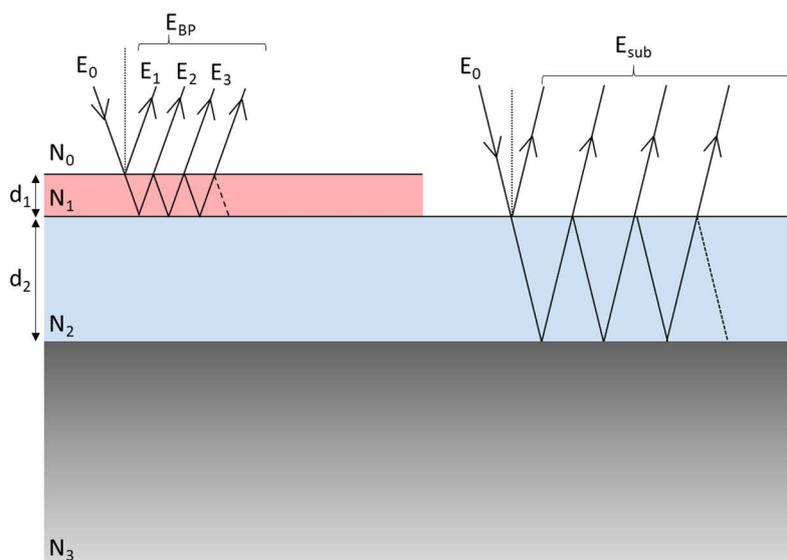


Figure A.2 – Représentation schématique des réflexions multiples dans le cas d'une couche fine de phosphore noir déposée sur SiO<sub>2</sub>/Si et d'un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si.

### 3.1 Calcul de $E_{BP}$

On note  $E_n$ , l'amplitude du  $n^{\text{ième}}$  rayon réfléchi. Pour calculer  $E_n$ , il s'agit de prendre en compte les coefficients de réflexion et transmission en amplitude aux différentes interfaces ainsi que les déphasages dus à la propagation dans les milieux. Par exemple :

$$E_1 = r_{01}E_0$$

$$E_2 = t_{01}r_{12eff}e^{-ikN_1 \times 2d_1}t_{10}E_0$$

où  $r_{12eff}$  est le coefficient de réflexion effectif de l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , à l'interface  $\text{BP}/\text{SiO}_2$ . Nous l'explicitons après.

$$E_3 = t_{01}(r_{12eff})^2 r_{10}e^{-ikN_1 \times 4d_1}t_{10}E_0$$

⋮

$$E_n = t_{01}r_{12eff}e^{-ikN_1 \times 2d_1}(r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1})^{n-2}t_{10}E_0$$

$E_{BP}$  est obtenu en sommant de façon cohérente les  $N$  champs réfléchis :

$$E_{BP} = r_{01}E_0 + t_{01}t_{10}r_{12eff}e^{-ikN_1 \times 2d_1}E_0 \sum_{p=0}^{N-2} (r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1})^p$$

Nous avons fait apparaître une série géométrique de raison  $r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1}$  dont le résultat s'écrit de façon analytique :

$$E_{BP} = r_{01}E_0 + t_{01}t_{10}r_{12eff}e^{-ikN_1 \times 2d_1}E_0 \frac{1 - (r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1})^{N-1}}{1 - r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1}}$$

Or,  $|r_{12eff}r_{10}| < 1$  donc  $\lim_{N \rightarrow +\infty} (r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1})^{N-1} = 0$ .

Finalement :

$$E_{BP} = r_{01}E_0 + t_{01}t_{10} \frac{r_{12eff}e^{-ikN_1 \times 2d_1}}{1 - r_{12eff}r_{10}e^{-ikN_1 \times 2d_1}} E_0$$

### 3.2 Calcul de $r_{12eff}$

$r_{12eff}$  est le coefficient de réflexion effectif de l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , à l'interface  $\text{BP}/\text{SiO}_2$ , tel que  $r_{12eff} = \frac{E_{lr}}{E_{i,0}}$  comme schématisé Figure A.3.

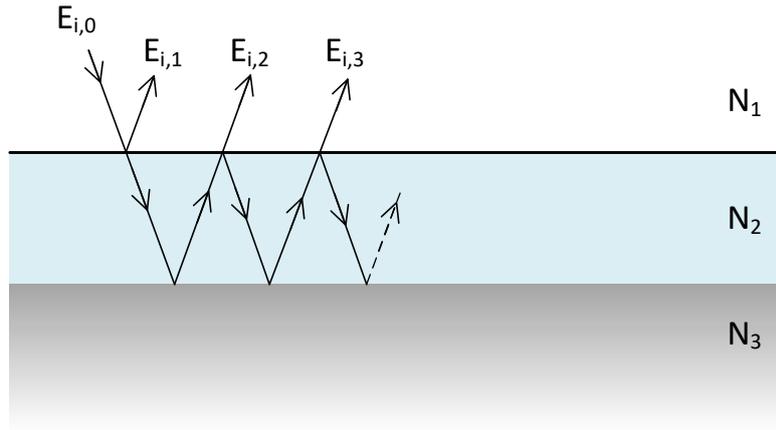


Figure A.3 - Représentation schématique des réflexions multiples entre la couche de phosphore noir et le substrat SiO<sub>2</sub>/Si.

La démarche est identique à celle utilisée pour le calcul de E<sub>BP</sub>.

$$E_{i,1} = r_{12}E_{i,0}$$

$$E_{i,2} = t_{12}r_{23}t_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2}E_{i,0}$$

$$E_{i,3} = t_{12}r_{23}^2r_{21}t_{21}e^{-ikN_2 \times 4d_2}E_{i,0}$$

$$E_{i,4} = t_{12}r_{23}^3r_{21}^2t_{21}e^{-ikN_2 \times 6d_2}E_{i,0}$$

⋮

$$E_{i,T} = E_{i,0} \left[ r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-ikN_2 \times 2d_2} \sum_{n=0}^N (r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2})^n \right]$$

$$E_{i,T} = E_{i,0} \left[ r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-ikN_2 \times 2d_2} \frac{1 - (r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2})^{N+1}}{1 - r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2}} \right]$$

Pour un nombre infini d'aller-retour :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2})^{N+1} = 0 \text{ car } |r_{23}r_{21}| < 1$$

$$E_{i,T} = E_{i,0} \left[ r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{-ikN_2 \times 2d_2}}{1 - r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2}} \right]$$

En remarquant que  $t_{12}t_{21} - r_{12}r_{21} = 1$ , on obtient :

$$E_{i,T} = E_{i,0} \left[ \frac{r_{12} + r_{23}e^{-ikN_2 \times 2d_2}}{1 - r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2}} \right]$$

Finalement :

$$r_{12eff} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-ikN_2 \times 2d_2}}{1 - r_{23}r_{21}e^{-ikN_2 \times 2d_2}}$$

### 3.3 Calcul de $E_{sub}$

Pour  $E_{sub}$  nous obtenons par un raisonnement analogue :

$$E_{sub} = r_{02}E_0 + t_{02}t_{20} \frac{r_{23}e^{-iN_2k \times 2d_2}}{1 - r_{23}r_{20}e^{-iN_2k \times 2d_2}} E_0$$

En remarquant que  $t_{02}t_{20} - r_{20}r_{02} = 1$ , il vient :

$$E_{sub} = \frac{r_{02} + r_{23}e^{-iN_2k \times 2d_2}}{1 - r_{23}r_{20}e^{-iN_2k \times 2d_2}} E_0$$

### 3.4 Cas d'un empilement supérieur à trois couches

Dans le cas d'un empilement de plus de trois couches, le modèle présenté devient difficile à implémenter. C'est notamment le cas lorsqu'on rajoute la couche d'alumine dans les calculs pour obtenir le contraste d'un empilement  $Al_2O_3/BP/SiO_2/Si$  vis-à-vis d'une référence  $Al_2O_3/SiO_2/Si$ . On utilise alors le formalisme d'Abelès<sup>356</sup> qu'on décrit brièvement par la suite.

Pour un empilement de n-1 couches fines sur un substrat n (Figure A.4), la réponse d'une couche mince i à une onde électromagnétique est décrite par l'intermédiaire d'une matrice  $M_i$  :

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos\delta_i & \frac{i}{N_i} \sin\delta_i \\ iN_i \sin\delta_i & \cos\delta_i \end{bmatrix}$$

Avec  $\delta_i = \frac{2\pi}{\lambda} N_i d_i = kN_i d_i$  en incidence normale.

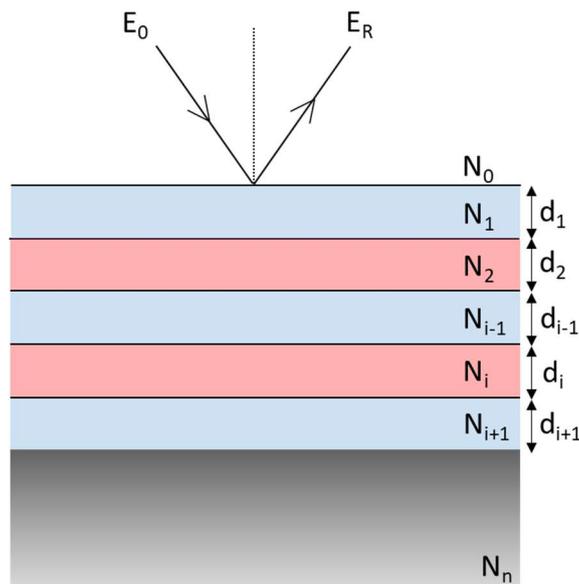


Figure A.4 – Représentation d'un empilement de couches minces de propriétés optiques différentes

Pour un empilement comme montré Figure A.4, la matrice caractéristique de l'ensemble des couches minces ( $M$ ) est donnée par le produit des matrices individuelles prises dans le même ordre que les couches :

$$M = M_1 M_2 \dots M_i \dots M_{n-1} = \prod_i M_i(d_i, N_i)$$

La matrice caractéristique de l'empilement reste alors une matrice carrée à quatre éléments :

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

On exprime ensuite le coefficient de réflexion ( $r$ ) de l'empilement en fonction des indices de l'air ( $N_0$ ) et du substrat ( $N_n$  en l'occurrence celui du silicium) et des éléments de la matrice  $M$  :

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}N_n)N_0 - (m_{21} + m_{22}N_n)}{(m_{11} + m_{12}N_n)N_0 + (m_{21} + m_{22}N_n)}$$

Le contraste se calcule alors en fonction des intensités réfléchies, ou plus simplement du module au carré du coefficient de réflexion.

#### 4. Calcul de la dépendance angulaire de l'intensité des modes Raman

Les calculs classiques d'intensité Raman ne sont valables que pour un matériau isotrope, transparent et semi-infini. Dans notre cas, le matériau est anisotrope, fortement absorbant (pour  $L \geq 2$ ) et peut être très fin. Le traitement des interférences en spectroscopie Raman est connu et utilise les traitements classiques des empilements de couches minces similaires à ceux développés pour le contraste optique<sup>254,347-349</sup>. Le traitement de l'anisotropie est quant à lui plus délicat et fait toujours l'objet de recherches<sup>357</sup>. Par soucis de simplicité, nous traiterons l'anisotropie en

décomposant le champ électrique se propageant dans le phosphore noir en une composante selon zigzag (a) et une autre selon armchair (c). Chaque composante se propagera avec un indice optique différent.

La démarche est analogue à celle utilisée pour le calcul du contraste. Toutefois, les résultats ne sont pas transposables directement. Nous nous attacherons donc à développer les calculs.

#### 4.1 Principe général du calcul

Le champ incident  $E_{inc}$  est calculé à une profondeur « y » dans la couche de phosphore noir en prenant en compte le multi-passage de l'onde dû aux réflexions multiples aux interfaces dans le cas des couches minces. De la même façon, le champ diffusé depuis la profondeur « y »,  $E_{diff}$ , doit être calculé pour prendre en compte les éventuelles réflexions multiples. L'anisotropie est prise en compte en utilisant des indices optiques complexes différents selon les axes zigzag (a) et armchair (c), notés  $N_{1a}$  et  $N_{1c}$  et renseignés Tableau A.1. Par la suite, nous utiliserons la notation de Jones.

Le vecteur champ incident devient : 
$$\begin{pmatrix} E_{inc.(a)} \cos\theta \\ E_{inc.(c)} \sin\theta \end{pmatrix}$$

Le champ diffusé en configuration PARA s'écrit :

$$E_{diff.}^{PARA} = (E_{diff.(a)} \cos\theta \quad E_{diff.(c)} \sin\theta) R \begin{pmatrix} E_{inc.(a)} \cos\theta \\ E_{inc.(c)} \sin\theta \end{pmatrix}$$

Et le champ diffusé en configuration ORTHO :

$$E_{diff.}^{ORTHO} = (E_{diff.(a)} \cos\theta \quad E_{diff.(c)} \sin\theta) R \begin{pmatrix} -E_{inc.(a)} \sin\theta \\ E_{inc.(c)} \cos\theta \end{pmatrix}$$

L'intensité diffusée provenant de la profondeur y est :

$$I^{PARA}(y) \propto E_{diff.}^{PARA} \cdot (E_{diff.}^{PARA})^*$$

$$I^{ORTHO}(y) \propto E_{diff.}^{ORTHO} \cdot (E_{diff.}^{ORTHO})^*$$

Les ondes issues de profondeur différentes sont considérées comme incohérentes si bien que l'intensité totale diffusée est l'intégrale sur toute l'épaisseur  $d_1$  de la couche de phosphore noir

$$I = \int_0^{d_1} I(y) dy$$

#### 4.2 Calculs de $E_{inc}$ et $E_{diff}$

##### Cas du matériau massif :

Pour le matériau massif, le champ incident à la profondeur  $y$  s'écrit :

$$E_{inc} = E_0 t_{01} e^{-ikN_1 y}$$

Et le champ émis à la même profondeur

$$E_{diff} = E_0 t_{10} e^{-ikN_1 y}$$

##### Cas des couches minces :

*Calcul du champ incident à la profondeur  $y$*

Le champ électrique incident à la profondeur  $y$  est la somme cohérente des ondes passant par cette profondeur après réflexions multiples. On note  $E_n$  le champ électrique de la  $n$ ème onde incidente en  $y$  comme indiqué sur la Figure A.5, on obtient :

$$E_1 = E_0 t_{01} e^{-ikN_1 y} \quad E_2 = E_0 t_{01} r_{12eff} e^{-ikN_1(2d_1 - y)}, \text{ avec } r_{12eff} \text{ (cf. 3.2 Calcul de } r_{12eff}\text{)}$$

$$E_3 = E_0 t_{01} r_{12eff} r_{10} e^{-ik \cdot 12d_1} e^{-ikN_1 y}$$

$$E_4 = E_0 t_{01} r_{12eff}^2 r_{10} e^{-ikN_1(2d_1 - y)} e^{-ikN_1 2d_1}$$

$$E_5 = E_0 t_{01} r_{12eff}^2 r_{10}^2 e^{-ikN_1 4d_1} e^{-ikN_1 y}$$

$$E_6 = E_0 t_{01} r_{12eff}^3 r_{10}^2 e^{-ikN_1(2d_1 - y)} e^{-ikN_1 4d_1}$$

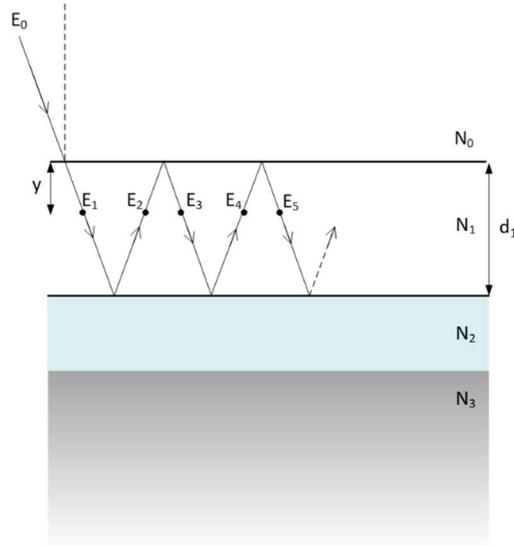
$$E_7 = E_0 t_{01} r_{12eff}^3 r_{10}^3 e^{-ikN_1 6d_1} e^{-ikN_1 y}$$

⋮

Pour  $E_n$ , on trouve deux relations différentes selon la parité de  $n$  :

$$E_{2p+1} = E_0 t_{01} e^{-ikN_1 y} (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^p$$

$$E_{2p} = E_0 t_{01} r_{12eff} e^{-ikN_1(2d_1 - y)} (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^{2p-2}, \text{ avec } p \in \mathbb{N}^*.$$

Figure A.5 – Champ électrique incident à la profondeur  $y$  dans la couche de phosphore noir

On fait donc apparaître deux séries géométriques distinctes :

$$E_{inc} = E_0 t_{01} e^{-ikN_1 y} \sum_{n=0}^N (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^n + E_0 t_{01} r_{12eff} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)} \sum_{n=0}^N (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^n$$

$$E_{inc} = E_0 t_{01} e^{-ikN_1 y} \frac{1 - (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^{N+1}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}} + E_0 t_{01} r_{12eff} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)} \frac{1 - (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^{N+1}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}$$

Lorsque  $N$  tend vers l'infini, on obtient :

$$E_{inc} = E_0 t_{01} \frac{e^{-ikN_1 y} + r_{12eff} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}$$

*Calcul du champ émis à la profondeur  $y$*

Le champ électrique émis à la profondeur  $y$  est la somme de deux ondes, l'une émise vers le haut,  $E_{diff}^{haut}$ , et l'autre émise vers le bas,  $E_{diff}^{bas}$  (Figure A.6). Ces deux ondes sont généralement traitées comme étant cohérentes<sup>358,359</sup>.

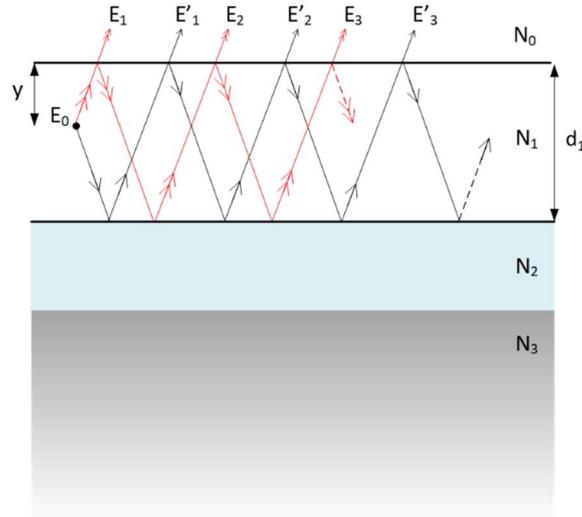


Figure A.6 – Représentation schématique du champ électrique émis à la profondeur  $y$  dans la couche de phosphore noir.

Champ émis vers le haut :

On note  $E_n$ , le  $n$ ème champ émis vers le haut.

$$E_1 = E_0 t_{10} e^{-ikN_1 y}$$

$$E_2 = E_0 r_{10} r_{12eff} t_{10} e^{-ikN_1 (2d_1 + y)}$$

$$E_3 = E_0 (r_{10} r_{12eff})^2 t_{10} e^{-ikN_1 (4d_1 + y)}$$

...

$$E_{diff}^{haut} = E_0 t_{10} e^{-ikN_1 y} \sum_{n=0}^N (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^n = \frac{E_0 t_{10} e^{-ikN_1 y}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}$$

Champ émis vers le bas :

On note  $E'_n$ , le  $n$ ème champ émis vers le bas

$$E'_1 = E_0 r_{12eff} t_{10} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)}$$

$$E'_2 = E_0 r_{10} r_{12eff}^3 t_{10} e^{-ikN_1 (4d_1 - y)}$$

$$E'_3 = E_0 r_{10}^2 r_{12eff}^3 t_{10} e^{-ikN_1 (6d_1 - y)}$$

⋮

$$E_{diff}^{bas} = E_0 t_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)} \sum_{n=0}^N (r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1})^n = \frac{E_0 t_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 (2d_1 - y)}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}$$

Champ total :

Le champ total émis est la somme des deux champs émis vers le haut et vers le bas :

$$E_{diff} = E_0 t_{10} e^{-ikN_1 y} \frac{1 + r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}{1 - r_{10} r_{12eff} e^{-ikN_1 2d_1}}$$

## Annexe B – Spectroscopie Raman polarisée des modes basse fréquence

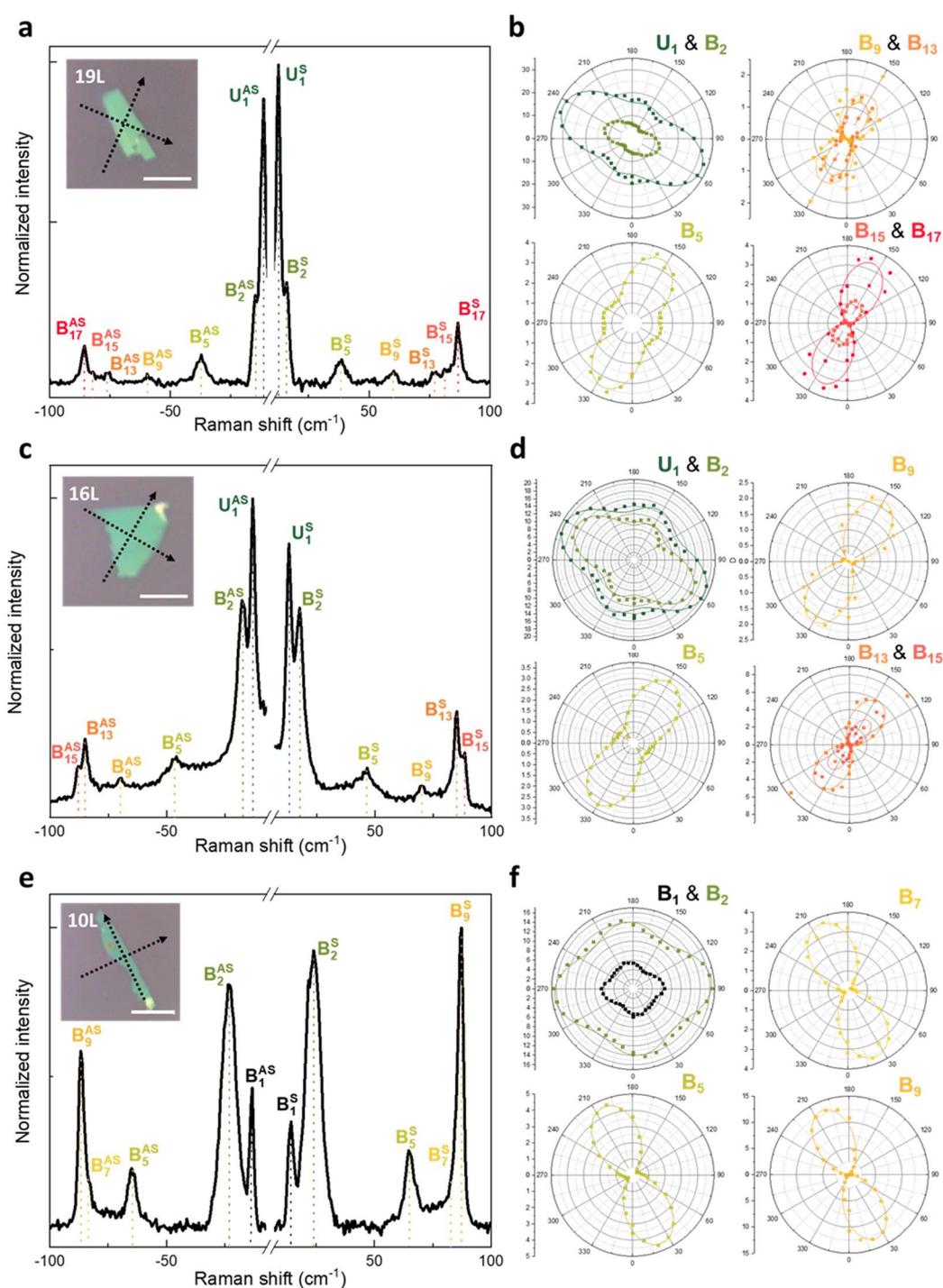


Figure B – Spectres Raman Stokes et Anti-Stokes de cristaux de 19 (a), 16 (c) et 10 (e) couches atomiques. Le laser 514 nm (2 mW) est polarisé circulairement. Insert : Images optiques du cristal, échelle = 10  $\mu$ m. Les flèches en pointillés indiquent les axes cristallins déterminés en Raman polarisé. Représentation polaire de l'intensité des modes basse configuration pour les cristaux de 19 (b), 16 (d) et 10 (f) couches atomiques en configuration parallèle.

La Figure B présente les spectres basse fréquence de cristaux de 19 (a), 16 (c) et 10 (e) couches atomiques. La mesure est réalisée à l'aide d'un laser 514 nm (2 mW), dépolarisé à sa sortie pour exciter tous les modes. Les spectres sont composés de 5 à 7 modes selon les épaisseurs, visibles en Stokes (S) et Anti-Stokes (AS). A l'aide de la figure IV.14, on peut estimer la nature des différents pics. Plusieurs branches actives Raman sont observées sur les différents échantillons :  $B_1$ ,  $B_5$ ,  $B_7$ ,  $B_9$ ,  $B_{13}$ ,  $B_{15}$  et  $B_{17}$ . Le mode infrarouge  $B_2$  est également observé pour les trois épaisseurs. Enfin le mode  $U_1$  n'est pas prévu par le modèle de la chaîne linéaire et peut être attribué à un mode de cisaillement.

La Figure B.b, d et f présentent les intensités des différents modes basse fréquence en configuration parallèle (polarisation incidente parallèle à celle analysée). On remarque que les intensités de tous les modes peuvent être décrites avec une dépendance similaire à  $A_g$ . Plusieurs études<sup>261,277</sup> montrent un comportement similaire pour les modes interdits et actifs dans les conditions de résonance, ceux-ci n'obéissant plus aux règles de symétrie imposées par leurs tenseurs Raman.

## Annexe C – Photoluminescence du cristal massif

### 1. Spectre du cristal de 2D Semiconductors et déconvolution

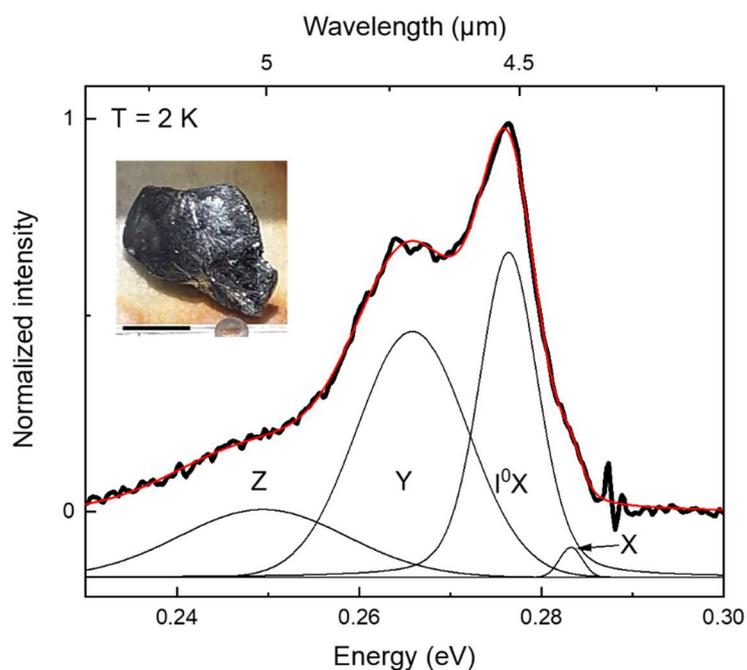


Figure C.1 – Spectre de photoluminescence d'un cristal de phosphore noir (2D Semiconductors) à 2 K excité par un laser 532 nm (20 mW). Les données sont modélisées (ligne rouge) avec quatre gaussiennes pour extraire les énergies, les largeurs de ligne et les intensités (lignes noires décalées verticalement pour plus de clarté). Inset : Photo d'un cristal de 2D Semiconductors. Echelle = 5 mm.

	Z peak	Y peak	I <sup>0</sup> X peak	X peak
Energy (eV)	0.249(3)	0.265(8)	0.276(2)	0.283(1)
FWHM (meV)	21.5	14.2	7.5	2.8
Area	0.42	1	0.79	0.02

Table C.1 – Paramètres de la modélisation du spectre de photoluminescence du cristal 2D Semiconductors à 2 K. La minimisation est réalisée avec la méthode des moindres carrés et donne un coefficient  $R^2 = 0.9978$ .

## 2. Dépendance en fonction de la polarisation du laser incident

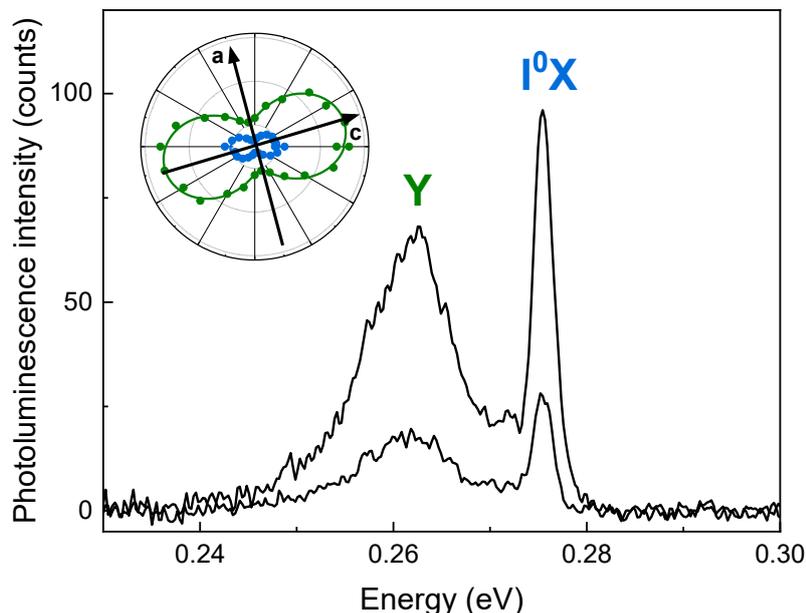


Figure C.2 – Dépendance du signal de photoluminescence du cristal de phosphore noir à 2 K par rapport à la polarisation linéaire du laser incident. Le spectre d'intensité maximale correspond à une polarisation incidente confondue avec l'axe armchair, celui d'intensité minimale à une polarisation incidente confondue avec l'axe zigzag. Inset : Diagramme angulaire des intensités intégrées des lignes  $I^0X$  (bleu) et Y (vert) tracées en fonction de l'angle de polarisation du laser dans le plan de l'échantillon.

La Figure C.2 a été obtenue en plaçant un polariseur rotatif après la lame quart d'onde pour faire varier l'angle de la polarisation incidente sur le cristal. Le rapport d'intensité entre les deux pics de plus haute intensité  $I^0X$  et Y reste constante quelle que soit la polarisation incidente. Néanmoins, on note que l'intensité totale varie d'un facteur 3 entre la direction armchair et zigzag. Cet effet est probablement dû à l'anisotropie de l'absorption dans le plan du phosphore noir. Comme observé ici, plusieurs études ont montré que l'absorption était exacerbée suivant l'axe armchair<sup>100</sup>. Pour éviter d'avoir à régler le paramètre de polarisation et pour préserver la puissance d'excitation (le polariseur absorbant le laser significativement), les mesures ont ensuite été menées en polarisation circulaire.

## Annexe D – Images optiques et AFM

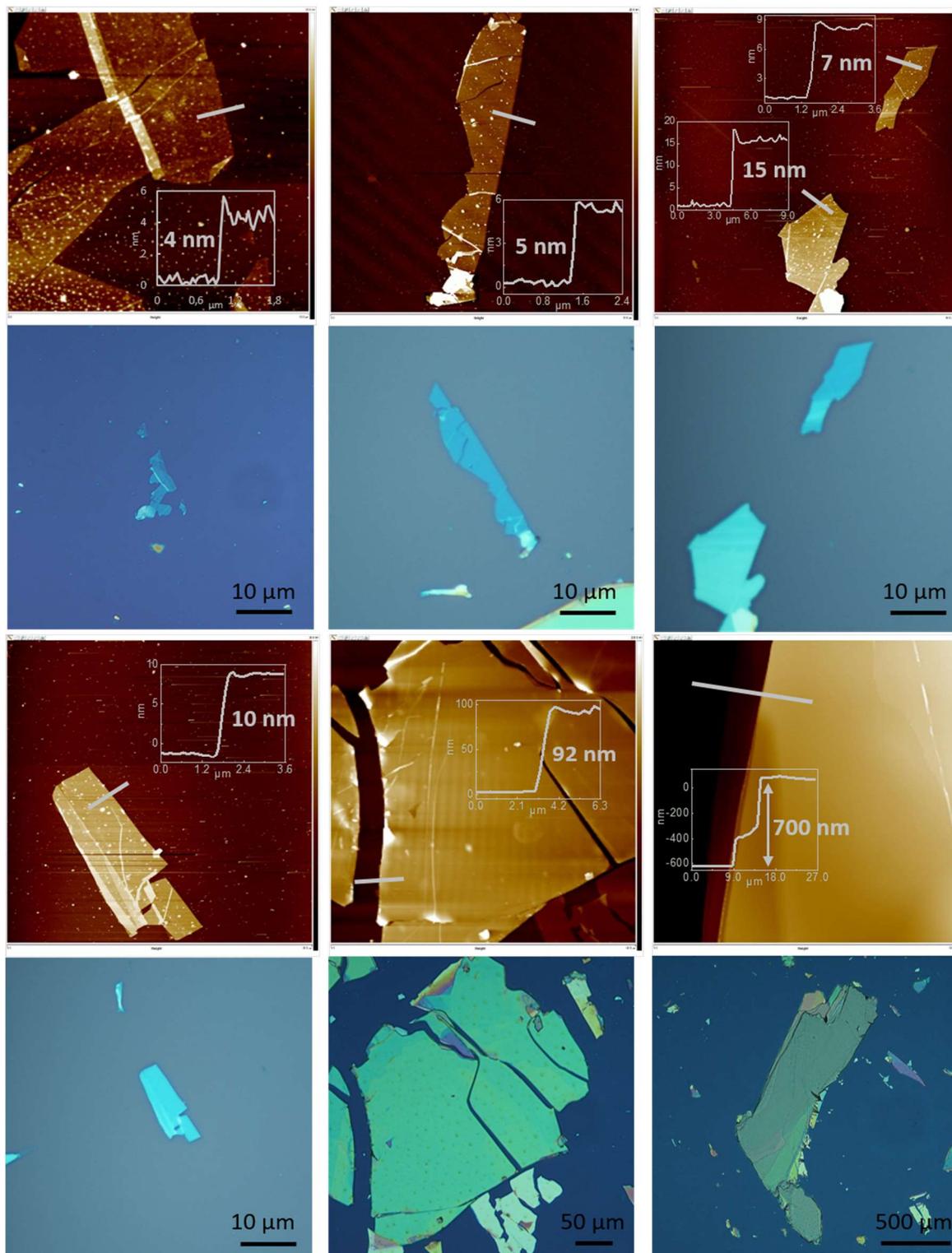


Figure V.D – Mesures AFM (panels hauts) et Images optiques (panels bas) des différents films 2D de phosphore noir mesurés en photoluminescence.

## Annexe E – Effet de la puissance sur le spectre des couches exfoliées et effet de Burstein-Moss

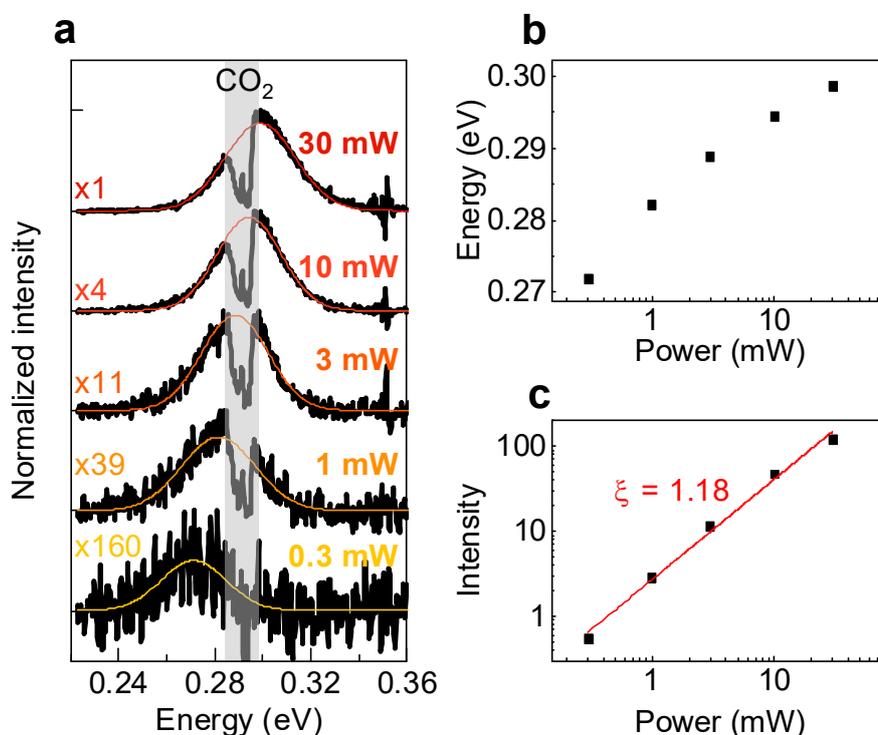


Figure E – (a) Spectres PL à 4 K d’une cristallite de phosphore noir de 65 nm d’épaisseur en fonction de la puissance excitatrice. La bande grise correspond à la zone d’absorption du CO<sub>2</sub>. Des ajustement gaussiens (courbes en couleur) ont été réalisés pour extraire l’énergie (b) et l’intensité intégrée (c) du pic PL en fonction de la puissance.

La Figure E.a montre la dépendance en puissance d’un spectre PL à 4 K typique d’une cristallite épaisse de 65 nm. Les spectres étant partiellement dans la zone d’absorption du CO<sub>2</sub>, ceux-ci sont ajustés par une gaussienne pour extraire l’énergie du pic (Figure E.b) et l’intensité intégrée (Figure E.c). Il est intéressant de noter que le spectre PL ne s’élargit pas avec la puissance et reste stable autour de 30 meV, ce qui atteste que l’échauffement dû au faisceau semble être négligeable.

La Figure E.b montre un décalage du pic PL vers les hautes énergies de plusieurs dizaines de meV sur deux décades de puissance. Ce comportement est dû au remplissage des bandes de conduction et de valence par le nombre élevé de charges libres générées par la forte puissance du laser. La recombinaison des charges peut alors se faire à des énergies au-dessus de la valeur conventionnelle du gap ce qui explique la différence observée. Ce décalage est appelé décalage de Burstein-Moss ou *Burstein-Moss shift*<sup>326,327</sup>. On peut estimer son effet en comparant la densité d’état dans les bandes de conduction ( $N_c$ ) et de valence ( $N_v$ ) avec la densité de porteurs générés ( $n_{eh}$ ).

A une température  $T$  donnée, la densité d'états dans la bande de conduction est :

$$N_C = 2 \cdot \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Avec  $m_e^* = 0.413m_0$ , la masse effective de électron moyenne suivant les 3 axes cristallographiques, on trouve une densité d'état à 4 K de  $N_C(4 \text{ K}) = 1.024 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Un calcul similaire nous permet d'obtenir la densité d'états dans la bande de valence :  $N_V(4 \text{ K}) = 7.482 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

On estime ensuite le volume approximatif dans lequel les porteurs de charges sont générés dans le matériau pour un laser  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Pour cela on estime le diamètre ( $d$ ) du faisceau à l'aide de l'ouverture numérique de l'objectif (NA) ainsi que la profondeur de pénétration ( $p$ ) en fonction de l'indice de réfraction complexe du matériau ( $N$ ). L'excitation étant polarisée circulairement, on prend la moyenne des coefficients d'absorption suivant les deux axes du plan (pour les valeurs, voir Annexe Contraste).

$$d = 1.22 \frac{\lambda}{NA} = 1.6 \mu\text{m}$$

$$p = \frac{\lambda}{4\pi \cdot \text{Im}(N)} \sim 180 \text{ nm}$$

On trouve alors un volume d'excitation  $V = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$ . En supposant une efficacité quantique de 1 et une réflectivité du laser  $R = (|N - 1|/|N + 1|)^2 \approx 0.3$  (voir Annexe A), on peut estimer la densité de porteurs de charge pour une excitation à 30 mW. La durée de vie des porteurs de charge ne semble pas être connue pour le BP, nous avons donc choisi de prendre une valeur arbitraire de  $\tau = 0.1 \text{ ns}$  qui est du même ordre de grandeur que la durée de vie dans d'autres semi-conducteurs classiques<sup>299</sup>.

$$n_{eh} = (1 - R) \frac{P \cdot \tau \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{1}{V} = 7.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

La densité de porteurs de charge dans le matériau est trouvée plus de deux ordres de grandeur supérieure à la densité d'états dans les bandes de valence et de conduction, ce qui nous force à considérer leur remplissage. Lorsque la puissance d'excitation augmente, davantage d'électrons (resp. trous) sont envoyés vers la bande de conduction (resp. valence) et se thermalisent en bord de bande. Les charges nouvellement générées ne peuvent pas accéder aux états de bord de bande et sont alors forcés d'occuper des états de plus haute énergie et d'augmenter le gap optique, c'est ce qui est observé dans la Figure E.b. L'effet Burstein-Moss est également observé sur les échantillons de BP par plusieurs mesures expérimentales nécessitant des puissances d'excitation similaires<sup>328-330</sup>.

Enfin, l'intensité intégrée est ajustée avec un modèle classique comme présenté en Figure V-3 :  $I = P^k$ , avec  $I$  l'intensité intégrée des pics PL,  $P$  la puissance incidente du laser et  $k$  un facteur dépendant de la nature de la transition radiative<sup>309,310</sup>. Le comportement sur-linéaire de l'intensité du pic PL ( $k = 1,18$ ) suggère une nature excitonique (désexcitation radiative d'un exciton lié ou

libre) plutôt qu'une émission liée à un défaut, généralement caractérisée par un facteur  $k$  sub-linéaire. Néanmoins, les conclusions doivent être prises avec distance au vu de la gamme de puissance réduite sur laquelle cette étude a été réalisée.



---