



HAL
open science

Propriétés électroniques des dichalcogénures bi-dimensionnels de métaux de transition

Aymen Mahmoudi

► **To cite this version:**

Aymen Mahmoudi. Propriétés électroniques des dichalcogénures bi-dimensionnels de métaux de transition. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP106 . tel-04766780

HAL Id: tel-04766780

<https://theses.hal.science/tel-04766780v1>

Submitted on 5 Nov 2024

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 électroniques des dichalcogénures bi-dimensionnels de métaux de transition

Electronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

ED 564, Physique en Ile de France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche (C2N) Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (Université Paris-Saclay, CNRS) sous la direction de **Abdelkarim OUERGI**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris Saclay, le 18 octobre 2024, par

Aymen MAHMOUDI

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Guillaume CASSABOIS

Professeur, L2C, Université de Montpellier

Président

Nedjma BENDIAB

Professeur, Institut Néel, Université Grenoble Alpes

Rapportrice & Examinatrice

Massimiliano MARANGOLO

Professeur, INSP, Université Sorbonne

Rapporteur & Examineur

Fausto SIROTTI

Professeur, PMC, Institut Polytechnique Paris

Examineur

Titre : Propriétés électroniques des dichalcogénures bi-dimensionnels de métaux de transition

Mots clés : Matériaux 2D, TMDs, Hétérostructures vdW, WSe₂, Raman/PL, XPS/ARPES

Résumé : Le sujet de cette thèse s'inscrit dans la thématique des matériaux bidimensionnels (2D) d'épaisseur atomique. L'étude des propriétés optiques et électroniques des hétérostructures hybrides à base de dichalcogénures de métaux de transition (TMD) MX₂ (M = Mo, W ; X = S, Se, Te) est aujourd'hui considérée avec attention en raison de futures applications et d'études plus fondamentales. Plus que leurs propriétés physiques intrinsèques, en configuration multicouche, ces matériaux offrent des phénomènes physiques prometteurs tels que la modulation de la valeur de la bande interdite, la ferroélectricité pour des configurations cristallines spécifiques, etc. En particulier, ce travail se consacre aux hétérostructures hybrides à base de diséléniure de tungstène (WSe₂) sur des substrats de graphène et de phosphate de gallium (GaP).

En mettant en œuvre des techniques de microscopie et de spectroscopie telles que la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES), une étude des propriétés électroniques, optiques et structurales d'hétérostructures composées de plusieurs matériaux 2D a été réalisée afin de fournir une meilleure compréhension de ces systèmes émergents. Par conséquent, les premières mesures directes de la structure de bande électronique de la phase rhomboédrique de la structure bicouche de WSe₂ déposée sur un substrat 2D de graphène sont présentées dans ce manuscrit. La croissance directe de ce matériau 2D sur un substrat 3D de GaP a été étudiée pour plusieurs épaisseurs. Ces travaux ont permis d'identifier l'effet de la nature de la phase cristalline ainsi que la méthode de croissance sur les structures de bandes électroniques, ce qui permet une meilleure compréhension de ces systèmes émergents.

Title: Electronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides

Keywords: 2D materials, TMDs, vdW heterostructures, WSe₂, Raman/PL, XPS/ARPES

Abstract: The subject of this thesis is two-dimensional (2D) materials of atomic thickness. The study of the optical and electronic properties of hybrid heterostructures based on MX₂ transition metal dichalcogenides (TMDs) (M = Mo, W; X = S, Se, Te) is now being carefully considered with a view to future applications and more fundamental studies. Beyond their intrinsic physical properties, in multilayer configurations, these materials offer promising physical phenomena such as modulation of bandgap values, ferroelectricity for specific crystal configurations, and so on. In particular, this work focuses on hybrid heterostructures based on tungsten diselenide (WSe₂) on graphene and gallium phosphate (GaP) substrates. Using microscopy and spectroscopy techniques such as Raman spectroscopy and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES),

we investigated the electronic, optical, and structural properties of heterostructures composed of several 2D materials to better understand these emerging systems. Accordingly, the first direct measurements of the electronic band structure of the rhombohedral phase of the WSe₂ bilayer structure deposited on a 2D graphene substrate are presented in this manuscript. The direct growth of this 2D material on a 3D GaP substrate has been studied for several thicknesses. This work has enabled us to identify the effect of the nature of the crystalline phase and the growth method on the electronic band structures, providing a better understanding of these emerging systems.

Remerciements

Une thèse n'est certainement pas un exercice facile à réaliser tout seul. Je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont gravité autour de ce travail. Ces quelques lignes sont bien peu de choses pour vous remercier, mais témoignent de ma reconnaissance envers vous.

Cette thèse a été effectuée au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) et financé par l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR). Je remercie Monsieur Giancarlo Faini, directeur de recherche au CNRS et directeur actuel du C2N pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire en tant que doctorant.

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

Je remercie Madame Nedjma Bendiab, Professeur de l'université Grenoble Alpes et Monsieur Massimiliano Marangolo, Professeur de Sorbonne Université pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Guillaume Cassabois, Professeur à l'université de Montpellier, pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi que et Monsieur Fausto Sirotti, Professeur de l'institut polytechnique de Paris, d'avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je remercie également Monsieur Jean-Christophe Girard, Chargé de recherches CNRS pour avoir formé avec Fausto Sirotti mon comité de suivi pendant les trois ans ainsi pour toutes les discussions scientifiques et les conseils qu'ils m'ont donné. Leur évaluation et motivation m'ont permis d'avancer dans mon travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à tous mes collègues de l'équipe Mat2D : Dr. Fabrice Oehler, Dr. Julien Chaste, Dr. Meryem Bouaziz, Dr. Anis Chiout, Cléophanie Brochard et Gaia Di Berardino. Je remercie spécialement, Fabrice et Julien ainsi que Abdelkarim pour toutes les améliorations qui ont apportées à ce manuscrit. Mes remerciements vont aussi au Geoffroy Kremer qui a rejoint notre équipe avant de se déplacer à l'université de Lorraine entant qu'un maître de conférences. Travailler avec eux pendant trois ans a été pour moi une grande expérience professionnelle et il m'était impossible de réaliser ce travail dans de bonnes conditions sans leur aide dans chacune de mes démarches. Ils ont toujours été très énergiques et pleins d'enthousiasme pour me guider et me faire progresser. Je suis heureux d'avoir rencontré et travaillé avec des personnes aussi exceptionnelles.

Je remercie nos collaborateurs du C2N de l'équipe COMICS, Marco Pala, Davide Romanin et Adel M'foukh pour toutes les données théoriques et les longues discussions sur les hétérostructures étudiées. Je remercie aussi Gilles Patriarche de groupe ELPHYSE pour toutes les mesures TEM qu'il nous a assuré. Je remercie également Iann Gerber de l'INSA Toulouse pour les calculs théoriques alternatives.

Je remercie aussi nos collaborateurs de synchrotron Soleil qui m'ont aidé à réaliser des manipulations ou me fournir des données. Pavel Dudin, José Avila de la ligne Antares, François Bertran et Patrick Lefevre de la ligne Cassiopée et Mathieu Silly de la ligne TEMPO.

Mes remerciements vont aussi à Lille, pour les membres de l'équipe IEMN - notamment Niels Chapuis et Xavier Wallart pour leur collaboration, accueil et nos échanges autour de la croissance et l'étude des hétérostructures sur le phosphate de gallium.

Je remercie aussi nos collaborateurs de HORIBA pour leur accueil et les données qu'on a pu avoir sur mes échantillons. Je nomme Thibault Brulé, Jérémy Brites et Aurélien Thieffry.

Je remercie Dr. Nathan Ullberg et Vincent Derycke de laboratoire IRAMIS au CEA pour notre travail sur l'étude des différents types d'empilement via la technique de microscopie optique IRM.

Je remercie également Jean François Dayen, Mohamed Soliman et Ankita Ram du laboratoire IPCMS pour leur accueil à Strasbourg et les travaux qu'on a cheminé ensemble dans le cadre du projet MixDFerro.

Je remercie aussi Mohamed Boutchich pour toutes les discussions qu'on a eu et ces conseils ainsi pour son accueil à Geeps et le travail qu'on a réalisé ensemble.

Je remercie aussi Maria Luisa Della Rocca et Mehrdad Rahimi pour leur accueil au laboratoire MPQ et pour les mesures qu'on a réalisées ensemble.

Je remercie nos voisins du couloir pour toutes les discussions et les bons moments partagés. Je remercie également Madame Carole Bonnot et Madame Lydia Andalon pour leur soutien dans les démarches administratives, Alain et Medhi du service informatique, ainsi que Madame Sabine Hoarau et Madame Véronique Terras de l'école doctorale pour leur soutien.

J'aimerais enfin remercier tous ceux qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années intéressantes, parfois difficiles. Je remercie donc mes parents, mes frères, ma famille, mes amis ainsi que mon orthophoniste, Marie Chauvel, pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté.

A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin

Merci à toutes et à tous

Aymen Mahmoudi

Juillet, 2024

Tables des Matières

Remerciements	3
Tables des Matières	5
Introduction générale	7
1 Introduction aux TMDs : Propriétés fondamentales au techniques expérimentales.....	11
1.1 Matériaux TMDs et hétérostructure vdW	11
1.1.1 Structure cristalline d'un TMD	12
1.1.2 Propriétés optiques et électroniques des TMDs	14
1.2 Synthèse des TMDs	22
1.2.1 Exfoliation mécanique	23
1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	24
1.2.3 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	25
1.3 Méthodes principales de caractérisation	26
1.3.1 Spectroscopie micro-Photoluminescence	27
1.3.2 Spectroscopie micro-Raman	28
1.3.3 Génération de seconde harmonique (SHG)	32
1.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)	36
1.3.5 Techniques de Spectroscopie de photoémission (ARPES/XPS)	38
2 Identification et propriétés des différents types d'empilements du bicouche WSe₂.....	48
2.1 Motivations	48
2.2 Empilements de la structure bicouche de WSe ₂	49
2.2.1 Formation des empilements en structure bicouche	49
2.2.2 Stabilité et structure de bande des bicouches de WSe ₂	50
2.2.3 Croissance CVD des bicouches WSe ₂	53
2.3 Étude optique et vibrationnelle des différents empilements de la structure bicouches de WSe ₂	55
2.3.1 Comparaison des propriétés monocouche/bicouche de WSe ₂	56
2.3.2 Mesure de la réponse SHG de différents empilements de WSe ₂	60
2.3.3 Mesure Raman en puissance et en variation de la distance focale	61
2.3.4 Mesures Raman en basses fréquences des trois phases de WSe ₂	63
2.3.5 Cas d'une hétérostructure latérale 3R/AB'	66
2.4 Conclusion	68
3 Étude de la phase rhomboédrique de 2 ML WSe₂ pour deux configurations : 2D et 2D/3D	69
3.1 La structure de bandes électroniques de 2 ML WSe ₂ : 2H versus 3R	69
3.2 Système 2D/2D : transfert de 3R-bicouche WSe ₂ sur graphène/SiC(0001)	72
3.2.1 Transfert chimique de la structure 2ML WSe ₂ sur le substrat de graphène	72
3.2.2 Étude de l'interface 2ML WSe ₂ /Graphène par XPS	75
3.2.3 Structure de bandes de 2 ML WSe ₂ /Graphène : Mesures nano-ARPES.....	76
3.2.4 Structure de bandes de 2 ML WSe ₂ /Graphène : Comparaison expérience/théorie :	79
3.3 Système 2D/3D : 3R-bicouche WSe ₂ sur GaP(111)B.....	80
3.3.1 Croissance quasi-vdW du matériaux 2D/substrat 3D.....	81

3.3.2	Passivation de la surface de GaP(111)B par Se	82
3.3.3	Propriétés électroniques de Se-GaP(111)B	83
3.3.4	Croissance et propriétés d'interface 2ML 3R-WSe ₂ /GaP(111)B.....	85
3.3.5	Hétérostructure bicouche 3R-WSe ₂ /GaP(111)B : mesures micro-Raman	88
3.3.6	Étude des propriétés électronique par photoémission : Mesure XPS	91
3.3.7	Étude des propriétés électronique par photoémission : Structure de bandes par ARPES.....	94
3.4	<i>Conclusion</i>	102
4	Transition de phase Topologique semi-conducteur dans une structure quasi-vdW WSe₂/GaP(111)B .	103
4.1	<i>Contexte</i>	103
4.2	<i>Transition de phase entre état topologique et semi-conducteur dans la bicouche de WSe₂</i>	104
4.2.1	Comparaison entre les structures cristalline des phases 1H et 1T'	104
4.2.2	Étude de la transition de phase par RHEED/XPS pour les bicouches de WSe ₂	105
4.2.3	Transition de phase observée par ARPES pour la structure bicouche de WSe ₂	107
4.3	<i>Structure de bandes et stabilité des différents empilements 3 ML WSe₂</i>	110
4.4	<i>Étude de l'interface et l'empilement de 3 ML WSe₂ / GaP(111) par STEM :</i>	113
4.5	<i>Étude des propriétés électronique par XPS/ARPES</i>	115
4.5.1	Structure de bandes électroniques de la tricouche (3ML) WSe ₂	117
4.5.2	Identification de la phase 2H-2H par la comparaison ARPES/Théorie	120
4.6	<i>Conclusion</i>	122
	Conclusion générale	124
	Liste de Publications	126
	Bibliographie	128

Introduction générale

L'exfoliation du graphite en feuillets bidimensionnels (2D) de graphène a offert à la communauté un matériau remarquable par ses propriétés mécaniques et électroniques. Le graphène est cependant le cas le plus largement étudié parmi une famille bien plus vaste de matériaux lamellaires qui peuvent être isolés en feuillets bidimensionnel tel que le h-BN, MX_2 , MX et le phosphore noir [1–3]. Ces matériaux 2D ont suscité l'attention de la communauté scientifique à mesure des progrès dans leur fabrication par exfoliation ou croissance direct. Ainsi, l'étude de leurs propriétés est considérée comme un sujet de recherche très porteur et le nombre des résultats scientifiques associés est en constante augmentation.

La structure de bande électronique particulière du graphène est susceptible d'avoir de nombreuses applications. Par exemple, la dispersion électronique en forme de cône de Dirac du graphène a permis de mettre en évidence un effet Hall quantique exotique à température ambiante, ou bien encore une absorption optique constante sur une très large gamme d'énergie. Malgré ces succès, l'absence de la bande interdite dans le graphène limite fortement la modulation du courant ce qui freine sa mise en œuvre dans les applications, la plupart des dispositifs électroniques nécessitant un rapport de courant électrique ON/OFF considérable [4]. Le transistor à effet de champ basé sur une hétérostructure vdW de type Gr/h-BN/Gr figure parmi les premiers dispositifs réalisés dans ce domaine. Cependant, il présente une faible densité de courant tunnel et un rapport ON/OFF réduit, d'environ 50 [5]. Ces performances peuvent être considérablement améliorées en remplaçant le h-BN par des semi-conducteurs 2D bande interdite plus petite, tels que le WS_2 qui permet d'atteindre un rapport ON/OFF beaucoup plus élevé, de l'ordre de 10^6 [6]. Dans le cadre des 2D semiconducteurs, un ordre de grandeur de 10^8 est réalisable pour des transistors à effet de champ à base des bicouches de MoS_2 obtenus par CVD [7,8]. Pour le WS_2 , le MoSe_2 et le WSe_2 , des ratio ON/OFF réalisable typiquement sont entre 10^5 et 10^8 [9–11]. Ces matériaux peuvent aussi avoir de bonnes mobilités des trous avec des valeurs qui varient entre 100 et 1000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante [10,12–14]. Récemment un record de la mobilité des trous à basse température (1.5 K) de 80000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a été réalisé dans l'équipe de Cory Dean pour un monocouche de WSe_2 subit à un transfert de charge via une architecture de contacts spécifique [15]. Plusieurs travaux ont essayé de surpasser cet obstacle en essayant de créer une ouverture dans sa bande interdite ("gap opening" en anglais) [16] qui se produit, par exemple, en utilisant un champ électrique perpendiculaire [17,18] ou bien des modifications chimiques [19,20] comme la décoration du graphène épitaxié par du ferrocène [19]. Dans la référence [21], Jeon et ces collaborateurs ont pu ouvrir un large gap énergétique de 0.74 eV grâce à un autoassemblage de nanorubans de sodium sur du graphène. Ces essais introduisent

souvent des modifications structurelles sur le graphène et ajoutent des étapes supplémentaires de fabrication peu conventionnelles. De plus, ces dernières nécessitent d'être réalisées sur de larges surfaces pour offrir une véritable solution technique aux limitations actuelles.

L'ensemble de ces limitations a stimulé des travaux sur de nouveaux matériaux bidimensionnels avec une bande interdite de valeur non nulle, dans le but d'avoir des propriétés physiques mieux adaptées pour les applications optoélectroniques. Le h-BN et le graphène ont la même structure nid d'abeille, mais sont totalement différents dans leurs propriétés électroniques, le graphène est un semi-métal, tandis que le h-BN a une large bande interdite avec une énergie de bande interdite de 6 eV. Un autre exemple concerne les feuillets des dichalcogénures de métaux de transition (TMD pour "transition metal dichalcogenides" en anglais) dont la structure atomique est formée par un atome de métal de transition et deux chalcogènes. Ces TMDs qui peuvent être soit des semi-conducteurs, soit des semi-métaux [22], soit des métaux [23], ou même des supraconducteurs à l'état de mono-feuillet. Le NbSe₂ est un TMD très prometteur pour l'effet supraconducteur grâce à sa température critique relativement élevée de 7.2 K [24]. La famille des TMDs avec la formule MX₂ (métal de transition M = W, Mo, etc. et chalcogène X=Se, S, etc.) est particulièrement intéressante pour les études des propriétés optoélectroniques de matériaux 2D dans le visible ou le proche infrarouge. Lorsqu'ils sont réduits à une seule monocouche, ces semi-conducteurs auront des propriétés uniques telles que la bande interdite directe, une grande énergie de liaison des excitons, la levée de dégénérescence des degrés de liberté de vallée et large séparation des bandes de valence au points de haute symétrie [25]. Les matériaux de cette famille sont relativement faciles à exfolier et à fabriquer et ont des bandes interdites de taille comparable à celle du silicium (1.1 à 1.4 eV pour le cristal massif et 1.5 à 1.9 eV pour la monocouche) [26]. Ces propriétés peuvent être modulées sous l'effet de différents facteurs pour répondre à des besoins spécifiques. Par exemple, le MoS₂ qui est l'un des TMD les plus étudiés a été testé dans des transistors à effet de champ (FET), des dispositifs optiques et l'électronique flexible [8,27]. Les matériaux 2D et plus particulièrement les monocouches de TMDs, peuvent être combinés entre eux pour former des hétérostructures van der Waals (vdW) offrant une flexibilité sans précédent pour la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés ajustables. Cette possibilité rare de façonner à la demande la physique de ces hétérostructures est un atout unique pour les futures applications en électronique et en optoélectronique. Les objectifs spécifiques sont ainsi : (1) de développer la synthèse de matériaux 2D (WSe₂, WTe₂, WSe₂ ...) par dépôt en phase vapeur (CVD ou MBE) et de combiner ces matériaux en hétérostructures latérales et verticales ; (2) d'étudier expérimentalement les propriétés électroniques et optiques fondamentales des matériaux individuels et de leur combinaison par des techniques avancées.

Dans le cadre de ce travail, je me suis principalement intéressé aux propriétés optiques et électroniques des différents empilements de diséniure de tungstène, en étudiant expérimentalement des structures de type 2D/2D et 2D/3D, tout en confrontant les résultats obtenus à des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fournis par des collaborateurs. L'ensemble des travaux de caractérisation a été réalisé au C2N, avec des échantillons élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) au C2N, ou par épitaxie par jets moléculaires (MBE) à l'IEMN. J'ai utilisé diverses techniques expérimentales disponibles au laboratoire, telles que la spectroscopie micro-photoluminescence (micro-PL), la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique (AFM). Les mesures de photoémission ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur les lignes de lumière Tempo, Cassiopée et Antares.

Objectif et organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse propose une étude des propriétés électroniques des TMDs et avec comme point de mire la compréhension de la physique à l'interface des matériaux bidimensionnels. Au cours de ces trois années de thèses, d'autres matériaux 2D ont également été étudiés en plus des TMDs - à des fins fondamentales mais aussi plus applicatives - et qui ont donné lieu à des publications scientifiques listées ci-après.

Le premier chapitre fournit l'état de l'art nécessaire à la compréhension de cet ouvrage. Il décrit le contexte et les notions théoriques concernant les matériaux bidimensionnels ainsi que leurs propriétés électroniques et structurales. En particulier, la structure cristalline et les différents empilements possibles des bicouches (2ML) de TMDs sont discutés. Une brève description des méthodes de synthèse utilisées dans ce travail est établie. Enfin, les principes de fonctionnement de quelques outils expérimentaux utilisés dans cette thèse sont décrits (spectroscopies micro-PL/Raman et AFM), ainsi qu'une description de la spectroscopie de photoémission (XPS/ARPES).

Le deuxième chapitre traite de l'étude optique et structurale de différents empilements de 2ML de WSe₂. En se basant sur la spectroscopie micro-Raman et le calcul DFT, une corrélation entre le type d'empilement et les réponses optiques a été établie. Les réponses optiques des différentes techniques utilisées sont comparées afin d'offrir une meilleure compréhension des différents empilements. Cela permet la distinction des empilements les plus stable (hexagonale et rhomboédrique) ainsi que l'identification d'un autre polytype moins courant.

Le troisième chapitre décrit les résultats expérimentaux obtenus sur la structure des bicouches WSe₂ dans la phase ferroélectrique 3R. Dans la première section, les propriétés électroniques de l'hétérostructure 2D/2D, constituée par la bicouche de WSe₂ obtenue par CVD sur un substrat du graphène, est étudiée. Cette étude a permis de sonder pour la première fois la structure de bandes électroniques de ce

polytype 2ML 3R WSe₂ par nano-ARPES. Dans la seconde section, j'ai étudié l'hétérostructure de type 2D/3D WSe₂/GaP(111)B issue d'une croissance épitaxiale par jet moléculaire (MBE). Nous avons pu confirmer la présence d'une bicouche d'empilement 3R WSe₂ pour les conditions de croissance à basse température en utilisant une combinaison de la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) et de spectroscopie micro-Raman. Ensuite, les mesures par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) ont révélé la bande de valence attendue de WSe₂ avec le maximum de la bande de valence situé à -0.8 eV. Nous avons réussi à extraire les valeurs physiques fondamentales relatives à ce polytype 3R-2ML de WSe₂ telle que le couplage spin-orbite et les masses effectives des électrons au points de haute symétrie de la bande de valence.

Nos mesures montrent que la structure électronique de la bicouche WSe₂ libre est conservée dans ce type d'hétérostructures 2D/3D en raison de la faible interaction de type quasi-van der Waals entre les couches de TMD et le substrat de GaP(111).

Dans le **dernier chapitre**, nous avons étudié la transition de phase 3R-2H des structures de 2 et 3 ML WSe₂/GaP(111)B. Nous avons montré la formation de l'empilement 2H par un recuit sous Se à haute température. Les mesures STEM et ARPES confirment une transition de la phase 3R vers la phase 2H. L'observation directe des trois bandes nettes au point Γ par ARPES et la comparaison avec les calculs DFT obtenus pour tous les empilements possibles ont permis d'associer sans ambiguïté les simulations et la structure du matériau, de type 2H-2H, ainsi que la mesure des valeurs physiques fondamentales associées.

Finalement un résumé des principaux résultats obtenus est donné, ainsi que les perspectives pouvant émerger de cette étude.

1 Introduction aux TMDs : Propriétés fondamentales au techniques expérimentales

Ce premier chapitre fournit un bref état d'art des connaissances sur les matériaux lamellaires en se focalisant sur les hétérostructures formées par l'assemblage de matériaux 2D/2D et 2D/3D. Les propriétés électroniques et structurales sont discutées afin de mettre en évidence les problématiques soulevées par les hétérostructures composées par ces matériaux bidimensionnels. Les techniques de synthèse récemment développées sont également présentées ainsi que les principes de fonctionnement d'une liste non-exhaustive des techniques de caractérisation les plus communes.

1.1 Matériaux TMDs et hétérostructure vdW

La plupart des mono-feuillets issu de de la famille des matériaux 2D peuvent être obtenus par exfoliation mécanique à partir de cristaux massifs, mais aussi par croissance directe. On peut citer notamment le nitrure de bore hexagonal (h-BN), les TMD [28,29], les oxydes de métaux de transition (LaVO_3 , LaMnO_3), les trichalcogénures de métaux de transition (NbSe_3 , TaSe_3), le phosphore noir et bien d'autres encore. La Figure 1.1 offre une vue d'ensemble de la bibliothèque des matériaux 2D actuellement recensés. Le h-BN (quelquefois appelé graphène blanc) possède la même structure cristalline que celle du graphène, mais avec des paires bore-azote (B-N) à la place des paires de carbones (C-C). Contrairement au graphène, le h-BN est un excellent isolant qui est souvent utilisé dans les dispositifs comme un diélectrique ou un matériau protecteur. Le phosphore noir bidimensionnel a récemment attiré l'attention de la communauté par une conductivité électronique élevée et une structure cristalline anisotrope. Ce matériau est peut-être un candidat potentiel pour les dispositifs de stockage d'énergie de la prochaine génération mais son applicabilité pratique reste faible en raison des difficultés dans sa préparation. Afin de surpasser ces difficultés et d'intégrer les propriétés uniques du phosphore noir, une variété de dérivés du phosphore noir ont été assemblés sous la forme d'hétérostructures hybrides qui présente une meilleure stabilité [30,31]. En revanche, les TMD du groupe VI, tels que le disulfure de molybdène (MoS_2), le disulfure de tungstène (WS_2), le diséléniure de molybdène (MoSe_2) et le diséléniure de tungstène (WSe_2), sont particulièrement prometteurs et plus faciles à stabiliser.

Dans ce travail, Nous focalisons sur ces semi-conducteurs avec une bande interdite dans le visible. Par ailleurs, la bande interdite de ces matériaux présente la particularité de dépendre du nombre de couches (aussi bien sa valeur, que sa nature directe ou indirecte) [32,33]. La présence d'atomes lourds (W, Mo) permet d'associer la physique des semi-conducteurs à celle des fortes interactions spin-orbite et le confinement électronique dans les feuillets renforce les interactions électron-électron.

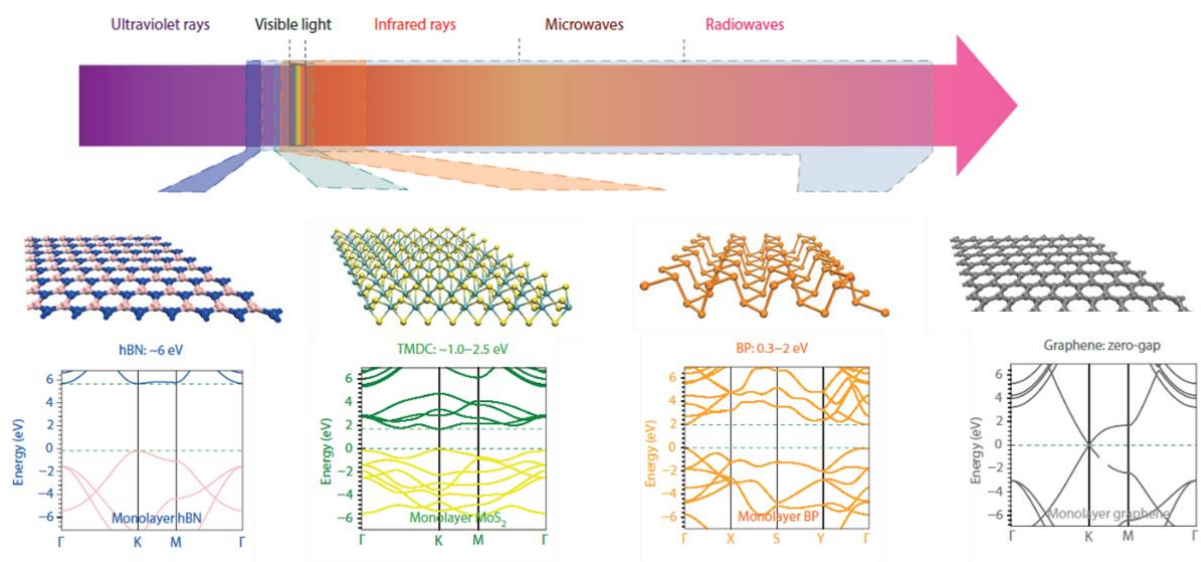


Figure 1.1: Structures cristallines et valeurs de bandes interdites d'une sélection des matériaux 2D les plus communs. Adaptée de [34]

Avant de commencer l'étude des TMDs, il est nécessaire de comprendre la structure cristalline de ces matériaux ainsi que les propriétés électroniques communes entre eux.

1.1.1 Structure cristalline d'un TMD

Les dichalcogénures de métaux de transition constituent une classe de matériaux bidimensionnels avec un réseau hexagonal en nid d'abeille analogue à celui du graphène (cette forme hexagonale a été mise en évidence par des mesures STM [35]). Un feuillet élémentaire de TMD a une épaisseur typique mesurée expérimentalement et calculée théoriquement d'environ 0.7 Å [10,36] et composé de liaisons covalentes dans le plan ce qui offre à ces matériaux un caractère rigide avec un module de Young qui atteint dans certains cas la moitié de la valeur du graphène (parmi les matériaux les plus rigides) [37–39]. Hors-plan, les interactions entre couches sont régies par les forces de vdW qui sont beaucoup plus faible que les forces covalentes. Cela rend les matériaux 2D mécaniquement faible hors plan et permet l'exfoliation. La Figure 1.2 a) montre la structure cristalline générale d'un TMD de type MX₂ qui est formée par une couche d'un métal (M) mise en sandwich entre deux plans atomiques de chalcogène (X) avec une symétrie hexagonale dans les espaces réel et réciproque (similaire au graphène). Dans le plan, les vecteurs "a" et "b" du réseau réel pour tel système hexagonal sont de norme identique et séparés d'un angle de 120° [40]. Les valeurs typiques pour le paramètre "a" sont de 3-4 Å. Expérimentalement, le paramètre "a" vaut 3.15 Å, 3.16 Å et 3.29 Å pour le WS₂, le MoS₂ et le MoSe₂ respectivement [41]. La Figure 1.2 b) montre la zone de Brillouin (BZ pour "Brillouin zone" en anglais) d'un TMD a une structure hexagonale. Les points principaux d'importance (appelés points de haute symétrie) sont Γ, K et M. Le point Γ se trouve

au centre de la BZ, au point de vecteur d'onde $k = (0, 0)$. Il y a six points K aux coins de l'hexagone de la BZ avec une distance au centre $d_{\Gamma-K} = \frac{4\pi}{3a}$. Ces points K ne sont donc pas équivalents et généralement étiquetés K et K' (ce groupe de vecteurs d'onde à pour K ou K' peut être réduit avec un axe de rotation triple). Enfin, on a les points M situés au milieu de chaque bord de la BZ. Leur distance au centre est $d_{\Gamma-M} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$ [42]. Les directions de haute symétrie souvent étudiée sont ainsi ΓK , $\Gamma M K \Gamma$ et $\Gamma K M K' \Gamma$. La Figure 1.2 montre une modélisation 3D et une projection pour le plan $\Gamma K M$ montrant les points d'importance et les distances clés dans telle structure.

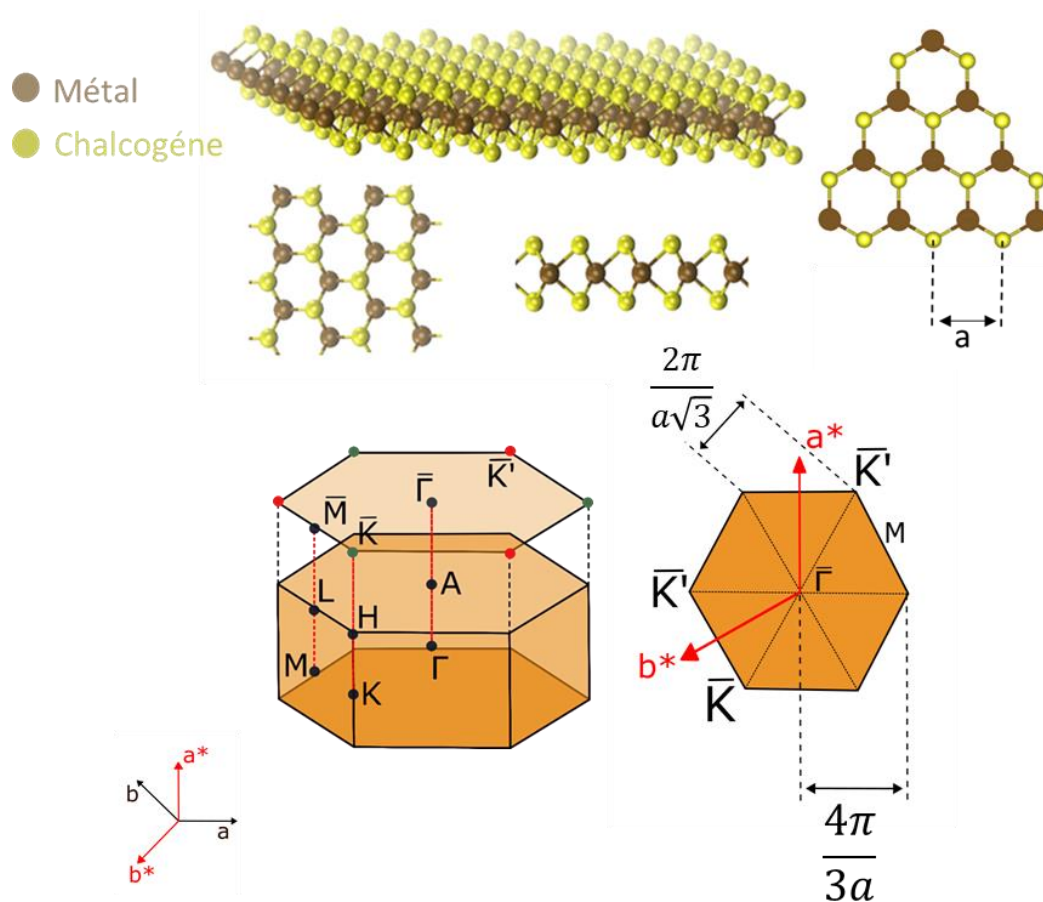


Figure 1.2: a) Représentation schématique (modèle 3D, vue latérale et du dessus) dans l'espace réel de la structure cristalline d'un TMD hexagonal. La vue de dessus illustre une structure de type « nid d'abeille ». b) Schéma de la première zone de Brillouin (modèle 3D et plan $\Gamma K M$) de la maille hexagonale correspondante. Les points de haute symétrie et les relations mathématiques reliant les distances dans l'espace réciproque avec le paramètre de maille dans l'espace réel sont indiqués.

Pour des épaisseurs supérieures à 1ML, les TMDs forment généralement des structures vdW. La Figure 1.3 montre une comparaison des structures géométriques du WSe_2 , WS_2 et WTe_2 en épaisseur 2ML (sous l'empilements 2H). La nature de

l'interface pour ces empilements présente un fort caractère vdW avec différentes valeurs des distances intercouche (distance selon l'axe cristallographique "c") [43]. Il est à noter qu'une valeur de la distance entre les deux métaux de $3.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$ a été déjà reporté dès 1923 pour MoS_2 [44].

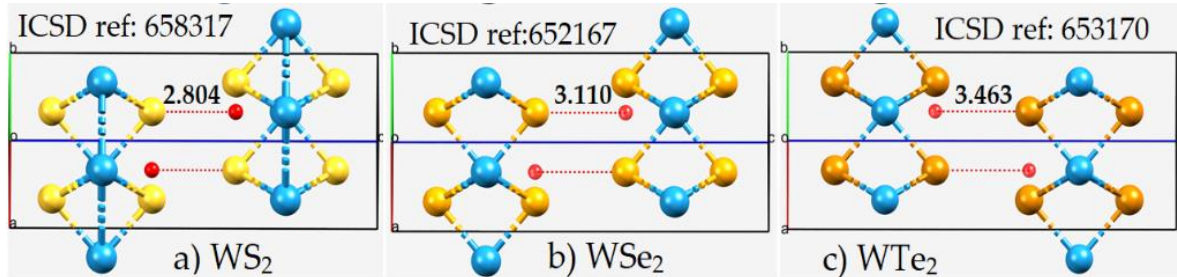


Figure 1.3: représentation, vue de côté, des cellules unitaires de WS_2 , WSe_2 , et WTe_2 en phase 2H, montrant les distances intercouche et l'aspect vdW pour ces TMDs. Adaptée de [43]

1.1.2 Propriétés optiques et électroniques des TMDs

1.1.2.1 La structure de bandes théorique

Les propriétés des matériaux lamellaires varient en fonction du nombre de couches. La possibilité de moduler la valeur et la nature de la bande interdite reste l'effet le plus remarquable des TMDs et rend ces matériaux intéressants pour certaines applications électroniques comme les photodétecteurs ou les transistors à couche mince. En effet, la modulation de la valeur de la bande interdite permet de contrôler avec précision la longueur d'onde de la lumière absorbée ou émise, ce qui est particulièrement utile pour la conception de photodétecteurs et de cellules solaires accordables. L'épaisseur de la structure affecte aussi la distribution des états électroniques au niveau des bandes de conduction et de valence. Le passage d'une épaisseur supérieure à un mono-feuillet marque généralement une augmentation de la valeur de la bande interdite et implique la transition de sa nature indirecte à directe, ce qui engendre des conséquences importantes sur les propriétés électroniques [45]. La Figure 1.4 montre des calculs DFT des structures de bandes électroniques pour le WSe_2 1ML et 2MLs sous l'empilement 2H. Le haut de la bande de valence (VBM) se passe du vallée K à Γ et le bas de la bande de conduction (CBM) passe de K à Q pour des épaisseurs supérieures à 1 ML [46].

N.B : Dans la référence [47], il a été reporté que la bande interdite pour une monocouche de WSe_2 peut être de nature indirecte mais la plupart des travaux confirment que la bande interdite est de nature directe pour la plupart des TMD à l'état de 1ML, y compris le WSe_2 . Contrairement à d'autres TMDs comme le WS_2 et le MoS_2 , l'écart énergétique entre les vallées Γ et K au niveau du VBM pour la bicouche de WSe_2 est très réduit [46]. Selon les calculs DFT, il peut être influencé par le

fonctionnel utilisé. La plupart des travaux, ainsi que nos données expérimentales, confirment que le VBM est situé au point Γ

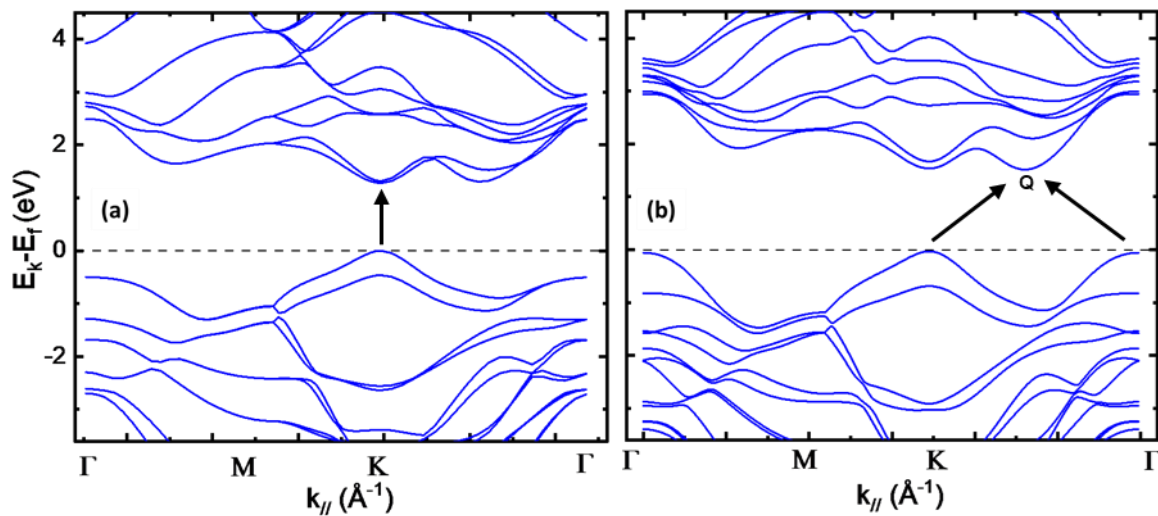


Figure 1.4: Calcul DFT des structures de bandes électroniques pour WSe_2 (a) monocouche (b) bicouche sous le fonctionnel Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE). Le zéro de l'énergie est le maximum de la bande de valence. Calculs réalisés par Marco Pala au C2N

1.1.2.2 Variation du couplage spin-orbite des TMDs au point K

Un autre aspect important de ces matériaux réside dans le fort couplage spin-orbite qui est dû aux atomes lourds de métaux de transition. Le couplage spin-orbite est constitué de plusieurs termes et il peut être amplifié avec le choix de la masse des atomes, la présence d'un champ électrostatique et les brisures de symétrie dans les structures cristallines [48].

Comme mentionné auparavant, les TMDs sont des semi-conducteurs à bande interdite directe sous leur forme de mono-feuillets, avec une bande interdite située au niveau des vallées K et K'. Il est donc particulièrement intéressant de détailler les valeurs des divisions de la bande de valence aux points de haute symétrie (notamment au point K). Dans la littérature, les valeurs de la division de la bande de valence au point K ou la valeur du couplage spin-orbite par abus de langage (SOC pour "spin-orbit coupling" en anglais) en K (Δ_{SOC}) sont reportées pour plusieurs TMD monocouches communs. Pour le MoS_2 , la valeur est de 138 meV [25] à 148 meV [49], pour le $MoSe_2$ et le WS_2 on compte 183 meV [49] et 426 meV [49] respectivement et pour le WSe_2 les valeurs reportées sont de 456 meV [49], 450 meV [50] et 513 meV [29]. La monocouche WSe_2 présente donc le SOC le plus élevé au point K ce qui lui confère un grand potentiel d'application en spintronique [52,53]. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de la monocouche du WSe_2 ou des TMDs similaires. Dans la référence [54], les divisions des spins dans les monocouches de MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , et WSe_2 ont été mises en évidence par des calculs DFT, avec ou

sans l'inclusion de l'interaction spin-orbite. Ces quatre systèmes monocouches sont identifiés comme des semi-conducteurs à bande interdite directe. La division maximale au point K atteint respectivement 148, 183, 426 et 456 meV pour MoS₂, MoSe₂, WS₂ et WSe₂. Cette observation est due au fait que le couplage spin-orbite est plus fort pour les atomes plus lourds. Dans la référence [29], Le et al. ont étudié théoriquement la structure de bandes de WSe₂ avec différentes fonctionnelles et ils ont mesuré expérimentalement la dispersion selon les différentes directions de haute symétries. Ils confirment le caractère direct de la bande interdite de WSe₂ et rapportent un couplage spin orbite de 513 meV au point K.

1.1.2.3 Bande interdite optique et électronique par PL et STS

Le premier facteur pour moduler les propriétés optiques des TMD reste le contrôle de l'épaisseur du matériau. En effet, pour une structure massive ("bulk" en anglais), la bande interdite est souvent de nature indirecte avec des valeurs équivalentes entre les TMD commun (1.29 eV pour le MoS₂ [55], 1.3 eV pour le WS₂ [56,57] et 1.2 eV pour le WSe₂ [58–60]). Cette valeur de la bande interdite est très sensible au changement d'épaisseur [55,61,62]. Pour le cas monocouche, on passe aux valeurs 1.8 eV, 1.9 eV et 1.6 eV pour les mêmes trois TMDs [63]. Cette modulation de la valeur de la bande interdite et de sa nature offre une grande flexibilité pour s'adapter à différentes applications. L'épaisseur monocouche est généralement préférée, car l'efficacité de l'émission de photons et la mobilité des charges sont généralement plus élevées lorsque la bande interdite est directe [64]. De plus, la modulation permet de contrôler la longueur d'onde émise. Ces deux avantages sont absents dans le silicium, le matériau standard utilisé en électronique.

Pour certains matériaux, la variation de l'épaisseur peut entraîner des conséquences encore plus importantes. Dans le travail [33], Villaos et al ont suivi l'évolution de la structure de bande électronique du diséléniure de platine (PtSe₂) à partir d'une seule monocouche jusqu'à 10 ML. Les résultats montrent que le PtSe₂ est un semi-conducteur à bande indirecte de valeur de 1.18 eV pour la monocouche, 0.21 eV pour la bicouche, et semi métallique (sans bande interdite) pour les structures à 3 ML et plus.

La Figure 1.5b résume les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique mesurés par spectroscopie de photoluminescence pour différentes épaisseurs de MoS₂

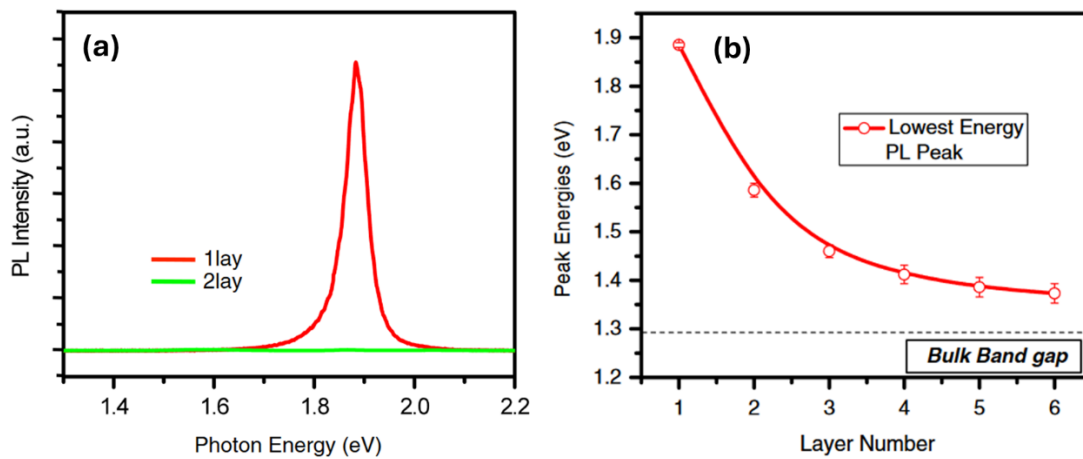


Figure 1.5: (a) Spectres PL pour des échantillons de MoS₂ monocouche et bicouche montrant une baisse importante d'intensité dû à la transition de la nature de la bande interdite. (b) Evolution de la valeur d'énergie de la bande interdite pour le MoS₂ en fonction de nombre de couches. La ligne en pointillé représente l'énergie de la bande interdite du MoS₂ massive. Adaptée de [32]

Comme mentionné auparavant, l'augmentation de l'épaisseur au-delà d'une seule monocouche introduit une transition de la nature de la bande interdite de direct à indirect et cet effet a été reporté par plusieurs travaux. Les résultats de la référence [65] par exemple (Figure 1.6) permettent de confirmer cette transition sur la structure de bande électronique expérimentale, en combinaison avec des calculs théoriques ainsi que des données de la photoluminescence où l'intensité du pic principal baisse par rapport au spectre issu de la structure 1ML ce qui démontre la présence de contributions concurrentes de transitions optiques directe et indirecte.

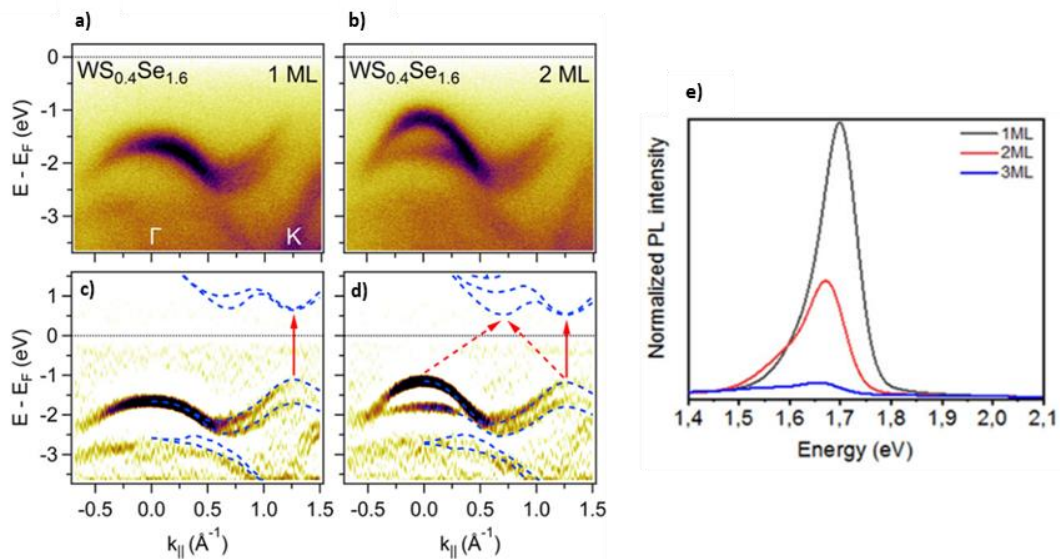


Figure 1.6: Données ARPES et spectres PL typiques obtenus à partir de différentes épaisseurs de la structure de ternaire WSSe. (a,b) Structure de bande électronique pour les mono et bicouches de WS_{2(1-x)}Se_{2x} (x = 0,8) le long de la direction Γ -K. (c-d) Spectres de la dérivée seconde des images (a,b) avec la superposition du calcul DFT. (e) Spectres PL typiques obtenus à partir de

différentes épaisseurs du matériau ternaire. Adaptée de [65]

Au-delà de l'étude par spectroscopie de photoluminescence qui a confirmé l'évolution de la valeur de la bande interdite optiques. La Figure 1.7 montre la mesure par spectroscopie à effet tunnel (STS pour "Scanning tunneling spectroscopy" en anglais) pour une monocouche et bicouche de WSe_2 . Alors que la microscopie à effet tunnel (STM) est souvent attribuée aux mesures de topographies, la mesure STS correspond aux mesures où la pointe est fixe en chaque point et que la tension appliquée sur cette dernière varie. La mesure du courant passant à travers la pointe et l'échantillon permet de déduire la densité d'états électroniques locaux (LDOS) à la surface de l'échantillon. La variation du courant en fonction de l'énergie des électrons (courbe I-V) donne une idée directe sur la valeur de la bande interdite électronique. Les auteurs extraient les valeurs 2.21 ± 0.08 eV et 2.14 ± 0.05 eV pour les bandes interdites des structures mono et bicouches respectivement [66] ce qui confirme que la valeur de la bande interdite électronique diminue également avec l'augmentation de l'épaisseur comme montré en ARPES [67]. Il faut noter que les mesures PL permettent d'obtenir la valeur de la bande interdite optique qui est reliée à la valeur de la bande interdite électronique par un simple écart qui correspond à l'énergie de la formation de l'exciton dans le matériau 2D.

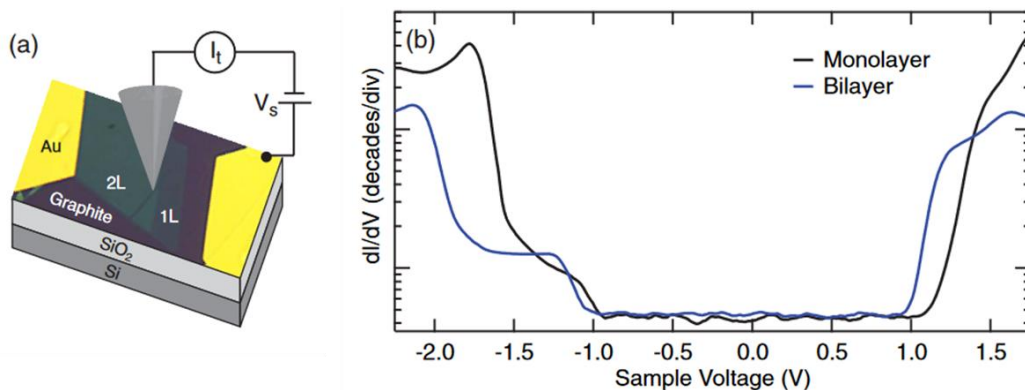


Figure 1.7: (a) Schéma de la configuration expérimentale des mesures STS sur la structure monocouche et bicouche du WSe_2 /graphite, (b) Spectroscopie dI/dV issus des régions monocouche et bicouche de WSe_2 . Adaptée de [66]

1.1.2.4 Effet de dopage sur la structure de bandes électroniques

La structure de bande électronique des TMDs est aussi susceptible d'être modifiée par l'application de contraintes mécaniques [68], de champs électriques ou magnétiques [69,70], ou par l'incorporation de dopants [70–72]. Afin de rendre le minimum de la bande de conduction (CBM) accessible aux mesures par ARPES, c'est-à-dire d'avoir le niveau de Fermi dans la bande conduction, un dopage avec un métal alcalin comme le potassium ou le sodium est possible pour peupler la bande de conduction et déplacer le niveau de Fermi vers la bande de conduction [73].

Dans la référence [70], Kang et al. ont fourni une étude généralisée et très riche sur

plusieurs matériaux bicouches de la famille des dichalcogénures de métaux de transition pour visualiser la modulation de la structure de bande électronique sous l'effet de dopage de surface. Ils ont montré une diminution de la valeur de la bande interdite en augmentant le taux de dopage. Le même effet de dopage avec du potassium a été exploité dans la référence [72] pour visualiser la largeur de la bande interdite de quelques TMDs en état massif ("bulk" en anglais). Il est à noter que les valeurs rapportées par ces travaux sont inférieures à celles attendues. Cela est dû à une augmentation de l'effet d'écrantage (ou 'screening' en anglais) introduit par le dopage du semi-conducteur, ce qui conduit à une renormalisation de la structure de bande en raison de la population supplémentaire dans la bande de valence. L'utilisation des atomes de métaux alcalins comme des dopants peut présenter des limites telles que la difficulté de contrôler la densité électronique ou l'introduction d'un désordre dans la structure électronique à la suite de l'alternance de la composition chimique du matériau à sonder.

Le dopage électrostatique est une alternative qui ne présente aucun de ces inconvénients. Il consiste à appliquer une tension de grille V_G , qui modifie la concentration de porteurs induit par la grille n_G . Cette dernière peut être estimée à partir de la différence de potentiel à travers le diélectrique en utilisant la capacité géométrique [69]. L'augmentation de V_G déplace les bandes de conduction vers le bas par rapport au niveau de Fermi.

Dans le travail de la référence [69], la visualisation du minimum de la bande de conduction (CBM) a permis la détermination précise de la position des vallées K et Q pour une monocouche de WSe_2 . La Figure 1.8 montre la variation des caractéristiques de la bande de valence avec V_G et le niveau de dopage correspondant. À partir du seuil $V_G \approx 1.5$ V, les bandes de valence commencent à se déplacer vers le bas et la bande interdite commence à se rétrécir. Il est à noter que la forme de la bande de valence reste inchangée lors de déplacement vers le haut sous l'effet de dopage (voir la Figure 1.8 e). Les valeurs de couplage spin-orbite ainsi que l'écart énergétique entre les vallées Γ et K restent inchangées de sorte qu'il est probable que les bandes de conduction restent également rigides lors de l'application du potentiel de grille V_G .

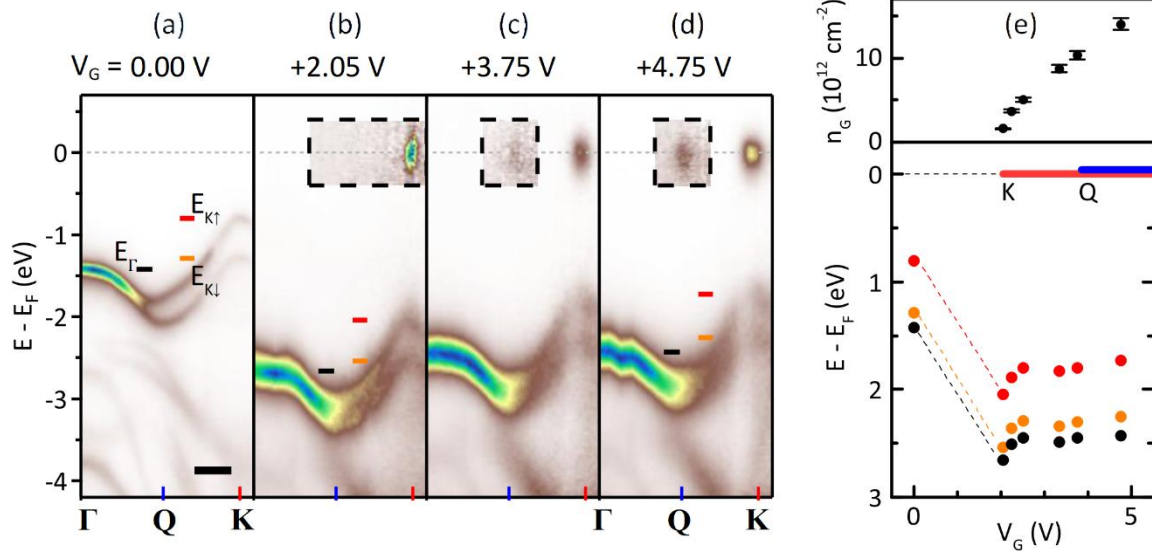


Figure 1.8: Evolution de la structure des bandes dans la monocouche WSe₂ en fonction de la densité de porteurs. a-d) Dépendance de la structure de bandes électronique de la monocouche de WSe₂ à une série de tensions de grille tensions de grille. e) Dépendance des positions des bandes de valence supérieure et inférieure au point K et le maximum de la bande de valence au point Γ par rapport à la tension V_G (le taux de dopage). Adaptée de [69]

1.1.2.5 Effet des contraintes mécaniques :

De nombreux travaux se sont focalisés sur l'effet des contraintes mécaniques sur les matériaux 2D. Les déformations mécaniques peuvent être appliquées par plusieurs type de méthodes mécaniques. Dans la référence [74], Mohiuddin et al. ont suivi la réponse optique du graphène en déformation et les contraintes sont introduites en pliant le substrat flexible à l'aide d'une flexion à deux ou quatre points sur le substrat (Figure 1.9 a et b). Dans la référence [75], Castellanos-Gomez et al. ont pu introduire des contraintes de compression sur MoS₂ en déposant le matériau sur un substrat de PDMS pré-étiré (Figure 1.9 c et d). L'analyse de la densité locale des états des rubans de MoS₂ pliés a montré que la valeur de la bande interdite oscille en fonction de la position, et qu'elle est minimale au milieu des plis où la déformation est maximale.

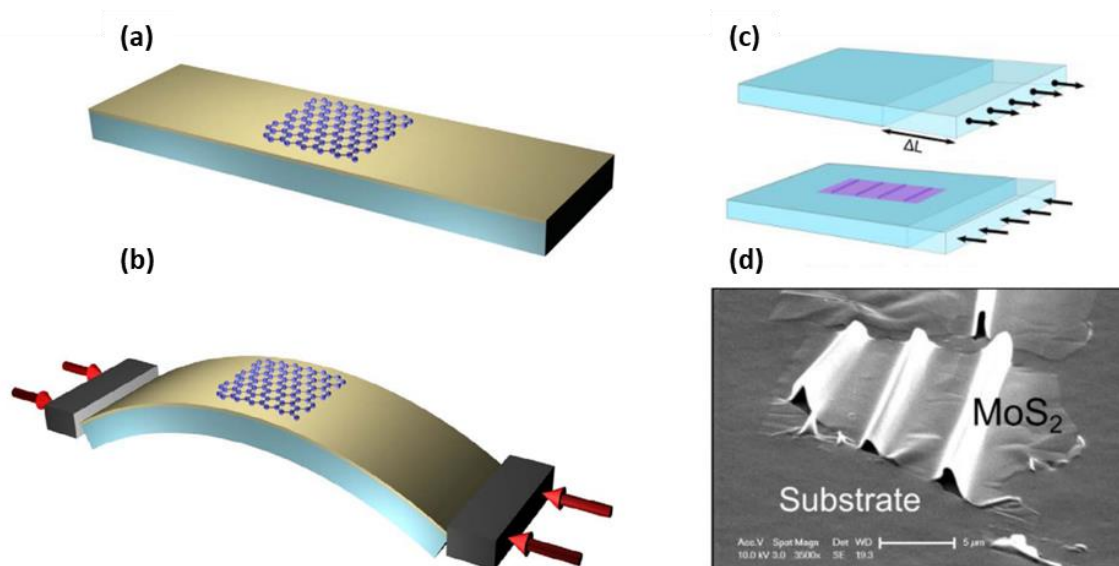


Figure 1.9: Méthodes mécanique d'introduction des contraintes dans un 2D à l'aide d'un substrat flexible (a,b). États initial et final de la monocouche de graphène placée au milieu d'un substrat flexible (schéma non à l'échelle). (c) Schéma de la libération du contrainte du substrat du PDMS et le plissement du MoS₂ (schéma non à l'échelle). (d) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) du MoS₂ plié. Adaptées de [74,75]

Des contraintes peuvent aussi être introduites par des effets de dilatation thermiques [76] ou à la suite de l'application d'un champ électrique [77,78]. Il est possible de générer une contrainte directement lors de la croissance des matériaux, si le substrat (cristallin) et le matériau présente une différence de paramètre de maille. Néanmoins, ce type de déformation est assez difficile à contrôler à l'interface matériau 2D/substrat pendant les processus de dépôt chimique en phase vapeur ou de croissance épitaxiale. Dans notre équipe, nous avons récemment réussi à introduire des contraintes mécaniques sur du WSSe à l'aide d'une pointe AFM et à suivre l'évolution de la structure de bande du matériau calculée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour différentes déformations d'élongation et de compression [79]. La déformation appliquée est une déformation dans le plan suivant les deux directions x et y . La Figure 1.10 montre la structure de bandes électroniques du WSSe sous différentes intensités de contraintes ainsi que l'évolution de la valeur de la bande interdite au point K. Sous compression, le matériau passe d'un semi-conducteur à bande interdite directe à un semi-conducteur à bande interdite indirecte pour une déformation de l'ordre de -1% (le bas de la bande de conduction passe du point K au point Q). La variation de la valeur de la bande interdite en fonction de la déformation pour le WSSe est de -125 meV/% d'allongement. Ici, la déformation est définie comme biaxiale selon les axes x et y .

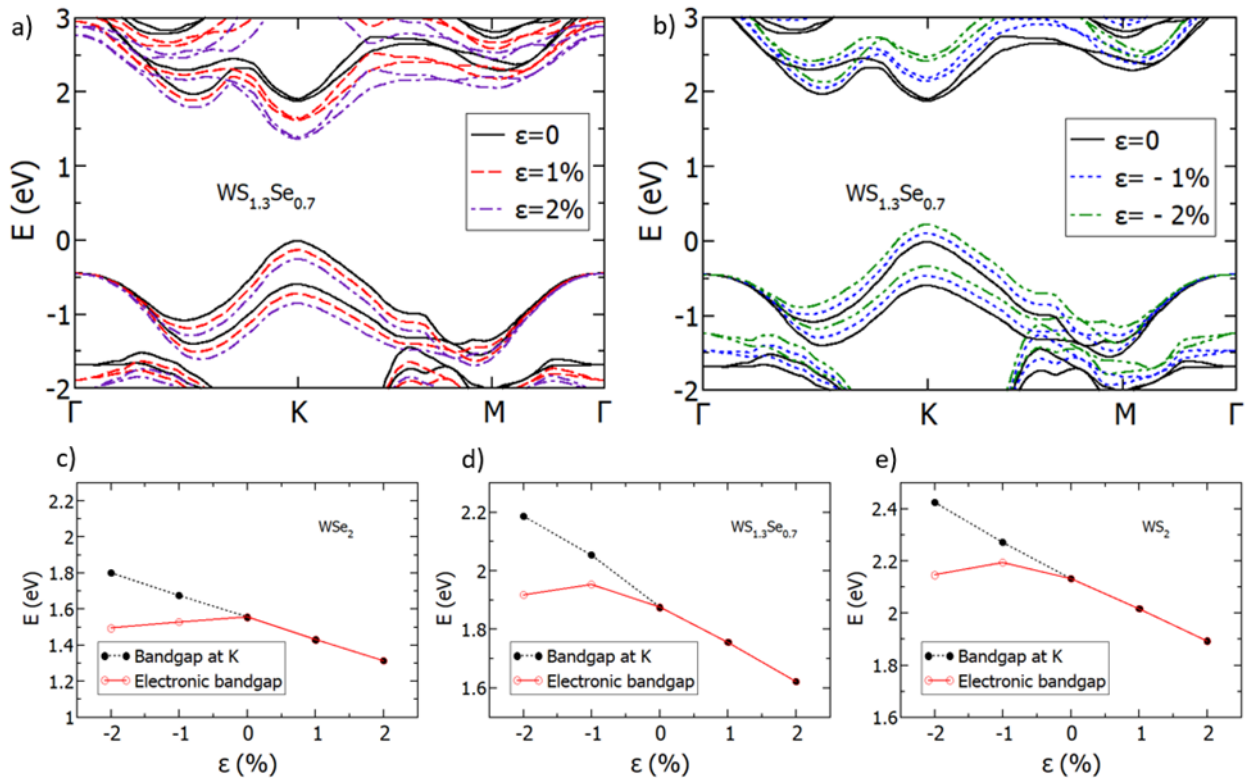


Figure 1.10 : (a,b) Calcul DFT des structures de bandes de ternaires WSSe sous des contraintes variées. Évolution de la bande interdite en fonction de la déformation pour la monocouche de WS₂, (c) WSSe (d) et WS₂ (e). Adaptée de [79]

1.2 Synthèse des TMDs

Les TMDs peuvent être obtenus selon plusieurs méthodes de croissance, y compris des méthodes de chimie en solution ou des méthodes développées en phase gazeuses ou sous vide. La référence [80] décrit la plupart de ces méthodes de synthèse.

A partir de cristaux existant, l'exfoliation mécanique (ou ses variantes) est très répandue dans la littérature. Pour les méthodes de croissance directe, le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour "Chemical vapor deposition" en anglais) [81] et l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) (ou MBE pour "Molecular Beam Epitaxy" en anglais) sont les deux méthodes de croissance sous vide les plus répandues. Ces techniques permettent d'obtenir des couches minces de haute qualité et elles sont très utilisées dans l'industrie électronique et optique. D'autres approches moins précises et moins chères permettent des dépôts de couche par couche à partir de suspensions de cristaux 2D en utilisant Langmuir-Blodgett ou des techniques équivalentes [82,83].

Dans ce qui suit, je propose une description brève de la technique d'exfoliation mécanique, la méthode de croissance par CVD utilisées au C2N ainsi que la méthode MBE.

1.2.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique est la technique la plus simple et la plus répandue pour obtenir des matériaux 2D de faible épaisseur à partir des cristaux massifs. La méthode de base implique généralement l'utilisation d'un ruban adhésif pour « peler » la surface du cristal afin d'isoler des feuilles minces du matériau cible. Cette méthode permet l'obtention de cristaux de haute qualité en passant par un processus simple et à faible coût. Néanmoins, elle ne permet d'obtenir que des couches de petite surface. Elle souffre aussi d'un rendement faible et présente un risque élevé d'une contamination manuelle.

Dans la pratique, on commence par la préparation de échantillons sur les lesquels on souhaite déposer le matériau exfolié (voir la Figure 1.11). Dans ce travail de thèse, les échantillons hôtes ont été du SiO_2 sur silicium (SOI) ou de graphène sur carbure de silicium (SiC). Il est recommandé de nettoyer ces échantillons (bain à ultrason, rinçage à l'IPA/acétone) avant de commencer le procédé de transfert. Après avoir déposé une quantité de matériau sur le scotch à utiliser, l'amincissement des cristaux se fait en repliant le scotch sur lui-même. La répétition de cette étape permet de répartir les cristaux sur le scotch et de les amincir. Une observation au microscope sur le scotch est alors effectuée pour se rendre compte de la répartition des cristaux et de leurs dimensions afin de choisir la zone optimale pour la déposition. Cette dernière s'effectue en apposant le scotch sur le substrat hôte et en l'aplatissant avec une force uniformément répartie sur le scotch. Le scotch est ensuite décollé délicatement par un bord, de façon continue.

La qualité des feuilles exfoliées dépend de nombreux facteurs, notamment de la qualité du cristal de départ, de la force de l'adhésif utilisé pour exfolier la surface, de la pression et de la vitesse de l'exfoliation. Ces paramètres ne peuvent pas être contrôlés précisément vu que la procédure dépend de l'utilisateur. En effet, la taille et l'épaisseur des feuillets obtenus peuvent être pas adéquates aux applications/manipulations visées et il est difficile d'assurer des résultats reproductibles. De plus, la méthode peut introduire des défauts dans les feuilles exfoliées par les contraintes mécaniques appliquées.



Figure 1.11 : Images optiques du procédé d'exfoliation mécanique d'un 2D. (a) Découpe et préparation des échantillons hôtes (SiO_2 sur Si) (b) Amincissement des cristaux en repliant le scotch sur lui-même à plusieurs reprises (c) Dépôt de la poudre de cristaux sur un scotch adhésif

Au cours de la thèse, cette méthode a été utilisée pour exfolier différents matériaux 2D sur plusieurs substrats comme le silicium oxydé ou le graphène. Des variantes de cette méthode sont introduites régulièrement au sein de la communauté scientifique [84].

Afin de dépasser les limites de l'exfoliation mécanique et assurer l'obtention des mono-feuillets de qualité avec des dimensions mieux contrôlées, l'utilisation d'un procédé de croissance directe est souhaitable.

1.2.2 *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique de fabrication de couches minces utilisée dans de nombreux domaines : métaux, céramiques, semi-conducteurs, polymères, circuits intégrés, des revêtements protecteurs pour les avions, décoration de bijoux. Le CVD est un processus essentiel pour de nombreuses industries, car elle permet de produire des couches minces uniformes avec une grande précision et une grande pureté. Cette méthode ne nécessite pas un vide poussé [85] et elle offre un meilleur contrôle de la taille des cristaux 2D avec la possibilité d'obtenir des cristaux de grande surface (quelques dizaines de micromètres). Elle consiste à faire réagir des précurseurs gazeux sur une surface chauffée pour former un film mince. La méthode CVD est aussi intéressante pour la fabrication d'hétérostructures 2D si les précurseurs gazeux sont bien choisis [86]. Dans notre équipe au C2N, la technique est utilisée pour faire croître du graphène ainsi que des différents TMDs. Plusieurs manipulations peuvent être aussi faites lors de la croissance CVD en modulant les conditions de croissance, et viser à contrôler la phase et la géométrie des feuillets obtenus [87–90]. Dans la référence [87], Zeng et al. ont pu obtenir des phases différentes des structures bicouches de WS_2 en modifiant la température de croissance. Dans la référence [88], Yu et al, ont réussi à introduire des contraintes supplémentaires aux feuillets de MoS_2 in-situ lors de la croissance. Dans la référence [90], les auteurs ont réussi à contrôler la croissance des monocouches de WSe_2 sous plusieurs formes, comme le montre la Figure 1.12

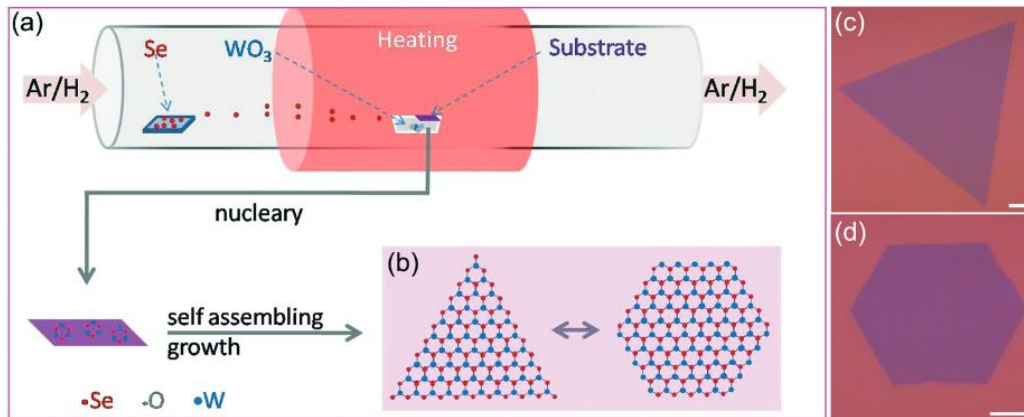


Figure 1.12: (a) Un schéma de l'équipement CVD utilisée pour la croissance des monocouches de WSe₂. (b, c et d) Modèles et Images optiques des monocouche de WSe₂ obtenus. Barres d'échelle, 10 μm. Adaptée de [90]

1.2.3 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jet moléculaire est considérée comme la technique de croissance de films minces monocristallins ultrapurs. Dès sa mise en œuvre, cette méthode de croissance a servi pour les semi-conducteurs III-V [91] et elle est encore utilisée aujourd'hui en industrie pour la réalisation des dépôts précis et de de haute qualité de III-V et II-VI. Dans la chambre de dépôt MBE, la pression typique est de l'ordre de 10^{-10} mbar. Cette qualité de vide offre au atomes transportés par le jet moléculaire un libre parcours moyen atomique bien supérieur aux dimensions de l'enceinte et assure, avec la haute pureté des matériaux évaporés, l'obtention de films avec une très faible densité d'impuretés. L'environnement ultravide peut accueillir des techniques de caractérisation in situ comme la diffraction électronique à haute énergie en incidence rasante ou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui a été introduite dès les années 80 pour contrôler précisément l'épaisseur des films minces [92,93]. L'étude des oscillations RHEED permet une meilleure compréhension des mécanismes de croissance cristalline (incorporation de dopants, diffusion de surface, etc) [94].

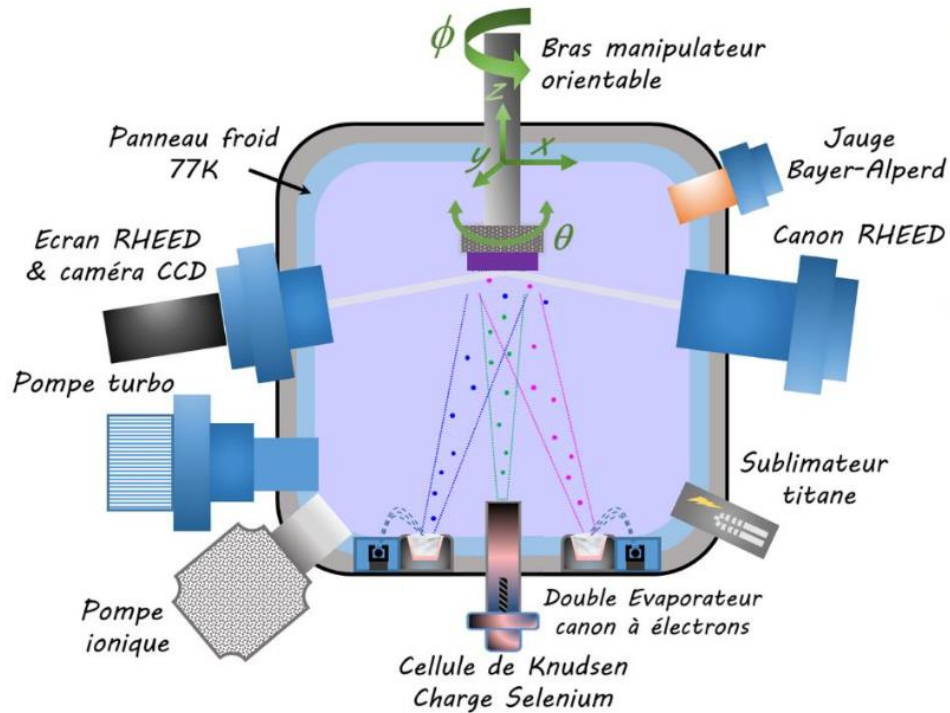


Figure 1.13: Ensemble constituant le bâti d'EJM ; Pompage, Mesure de pression, Evaporation des matériaux, Contrôle in-situ par diffraction d'électrons. Adaptée de [95]

Avec les progrès techniques, d'autres techniques de caractérisation in situ sont maintenant utilisées dans un bâti MBE notamment la diffraction électronique à faible énergie ou LEED (Low Energy Electron Diffraction) et la photoémission à rayons X.

Plusieurs travaux [50,96,97] ont exploité ces techniques pour mettre au point des approches de synthèse contrôlables permettant d'élaborer avec précision la composition, la nature, le taux de dopage et la phase des TMD à déposer. Cette technique de croissance cristalline a permis de produire des couches minces de matériaux semi-conducteurs de haute qualité. En combinant des sources élémentaires de grande pureté, un environnement de croissance sous ultravide (UHV) et des températures de croissance bien choisies, des monocouches de WSe₂ [35,50,96] et de nombreux d'autres TMD ont été obtenus [98–102].

1.3 Méthodes principales de caractérisation

Selon l'investigation visée, plusieurs outils peuvent être utilisés pour caractériser le matériau ou la structure. En combinant ces techniques, on cherche à construire une image la plus complète possible sur les propriétés physiques du matériau étudié et mettre en évidence ses avantages. Dans cette partie, je me limite à une description brève des principes de fonctionnement des méthodes de caractérisation les plus utilisées pendant la thèse.

1.3.1 Spectroscopie micro-Photoluminescence

1.3.1.1 Description

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique expérimentale optique non-destructrice largement utilisée dans de nombreux domaines (biochimie, biologie moléculaire) pour caractériser certaines molécules et étudier leur environnement. Dans le cadre de la physique des semi-conducteurs, la spectroscopie PL trouve son intérêt pour caractériser les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs comme la nature et la valeur de la bande interdite. La PL n'est pas observée pour les métaux, car ceux-ci ont un continuum d'états électroniques autour du niveau de Fermi, et aucune transition radiative n'est possible entre les états au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi.

1.3.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la photoluminescence consiste à exciter le matériau avec un faisceau incident monochromatique et à mesurer la réponse lumineuse du matériau à cette excitation. La photo-excitation fait passer les électrons d'un état d'équilibre à un état excité d'énergie supérieure. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes dans certains matériaux), l'électron va ressentir l'interaction coulombienne du trou qu'il a laissé dans le haut de la bande de valence et peut former avec lui une paire électron trou très fortement liée que l'on nomme exciton. On note que l'énergie de liaison de l'exciton est très forte dans les matériaux 2D. La photoluminescence est ainsi produite au moment de recombinaison lorsque l'exciton se désexcite avec émission d'un photon (l'excès d'énergie est souvent non radiatif). L'énergie du photon émis est une mesure directe de la différence d'énergie entre les orbitales ou les bandes impliquées. De cette façon, la bande interdite optique des semi-conducteurs peut être déterminée.

Pour mesurer une réponse optique, l'énergie initiale du photon incident doit être supérieure à la bande interdite, de sorte que l'exciton puisse apparaître. Dans le cas d'une bande interdite directe et d'un monde idéal (absence des vibrations thermiques, défauts ou interactions dans le cristal), la réponse donne un spectre avec un simple pic à l'énergie de la bande interdite. La réalité est tout autre quand l'énergie de liaison des excitons est très forte, il faut tenir compte dans les 2D de particules excitoniques exotiques comme les trions, les biexcitons, les condensats d'excitons, etc [103]. Et aussi, dans le cas d'une bande interdite indirecte, le pic principal s'élargie et des épaulements peuvent se produire, des pics supplémentaires peuvent apparaître, impliquant des recombinaisons opérantes à d'autres énergies.

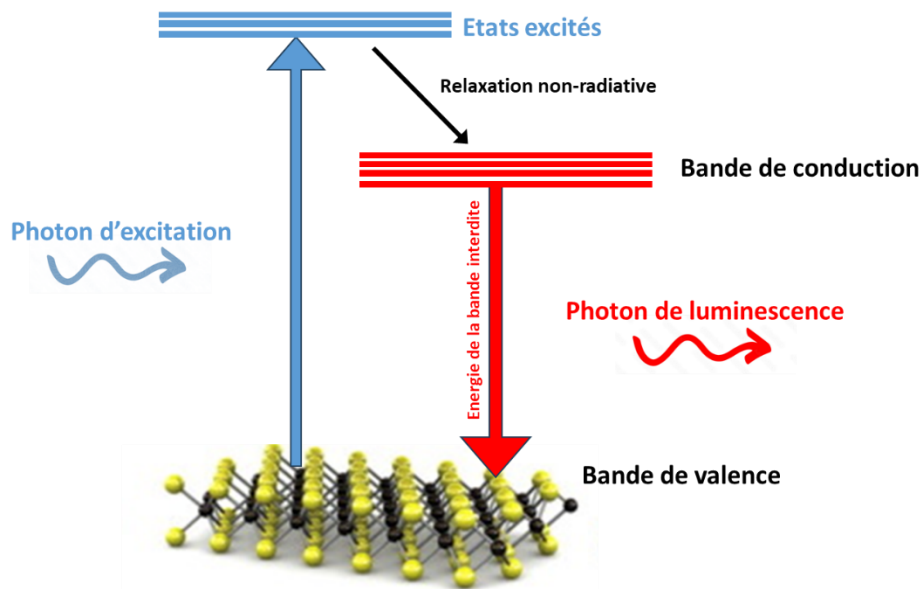


Figure 1.14: Illustration simplifiée du principe de la spectroscopie de photoluminescence

Il est à noter que la PL est sensible aux défauts. En effet, dans les semi-conducteurs, il est courant que les défauts ponctuels produisent des états dans la bande interdite, ce qui va générer des réponses PL à des énergies de photons inférieures à la bande interdite. Cela peut servir pour évaluer la pureté du matériau mais c'est souvent perçu comme une limitation, en particulier pour les mesures à température ambiante.

1.3.2 Spectroscopie micro-Raman

1.3.2.1 Description

La spectroscopie Raman est un outil puissant qui offre une caractérisation rapide et non-destructrice des propriétés vibrationnelles des matériaux. La méthode ne nécessite pas d'environnement sous vide ou basses températures, même si certaines conditions sont susceptibles d'augmenter la sensibilité Raman. Pour la famille des 2D, les spectres Raman sont souvent différents en termes de position, de largeur et d'intensité des pics pour chaque matériau. Cette variété de réponse est la cause du succès de la spectroscopie Raman dans l'étude de matériaux 2D vu qu'elle permet facilement de mettre en évidence l'existence d'un matériau et de quantifier certaines de ses propriétés. La spectroscopie Raman est la mesure du décalage en longueurs d'onde de la lumière diffusée (diffusion Raman) par rapport à la lumière incidente afin de produire un spectre avec une réponse en intensité en fonction de la fréquence. Les caractéristiques des pics du spectre telles que la position, largeur totale à mi-hauteur (FWHM pour "Full width at half maximum" en anglais) et l'intensité des pics Raman, sont sensibles aux plusieurs facteurs comme la température, le dopage, l'épaisseur [104] et aussi aux contraintes appliqués via des forces électrostatiques ou

mécaniques.

Dans le cas des structures vdW plus complexes, la spectroscopie Raman est souvent impliquée dans différentes configurations, car le nombre de couches est susceptible d'influencer les positions, les largeurs et les intensités des pics [105]. En plus, l'intensité est souvent sensible à l'anisotropie [106,107].

1.3.2.2 Principe de fonctionnement

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une source de lumière monochromatique (laser) pour exciter les molécules de l'échantillon et détecter le rayonnement diffusé qui portera des informations permettant de remonter à certaines propriétés du milieu sondé. La majorité de la lumière diffusée aura la même fréquence que la source d'excitation, c'est la diffusion élastique (ou de Rayleigh). Dans ce cas, seule la distorsion du nuage d'électrons intervient dans la diffusion et le photon est diffusé avec un très faible changement (voir pas de changement) de fréquence en raison de la faible masse des électrons (voir la Figure 1.15). Sur le spectre, la diffusion Rayleigh est un pic à l'énergie du laser mais est émis avec une dépendance angulaire dépendante de la longueur d'onde incidente. En revanche, si la vibration des atomes dans le cristal (représenté par le phonon de fréquence ω_0) est excitée pendant le processus de diffusion, l'énergie sera transférée du photon incident au photon émis avec absorption ou émission d'un phonon associé ce qui constitue les diffusions inélastiques Raman Stokes et anti-Stokes respectivement. De cette manière, l'énergie du photon diffusé sera différente d'une unité vibratoire (i.e. Phonon) de celle du photon incident et le traçage de l'intensité en fonction de la différence des énergies incidentes et diffusé ($\omega - \omega_0$) donne les fréquences des modes vibrationnels détectés. Autrement dit, le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents se traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence qui correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels du matériau analysé avec l'énergie incidente. Cela constitue, l'approche quantique (décrite par R. Loudon) qui considère que la diffusion Raman de la lumière comme un processus physique au cours duquel un système physique passe par deux états intermédiaires. Les étapes d'interaction sont les suivantes :

- Un photon incident est absorbé en créant une paire électron-trou.
- Un phonon est créé (Stokes) ou annihilé (anti-Stokes).
- Un photon est émis.

Il est à noter qu'à température ambiante, la diffusion Stokes est plus probable, car l'activation thermique entraîne une population importante de phonons. Le spectre Raman peut dépendre de la polarisation et de la longueur d'onde de la lumière excitante. Généralement, l'illumination est réalisée par une source laser Proche IR - Visible et UV.

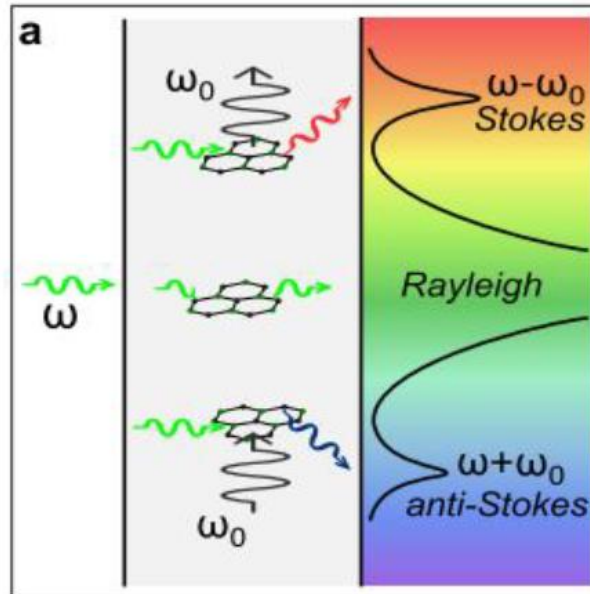


Figure 1.15: *Processus de diffusion Raman du photon incident qui se produit lorsque les photons subissent une variation énergétique dû à la relaxation de la molécule excitée pour atteindre un état vibratoire supérieur ou inférieur à son état d'origine. Tirée de [108]*

1.3.2.3 Effet Raman de résonance

Si l'énergie du photon n'est pas suffisamment élevée pour induire une véritable transition électronique, l'électron qui absorbe la lumière est excité vers un état instable appelé « état virtuel ». Il se couple ensuite avec les phonons, générant ainsi le processus de diffusion Raman. Toutefois, lorsque l'énergie d'excitation correspond exactement à l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur, par exemple), la probabilité de diffusion augmente de plusieurs ordres de grandeur, entraînant une augmentation significative des intensités des pics Raman. Ce phénomène est appelé « processus Raman de résonance ». La Figure 1.16 montre le diagramme d'énergie des différents processus de diffusion Raman.

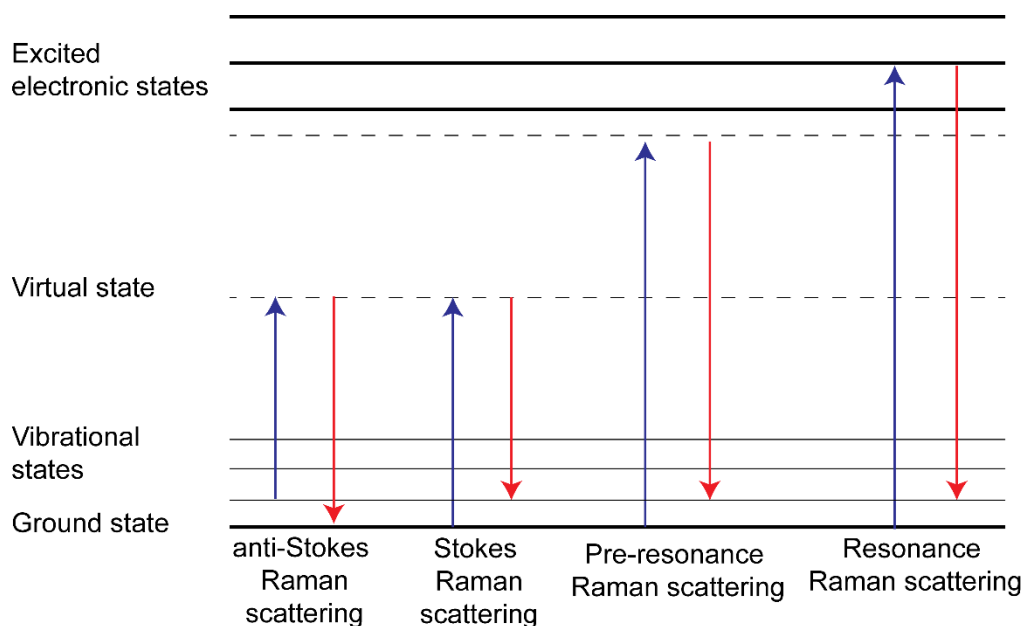


Figure 1.16: Diagramme d'énergie pour les différents processus de diffusion Raman. Tirée de [109]

1.3.2.4 Modes basses fréquences

L'acquisition des spectres Raman dans la gamme de basse fréquence (BF), fréquences inférieures à 100 cm^{-1} , est peu répandue dans la plupart des équipements commerciaux, car ces modes de phonon à basses fréquences sont difficiles à distinguer de la diffusion de Rayleigh [110]. L'approche traditionnelle pour effectuer des mesures Raman à très basse fréquence implique l'utilisation d'un triple spectromètre. Dans notre équipe au C2N, le montage Raman est équipé d'un filtre supplémentaire (de type filtre de Bragg, 3 en série) qui permet de collecter des données à basse fréquence et nous pouvons atteindre des fréquences aussi basses que 5 cm^{-1} .

L'importance de tels spectres Raman BF se manifeste dans le cas des structures empilées, car ils révèlent les bandes spectrales des modes de vibrations de respiration et de cisaillement entre les plans. Contrairement aux mono-feuillets, les structures empilées présentent non seulement des vibrations intra-couche, mais aussi des vibrations inter-couches, en raison de la faible force de rappel vdW [104,110,111]. Ces interactions sont assurées par les phonons de cisaillement ("Shearing" en anglais) et de respiration ("Breathing" en anglais) qui génèrent des modes vibrationnelles dans la gamme BF. Dans la référence [111], Ling et al. ont étudié les modes vibrationnelles inter-couches à basse fréquence dans le phosphore noir. La Figure 1.17 illustre la manière de vibration des modes de cisaillement et de respiration en BF et la différence avec les modes en haute fréquences (HF).

A l'aide de ces modélisations, on distingue facilement les types de vibrations intra-couches et inter-couches en HF et en BF respectivement.

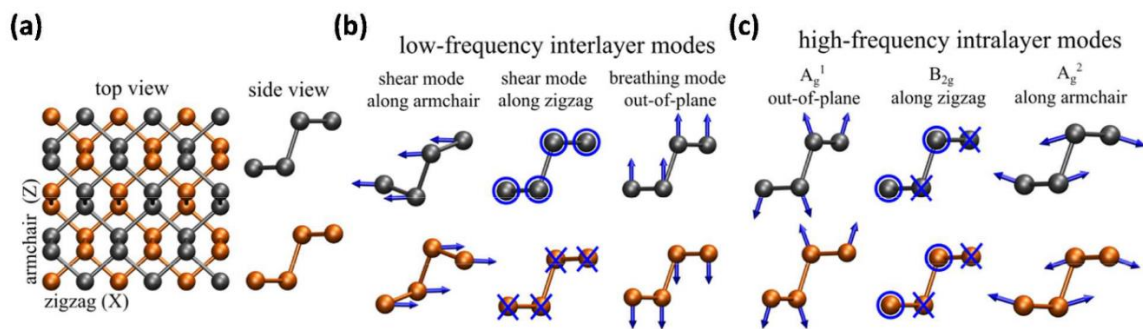


Figure 1.17: Vues de dessus et de côté du phosphore noir avec la modélisation des vibrations des modes inter-couches en BF (deux modes de cisaillement dans le plan et un mode de respiration hors plan) et les vibrations des modes HF intra-couche. Adaptée de [111]

L'étude des pics relatif à ces mode basses fréquences (positions, intensités et ratio des pics) peut fournir des éléments clés pour la compréhension de la configuration d'empilement ou pour l'estimation d'épaisseur [110,112,113]. Dans la référence [104], les auteurs ont montré que la fréquence des modes BF de graphène est liée au nombre de couches, ce qui permet une estimation directe de l'épaisseur.

1.3.3 Génération de seconde harmonique (SHG)

1.3.3.1 Description

La génération de seconde harmonique SHG (pour "Second-Harmonic Generation" en anglais) est une méthode d'optique non linéaire (ONL) parmi d'autres [114] qui peuvent être très utile pour une caractérisation des propriétés d'un matériau spécifique. Elle est parmi les techniques de caractérisation ONL les plus utilisées dans la recherche sur l'orientation de l'axe cristallin. La génération de seconde harmonique repose sur un processus d'optique non-linéaire se produisant exclusivement dans les cristaux non-centrosymétriques et conduisant à un doublage de fréquence du faisceau incident lorsqu'il traverse l'échantillon. Il s'agit du processus qui va transformer deux photons de fréquence ω en un photon de fréquence 2ω . Le faisceau incident à la fréquence ω est appelé le faisceau fondamental, celui à 2ω est appelé faisceau harmonique. La première observation de la deuxième harmonique a été réalisé par Franken et al. [115] en 1961. Lors de cette expérience, un rayonnement à 3472 Å a été produit suite à la projection d'un faisceau intense de lumière à 6943 Å à travers un cristal soigneusement choisi (le quartz), car seules les structures non centrosymétriques sont capables d'émettre de la lumière SHG. Cette expérience a marqué la naissance de l'optique non linéaire.

La SHG est parfois utilisée pour détecter le nombre de couches dans les matériaux 2D. Cependant, il est important de prendre des précautions pour chaque type de matériau, car l'évolution de l'intensité de la SHG en fonction du nombre de couches n'est pas toujours linéaire. Pour certains TMDs comme le WSe₂, WS₂ [116] (Figure 1.18 a) ou MoS₂ [117] (Figure 1.18 b), l'intensité de la SHG diminue avec l'augmentation du nombre de couches. Cela s'explique par le fait que les échantillons plus épais réabsorbent davantage de photons SHG lorsque l'énergie du photon est supérieure à la bande interdite. Toutefois, la relation entre l'intensité de la SHG et le nombre de couches n'est pas linéaire et les épaisseurs à nombre de couches pair (où le signal SHG est généralement absent) sont intraitables. Pour d'autres matériaux tels que le ReS₂ [118] (Figure 1.18 c) ou le InSe [119] (Figure 1.18 d), l'intensité de la SHG augmente avec le nombre de couches. Enfin, le coefficient non linéaire change lorsque l'épaisseur du matériau dépasse un certain seuil, comme c'est le cas pour le MoTe₂ [120] (Figure 1.18 e), où l'intensité de la SHG augmente avec le nombre de couches jusqu'à une épaisseur de cinq couches, puis diminue.

Cela montre qu'il n'est pas évident de compter sur la SHG pour conclure sur les épaisseurs.

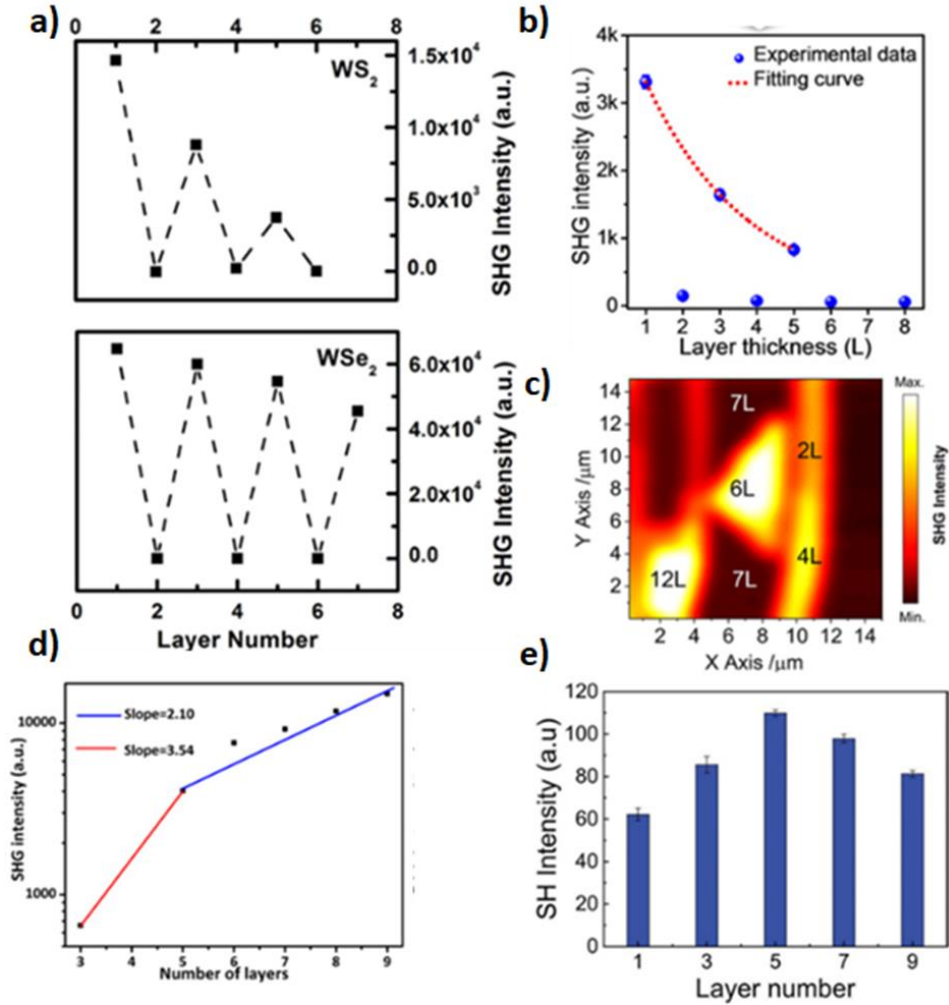


Figure 1.18: Exemples d'évolution de l'intensité SHG avec l'épaisseur des matériaux. a,b) diminution de l'intensité SHG avec l'épaisseur pour le WSe₂, WS₂ et MoS₂. Tirée de [116,117]. c,d) augmentation de l'intensité SHG avec l'épaisseur pour ReS₂ et InSe. Tirée de [118,119]. e) évolution de l'intensité SHG avec l'épaisseur du MoTe₂. Tirée de [120]

Plus intéressant encore, la SHG est utilisée pour sonder l'orientation cristallographique et comprendre la symétrie des matériaux 2D. En effet, l'intensité du signal SHG est sensible à l'orientation des axes du cristal par rapport à la polarisation de la lumière entrante. En faisant pivoter la polarisation de la lumière entrante, il demeure possible de déterminer l'orientation cristallographique de l'échantillon. Cela n'est possible que dans un milieu non centrosymétrique avec une susceptibilité du deuxième ordre non nulle. Au contraire, dans le cas d'un matériau centrosymétrique qui présente un point d'inversion avec une susceptibilité électrique nulle, la création d'une polarisation n'est pas permise et la réponse s'annule en raison de la symétrie d'inversion. Cela va donner un signal SHG nul et uniforme quel que soit l'angle. Il est à noter qu'en augmentant l'énergie d'excitation, il est possible d'avoir une réponse SHG faible mais dans ce cas, elle est issue de la surface à cause des défauts. En effet, la SHG est une technique sensible à la surface, ce qui la rend convenable pour être

utilise pour évaluer la qualité de la surface ou des bords des matériaux 2D. La détection du signal SHG sur les bords ou la surface d'un système centrosymétrique donne une idée sur les effets de bord, les défauts et les reconstructions de surface.

1.3.3.2 Principe de fonctionnement

La microscopie SHG repose totalement sur la génération des secondes harmoniques dans un milieu optique non linéaire. Lorsque l'onde ou le photon incident a la même fréquence, deux photons de fréquence ω interagissent dans le milieu et sont convertis en photons de fréquence $\omega_{\text{SHG}} = 2\omega$, ce qui entraîne la génération des deuxièmes harmoniques. Comme le schématise la Figure 1.19, la conversion en fréquence doublée n'est jamais totale et elle est définie par un taux de conversion variable, qui dépend essentiellement du matériau et de la puissance du laser excitant [121–123].

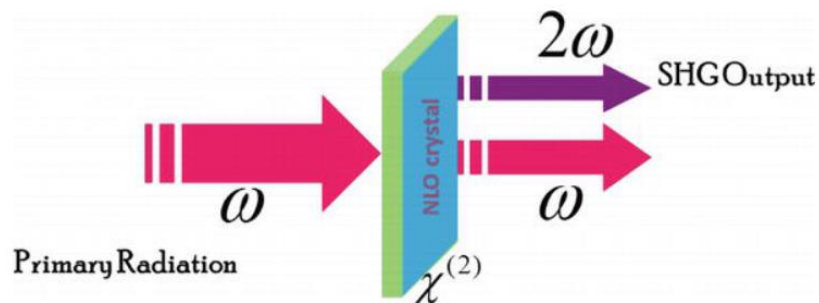


Figure 1.19: Process de la génération des secondes harmoniques. Tirée de [124]

Expérimentalement, l'échantillon subit une radiation pulsée à une fréquences 2ω et l'analyseur fait une détection dans la gamme 2ω . Le dispositif expérimental générique est présenté dans la Figure 1.20. Dans notre cas, l'incidence est normale, la lumière excitante est un laser infrarouge (une excitation pulsée à 1040 nm) et la détection est faite pour 520 nm.

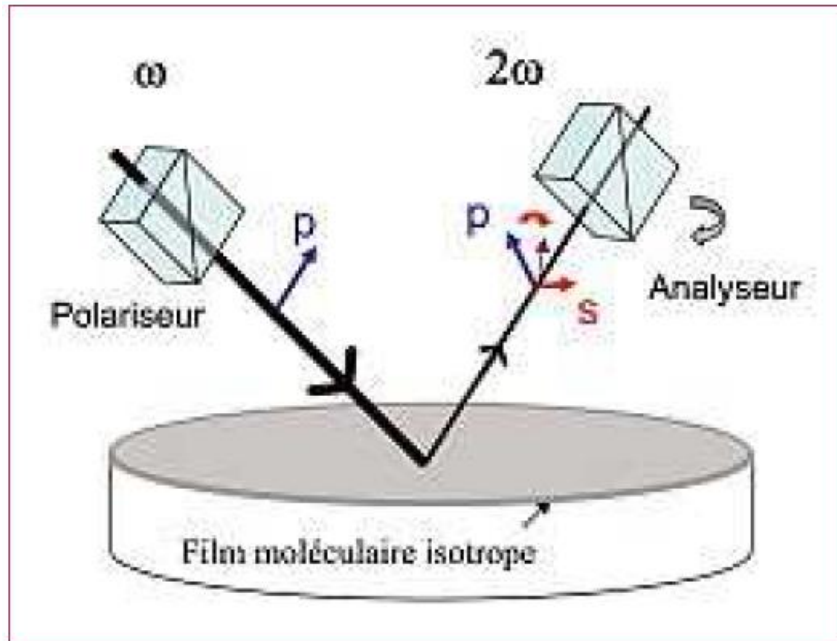


Figure 1.20: Schéma générique du dispositif expérimental. Tirée de [125]

1.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

1.3.4.1 Description

La microscopie à force atomique (AFM pour "Atomic Force Microscopy" en anglais) est un type particulier de microscopie à sonde locale. Elle a été conçue en 1986 à l'IBM Research en collaboration avec l'université de Stanford [126]. Sa rapidité, sa simplicité d'utilisation et son coût relativement faible par rapport aux autres outils de caractérisation de surface, lui ont valu un franc succès dans plusieurs spécialités. L'AFM est largement utilisé pour étudier une grande variété de matériaux (biologiques, inorganiques, etc.) à l'état solide et liquide [127,128].

Appliquée au cas des matériaux 2D, l'AFM est principalement utilisée pour mesurer l'épaisseur et la rugosité des surfaces, afin de fournir une analyse détaillée de la morphologie. En outre, cette technique peut être utilisée pour donner une idée de l'homogénéité et de la propreté de la surface. Les équipements usuels permettent de balayer des grandes surfaces (jusqu'à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ généralement) avec une bonne résolution topographique. La résolution est de 250 et 70 pm pour les deux modèles utilisées "Dimension 3100 Bruker" (Veeco Instruments) et "NX10" (ParkSystems) respectivement. Bien évidemment la résolution latérale est beaucoup plus faible et ne permet pas de visualiser les atomes. Grâce à la haute résolution dans la direction verticale, les plis, la contamination de surface, tels que les résidus de PMMA ou les nanoparticules peuvent être vus, ce qui peut être très utile pour valider un processus de transfert par exemple.

La méthode d'AFM a évolué au fil de temps et les équipements récents proposent une grande variété de technique en plus de la topographie. En effet, en adaptant l'interaction de la sonde avec la matière, d'autres informations peuvent être extraites au-delà de l'amplitude, telle que microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) ou la microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) que j'ai pu utiliser durant mes travaux de thèse.

1.3.4.2 Principe de fonctionnement en mode topographie

Ce type de microscope à sonde locale balaye la surface de l'échantillon point par point en sondant le mouvement/vibration d'une pointe très fine qui interagit avec l'échantillon. A travers ce balayage, la détection des modifications de la position de la sonde permet une reconstruction de la surface en 3D. Cette reconstruction de l'échantillon donne en premier lieu une information directe sur la topographie et la rugosité de la surface. Des analyses supplémentaires sur ce type de données peuvent offrir d'autres informations, telle que la dureté de la surface.

L'état de la sonde affecte la qualité de la mesure. Généralement, - pour les mesures en topographie - une sonde en silicium¹ extrêmement fine en forme de pointe de quelques nanomètres de diamètre. Cette dernière est montée sur un bras mécanique très sensible (l'extrémité d'un micro-levier), qui peut détecter les interactions entre la sonde et la surface de l'échantillon en se basant sur la mesure des forces vdW attractives ou répulsives entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon par la déflexion du levier. Il existe plusieurs modes de fonctionnement lors de balayage. On utilise souvent le mode contact intermittent ("tapping mode" en anglais)² où la pointe s'est fait vibrer proche de sa fréquence de résonance avec une amplitude de consigne définie par l'utilisateur et qui se reste inchangée par le microscope. La Figure 1.21 montre un schéma simplifié de fonctionnement lors du balayage. En effet, la topographie et les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon changent avec le déplacement de la pointe. Cela modifie en conséquence la valeur de l'amplitude de consigne par l'ajout d'un signal d'erreur afin d'adapter la position de la pointe au fur et à mesure. En effet, le système en boucle de rétroaction ("feedback loop" en anglais) intégré assure la modulation ce de signal de manière à garder une amplitude constante, en modifiant la hauteur du levier.

¹ Selon la nature de la mesure et le mode (avec ou sans contact) la matière de la sonde est adapté. Par exemple les pointes en diamant sont exploités comme une alternative plus dure des pointes en silicium.

² Il est à noter que tel mode préserve plus longtemps la pointe vu qu'elle ne touche que périodiquement la surface de l'échantillon.

Toutes les modifications de la position de la pointe lors de balayage sont enregistrées via une méthode optique, grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur le levier, dirigé vers un cadrant de photodiodes. Ainsi tous les mouvements du faisceau liés à la déflexion du levier sont traduits en distance et permettent la construction de la carte topographique.

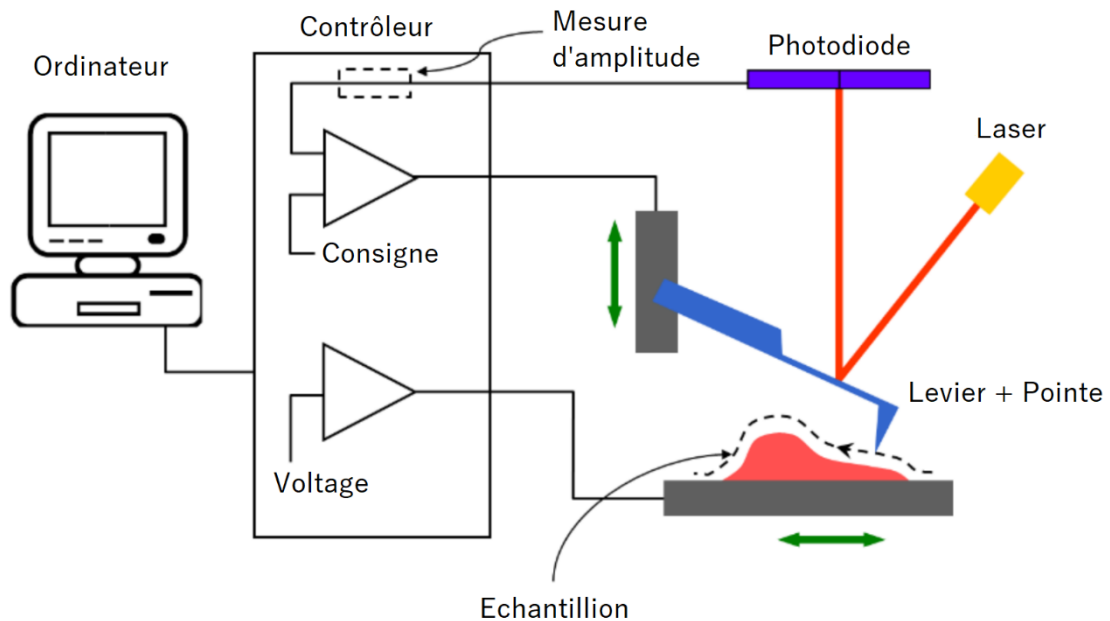


Figure 1.21 : Illustration du fonctionnement des principaux éléments d'un microscope à force atomique. Adaptée de [129]

L'AFM permet d'étudier la morphologie des films déposés (taille, forme, et rugosité) mais l'observation d'objets de taille nanométrique latérale n'est en aucun cas possible par cette méthode. Pour nous renseigner sur la qualité cristalline des échantillons obtenus par un épitaxie, d'autres techniques sont mises en œuvre, telle que la microscopie électronique en transmission (TEM), dans laquelle l'échantillon est éclairé par un faisceau d'électrons focalisé par des lentilles électromagnétiques dans un vide secondaire d'environ 10^{-7} mbar. Ce faisceau incident traverse l'échantillon pour former une image qui constitue la projection de cet objet. La microscopie TEM peut donner accès à des informations précieuses sur l'arrangement des atomes dans et à la surface des solides cristallisés.

1.3.5 Techniques de Spectroscopie de photoémission (ARPES/XPS)

1.3.5.1 Description

La spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) est sans doute la méthode la plus puissante pour sonder directement la structure électronique des solides. Cette technique expérimentale basée sur l'effet photoélectrique est la seule permettant de sonder directement la dispersion énergie-impulsion d'un cristal. Au

cours de la dernière décennie, divers progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment le développement de l'ARPES à rayons X mous, de l'ARPES résolue en temps [130], de l'ARPES résolue en spin et de l'ARPES résolue dans l'espace. Aussi des progrès considérables de la résolution en énergie et au niveaux instrumentaux (rapidité) ont été implémentés. Dans cette thèse, la méthode standard d'ARPES est principalement utilisée pour sonder les différents matériaux étudiés.

L'étude de la structure de bande des matériaux 2D ou hétérostructures vdW peut mettre en évidence les propriétés électroniques fondamentales, en particulier l'écart en énergie due à la l'interaction spin-orbite au maximum de la bande de valence (point K) qui peut être modulée en fonction de l'épaisseur ou de stress appliqué.

La structure de bande telle que mesurée en ARPES présente l'intensité (ou poids spectral) des photoélectrons détectés en fonction de son énergie de liaison (EL) et son vecteur d'onde (k_y ou k_x), à relier au réseau réciproque du matériau et en particulier à sa zone de Brillouin.

1.3.5.2 Principe de fonctionnement

L'ARPES est basée sur l'effet photoélectrique, qui a été découvert pour la première fois par Hertz en 1887 [131] et dont le mécanisme microscopique a été expliqué plus tard par Einstein en 1905 [132], lorsqu'il a introduit le concept d'un quantum de lumière (le photon). Lors d'une mesure ARPES typique, un échantillon est placé sous ultraviolette à côté d'un analyseur d'électrons et est soumis à une lumière incidente (Figure 1.22). À la suite de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevée (supérieure à la fonction de travail du matériau), des électrons peuvent être excités et s'échappent dans le vide. En analysant ces électrons émis (appelés photoélectrons) par un spectromètre en fonction de leur énergie cinétique et de leur angle d'émission, on peut déterminer la dispersion des bandes d'électrons dans le solide.

L'acquisition est réalisée en déplaçant une fente de sélection sur une plage d'angle d'émission défini. Les photoélectrons émis dans cette gamme d'angle par rapport à la normale seront collectés dans le champ de détection définie par la largeur fixe de la fente. Sur la ligne Cassiopée au synchrotron SOLEIL, la fenêtre couvre une gamme entre plus et moins 15° par rapport à la normale. Selon l'implémentation locale de l'ARPES, certains éléments peuvent varier mais le principe d'acquisition reste le même.

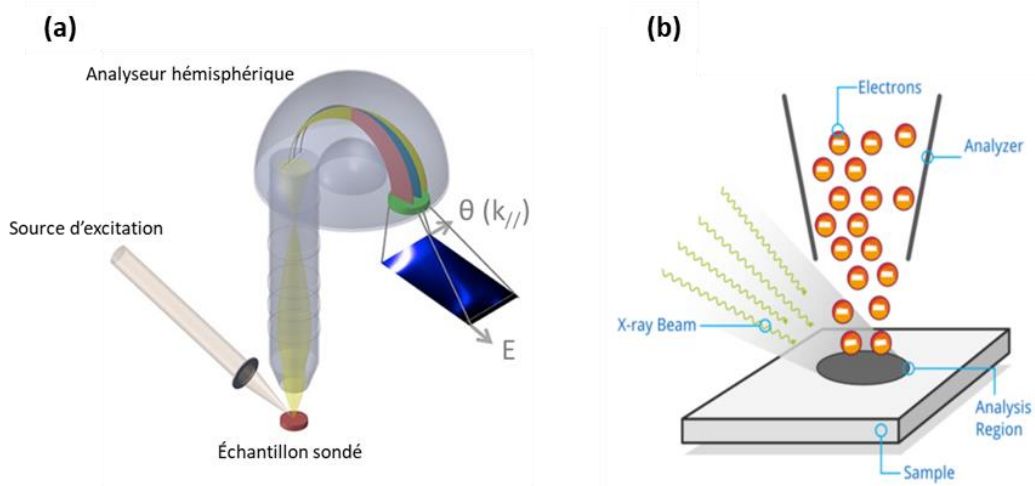


Figure 1.22: a) Géométrie simplifiée du mécanisme de fonctionnement de l'analyseur lors de la détection après le bombardement via la source excitante. b) Schéma simplifié d'arrachement des électrons. Les photoélectrons sont collectés dans les limites de l'ouverture de la fente. Adaptée de [133]

L'énergie et la quantité de mouvement des électrons à l'intérieur de l'échantillon sont directement liées à celles des photoélectrons par la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement parallèlement à la surface de l'échantillon (Figure 1.23). La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du photon incident impose le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_C - E_L + \phi \quad (1-5)$$

Avec :

- $h\nu$: énergie du photon incident (h étant la constante de Planck et ν est la fréquence du photon incident)
- E_C : énergie cinétique du photoélectron
- E_L : énergie de liaison du niveau de cœur considéré
- ϕ : travail de sortie de l'échantillon

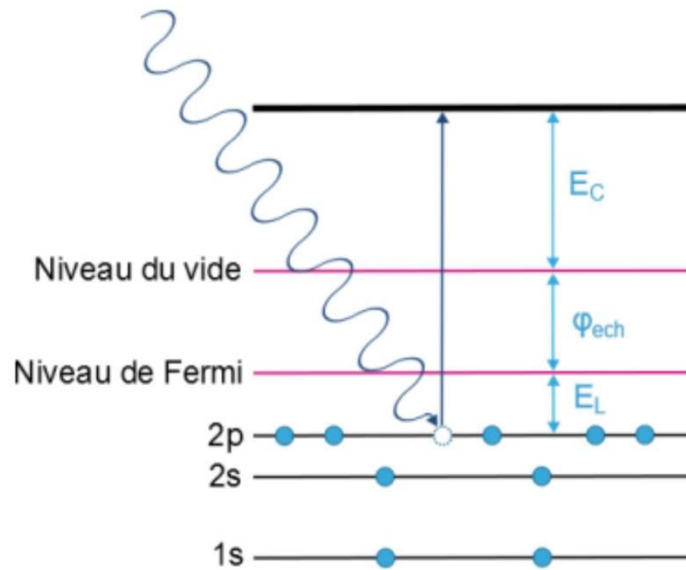


Figure 1.23 : La conservation de l'énergie totale (bilan énergétique) est assurée par l'équation photoélectrique d'Einstein

La valeur de travail de sortie constitue l'énergie nécessaire pour déplacer un électron d'un solide vers un point dans le vide immédiatement à l'extérieur de la surface solide. Les valeurs de cette grandeur sont généralement connues et tabulées. Pour les matériaux semi-conducteurs, elles se situent souvent dans la plage de 2 à 5 eV.

Le vecteur de nombre d'onde k se décompose en une composante parallèle et une composante perpendiculaire.

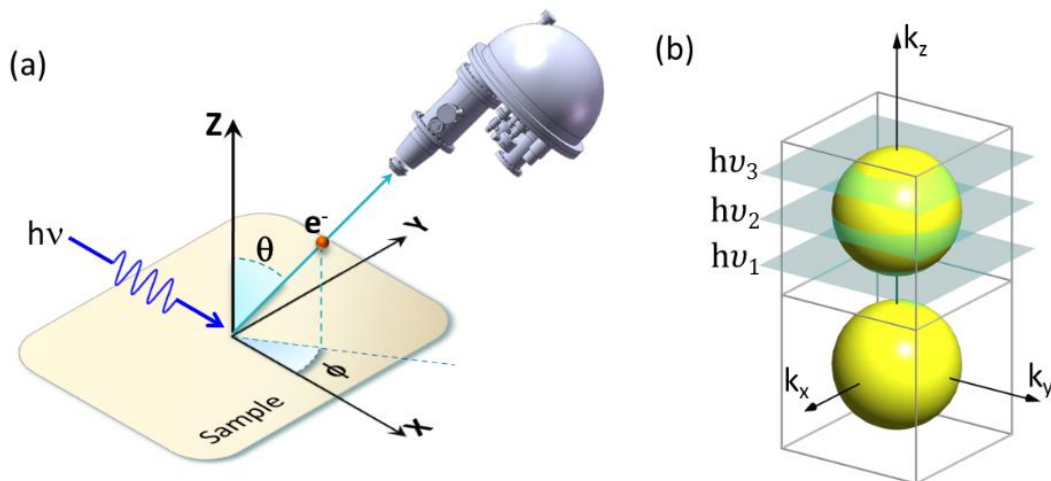


Figure 1.24: Illustration des mesures ARPES et la dépendance en angle et en énergie de photons incidents. (a) Schéma montrant le principe d'une mesure ARPES avec les paramètres géométriques permettant les conversions. (b) Schéma montrant la dépendance du plan sondé en fonction de l'énergie des photons. Adaptée de [134]

La détection au niveau de la fente du détecteur se fait sur l'angle par rapport à la normale à l'échantillon. Par la suite, sous les angles d'émission θ et ϕ définis dans la Figure 1.24, on aura :

$$\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp} = \vec{k}_x + \vec{k}_y + \vec{k}_z \quad (1-6)$$

avec :

$$k_x = k_{\parallel} \cos\phi \quad ; \quad k_y = k_{\parallel} \sin\phi \quad (1-7)$$

En prenant en compte l'expression de l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1-8)$$

Le nombre d'onde est relié au paramètre géométrique du montage expérimental :

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_c} \sin\theta \quad ; \quad k_z = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_c (\cos^2\theta + V_0)} \quad (1-9)$$

Il est à noter que contrairement aux composantes dans le plan, k_x et k_y , l'expression de k_z change dans le cristal par rapport au vide. En effet, au niveau de cristal, il y a une barrière de potentiel à la surface qui retarde le photoélectron appelé le potentiel interne V_0 .

Grâce à l'équation 1.9, il est possible de convertir les angles de détection de la fente en nombre d'onde parallèle k_{\parallel} ce qui permet finalement d'aboutir à la dispersion de la densité spectral en fonction de l'énergie cinétique. Cette conversion permet de se débarrasser des paramètres géométriques relatif à l'analyseur et de remonter aux valeurs d'impulsion en fonction des distances de l'espace réciproque k .

Comme la largeur de la fente est fixe, le seul moyen pour élargir le champ de dispersion est d'augmenter l'énergie cinétique en augmentant l'énergie d'excitation. Néanmoins, l'élargissement de la fenêtre de dispersion diminuera la résolution des bandes. La modulation de l'énergie d'excitation permet aussi de contrôler la pénétration ce qui permet de sonder les structures électroniques à différents k_z dans la zone de Brillouin. Plusieurs travaux [72,107,135–137] ont reporté des mesures ARPES en dépendance avec l'énergie des photons utilisés. Dans la réf [137] par exemple, Henck et al. ont sondé la structure du séléniure d'indium (InSe) avec différentes énergies d'excitation et aboutissent à la périodicité suivant l'axe ΓA de la ZB. En regardant le contour isoénergétique dans la Figure 1.25 c), on peut corrélérer la variation de l'énergie excitante avec le déplacement en réseau réciproque suivant la direction k_z . En considérant la période entre deux points Γ séparés par une $\Delta k_z = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, la variation d'énergie correspondante est de $14 \pm 1 \text{ eV}$.

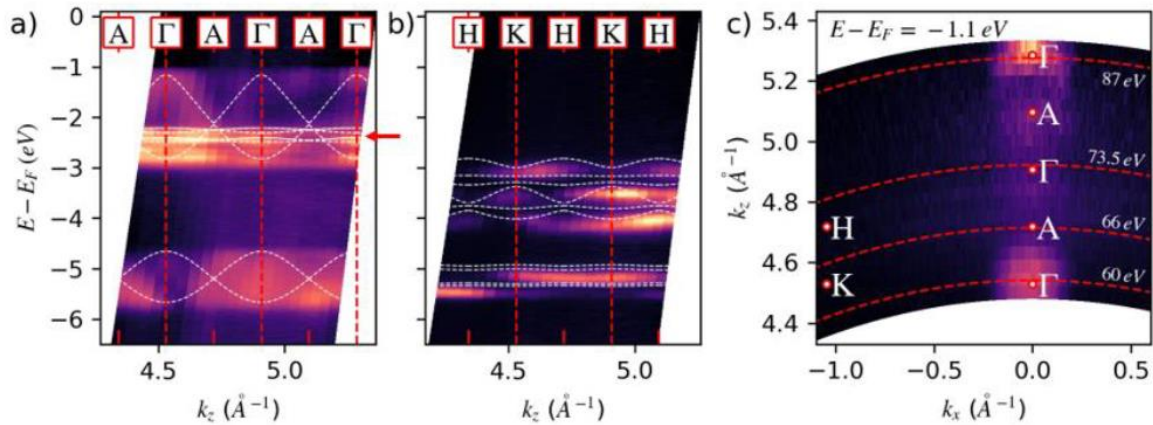


Figure 1.25: Balayage de l'énergie des photons sur 30 eV : a et b) dispersion des bandes le long de directions de hautes symétries ΓA et ΓH avec les oscillations qui modélisent la périodicité de la densité spectrale. c) contour isoénergétique dans le plan ΓAK . Adaptée de [137]

1.3.5.3 Source de lumière

Les gammes d'énergies varient de quelques eV à plusieurs centaines de eV. La source de lumière doit être hautement monochromatique afin de minimiser sa dispersion en énergie qui affecte directement la résolution énergétique des spectres finaux. Sur le plan pratique, un choix approprié de la source de lumière est fondamental pour aboutir à des résultats exploitables. En effet, l'intensité et le rayon de faisceau sont des paramètres primitifs à connaître avant de se lancer dans une étude expérimentale. Dans la plupart des cas étudiés ici, des rayons X mous autour de 100 eV sont utilisés (voir la Figure 1.26).

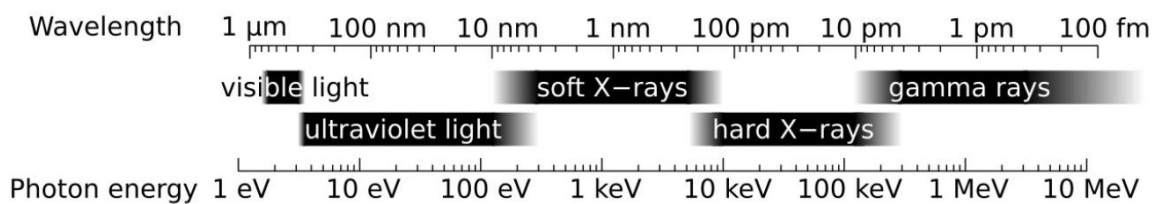


Figure 1.26: Spectre électromagnétique qui représente les différentes gammes des rayons X en fonction de leur longueur d'onde et de leur énergie. Tirée de [138]

Dans le phénomène de la photoémission, les électrons interagissent avec les photons incidents, puis sont transportés vers la surface du matériau pour s'en extraire. Pendant son cheminement, l'électron subit différentes diffusions inélastiques en interagissant avec les autres électrons du matériau. La distance moyenne qu'un électron est censé parcourir entre deux événements de diffusion est définie comme le libre parcours moyen inélastique ("IMFP" pour "inelastic mean free path" en anglais). Il a été montré que cette distance dépend essentiellement de l'énergie d'excitation

même si elle peut être légèrement influencée par le type du matériau et sa structure cristalline. Ce fait permet d'établir la courbe universelle de l'IMFP comme le montre la Figure 1.27.b. Cette grandeur donne la longueur de pénétration dans le matériau et sa corrélation avec l'énergie de la lumière excitante et permet de choisir au préalable l'énergie du photon selon la sensibilité et la pénétration souhaitée.

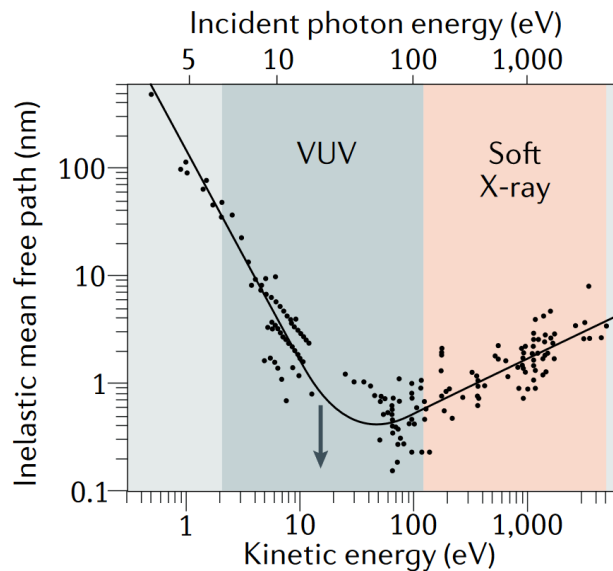


Figure 1.27 : Courbe universelle de l'évolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique. Tiré de [139]

Les mesures présentées dans cette thèse ont été acquises essentiellement sur les lignes Cassiopée, Antares et Tempo au synchrotron SOLEIL. Au sein du Synchrotron l'accélérateur des électrons permet de générer un rayonnement X à des énergies variées qui sera réparti sur les différentes branches.

1.3.5.4 Analyse et exploitation des données ARPES

Le traitement des données brutes issues de l'équipement d'ARPES est une étape essentielle qui doit être faite avec beaucoup de minutie et de considération afin de ne pas perdre le sens physique des données générées. Au cours du traitement, des opérations mathématiques variées sont appliquées sur les matrices de valeurs brutes que constituent les scans 2D ou 3D. Ces opérations vont changer les poids spectraux dans le but d'améliorer le rendu et mettre mieux en évidence une information physique. Les données présentées dans cette thèse sont obtenues suites à différentes expériences de photoémission sur le synchrotron SOLEIL obtenues sur les lignes Cassiopée, Antares et Tempo. La forme numérique de stockage des données peut être différente d'une ligne à l'autre mais généralement, les données produites sont des tableurs 2D/3D contenant les axes θ et ψ et l'énergie cinétique. Un travail d'analyse des données avec des outils informatiques dédiés est nécessaire.

La calibration d'énergie

La calibration en énergie consiste à la conversion de l'échelle en énergie des spectres bruts envers les énergies de liaison ce qui est plus utile lors de l'interprétation des données. Théoriquement, il suffit de soustraire l'énergie de Fermi. Cependant, cette dernière doit être déterminé expérimentalement dans des conditions équivalentes aux mesures ARPES. Une des manières les plus simples est de sonder un métal dont la densité spectrale se coupe exactement au niveau de Fermi. Sur l'analyseur de la ligne Cassiopée par exemple, un morceau d'or polycristallin fixé à une position connue sert à cette mesure routinière (voir la Figure 1.28).

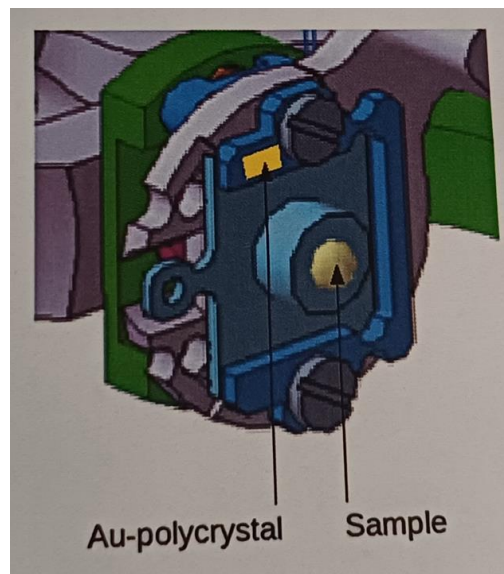


Figure 1.28: Un schéma qui montre la référence d'or fixé à une position défini dans la plateforme qui contient la porte échantillon. Tirée du guide d'utilisation sur la ligne Cassiopée

Afin d'identifier le niveau de Fermi avec une bonne précision, le profil d'intensité est simulé avec une distribution de Fermi-Dirac de la forme $\frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}$. La Figure 1.29 présente un exemple d'identification de l'énergie de Fermi pour une excitation de 80 eV et une température de 60 K.

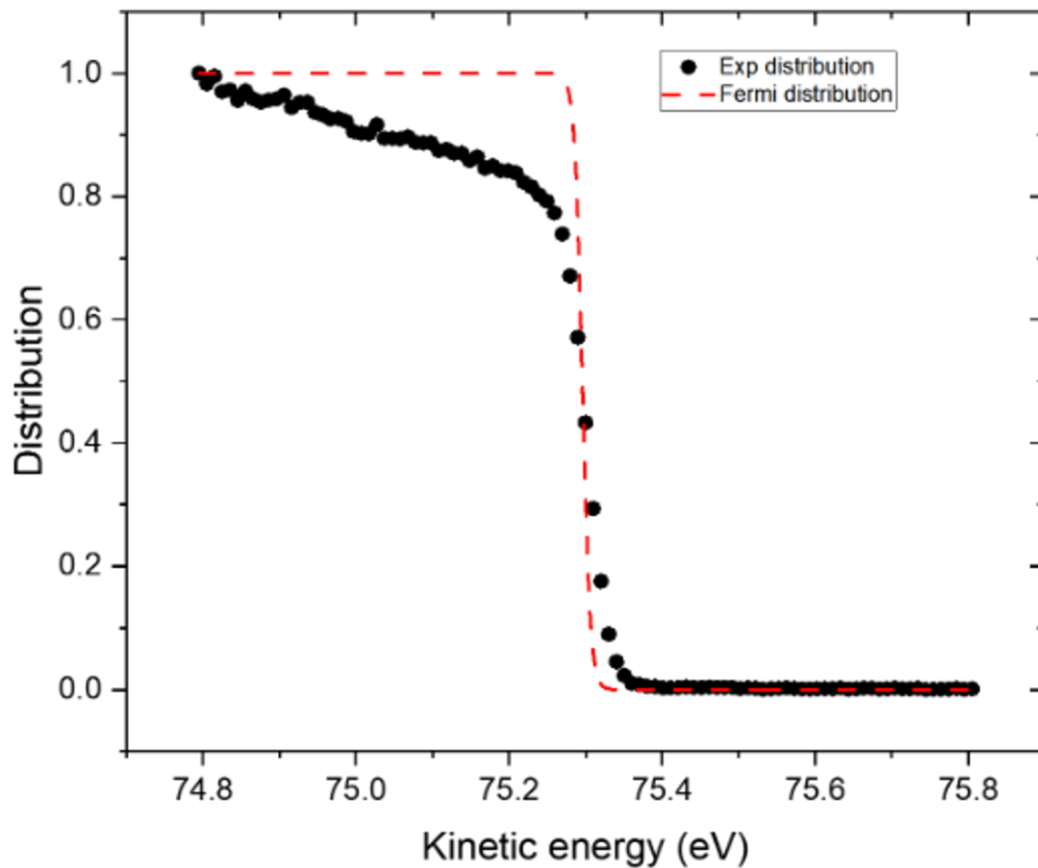


Figure 1.29: : Exemple d'identification de la valeur de l'énergie de Fermi à partir d'un profil d'intensité à l'aide d'une distribution de Fermi-Dirac

Dérivation seconde et normalisation

Le traitement des images peut prendre plusieurs formes. Le plus souvent on met en œuvre une application matricielle de filtres de convolution sous un opérateur choisi (Laplacien, Sobel, etc) ou une normalisation par rapport à une valeur donnée. On désigne par la dérivation seconde (DIF2) une transformation mathématique qui indique la variation de la pente. En faisant subir à la matrice des valeurs brutes une dérivation seconde, les différences d'intensité entre les bandes expérimentales et le bruit de fond seront amplifiées ce qui offre une meilleure visibilité des bandes ARPES (voir la Figure 4d dans [65]). On désigne par la normalisation, la normalisation de la matrice de scan par rapport à une certaine valeur (généralement par rapport à la valeur maximale de la matrice). Malgré le fait que ces opérations faussent la distribution originale du poids spectral, elles permettent de mieux mettre en évidence certaines bandes avec une intensité relativement faible (voir la Figure 4b dans [136]). Les amplitudes d'intensité extraites à l'issue de ces traitements ne sont plus quantitatives mais elles peuvent donner une idée qualitative sur la distribution du poids spectral entre bandes ou sur les distances entre plusieurs bandes.

1.3.5.5 *La spectroscopie de photoémission induits par rayons X (XPS)*

La spectroscopie de photoémission induits par rayons X (ou "X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)" en anglais), anciennement nommée ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) est une technique de caractérisation de surface non-destructrice qui repose sur l'utilisation du même effet physique. Dès son implémentation en 1960 par Kai Siegbahn (Nobel 1981), elle est utilisée sur tous les solides (systèmes organiques et inorganiques) afin de quantifier les éléments de la sous-surface du matériau jusqu'à des profondeurs dépendantes de l'énergie incidente ou de l'inclinaison du l'échantillon. Avec des méthodes d'inclinaison il est possible aussi d'estimer l'épaisseur des couches nanométriques en surface.

En XPS, la mesure se focalise sur les niveaux de cœurs des atomes. Ainsi les mesures XPS ne demandent pas une haute résolution comme l'ARPES. Pour cette raison, l'XPS est plus simple à implémenter et existe dans les laboratoires équipés d'une source de rayons X. Le spectre XPS est une donnée unidimensionnelle. On peut donc obtenir les signaux XPS à partir des mesure ARPES en les intégrant pour obtenir un profil d'intensité (EDC). Après la calibration de l'axe des énergies pour faire apparaître les énergies de liaison, le spectre XPS typique obtenu sera un tracé du nombre d'électrons détectés à des énergies de liaison spécifiques. L'aire de chaque pic est directement liée à la quantité d'éléments sur la zone irradiée.

2 Identification et propriétés des différents types d'empilements du bicouche WSe₂

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et optiques d'échantillons de 2 ML WSe₂ obtenus par croissance CVD sont étudiées. Une comparaison détaillée des spectres expérimentaux et théoriques de spectroscopie Raman nous permet d'identifier les différents types d'empilements de bicouche WSe₂. En particulier, nous distinguons les signatures des deux phases les plus étudiées dans la littérature 2H (AA') et 3R (AB) par la spectroscopie Raman et SHG, et nous identifions aussi une autre phase moins stable AB' de 2ML WSe₂. Enfin, une étude combinant les spectroscopies optiques et AFM d'une hétérostructure latérale de type 3R/AB' de 3ML de WSe₂ a été présentée.

2.1 Motivations

Le diséléniure de tungstène est un matériau de type TMD qui a suscité un grand intérêt ces dernières années en raison de ses propriétés optiques, électroniques, de spin et de transport [140–142]. Ce semiconducteur à bande interdite d'environ 1.6 eV de nature indirect (pour les épaisseurs supérieures à 1ML) est un candidat prometteur pour des applications électroniques des matériaux 2D. Le WSe₂ présente également un fort couplage spin-orbite qui pourrait trouver des applications en spintronique [53]. Les transistors à WSe₂ peuvent avoir des bonnes performances avec des rapports I_{ON}/I_{OFF} importants, des pentes courant-tension sous le seuil faibles et une grande mobilité des porteurs [58,143]. Liu et al. ont montré la possibilité d'introduire une transition de semi-conducteur vers semi-métal sur le WSe₂ sous haute pression (~35 GPa) [60]. Avec des valeurs de bande interdite comprises entre 1.2 et 2 eV, le WSe₂ et les TMDs de structure similaire (MoS₂, WS₂, etc...) sont intensivement explorés pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Des cellules solaires à base de quelque mono-feuillets de WSe₂ ont montré des rendements de conversion d'énergie de 5%³ stable dans le temps [144,145].

Au-delà de la monocouche, on s'intéresse dans ce chapitre à l'étude optique des bicouches de WSe₂. Plusieurs configurations de la structure en bicouche existent, ce qui ouvre des possibilités vis-à-vis des propriétés optiques et électroniques associées. Dans la littérature récente, Li et al [146] ont étudié théoriquement les propriétés électroniques de la phase 3R de WSe₂. Dans un autre travail [147], Barman et ces collaborateurs ont montré l'effet des interactions intercouches sur l'évolution des transitions d'exciton dans des structures bicouches de WSe₂ empilées selon

³ Les rendements standard sont de l'ordre de 8 % et 15 % pour des cellules au silicium amorphe et polycristallin consécutivement.

différentes configurations.

Dans la référence [148], Paradisanos et al. ont comparé les réponses optiques de feuillet de MoS₂ avec deux types d'empilements différents encapsulés dans du h-BN. En effectuant des mesures de réflectométrie à 4 K, leurs résultats montrent la présence d'excitons intercouches (IEs) seulement dans le cas 2H (voir Figure 2.1b). En plus, McCreary et al. [128] ont réalisé des mesures optiques à contraste interférentiel (IRM) à 4K sur des feuillets de WSe₂ et ils ont montré aussi que les bicouches 2H et 3R ont des spectres de réflectance différents (nos propres travaux montrent des résultats similaires [150]).

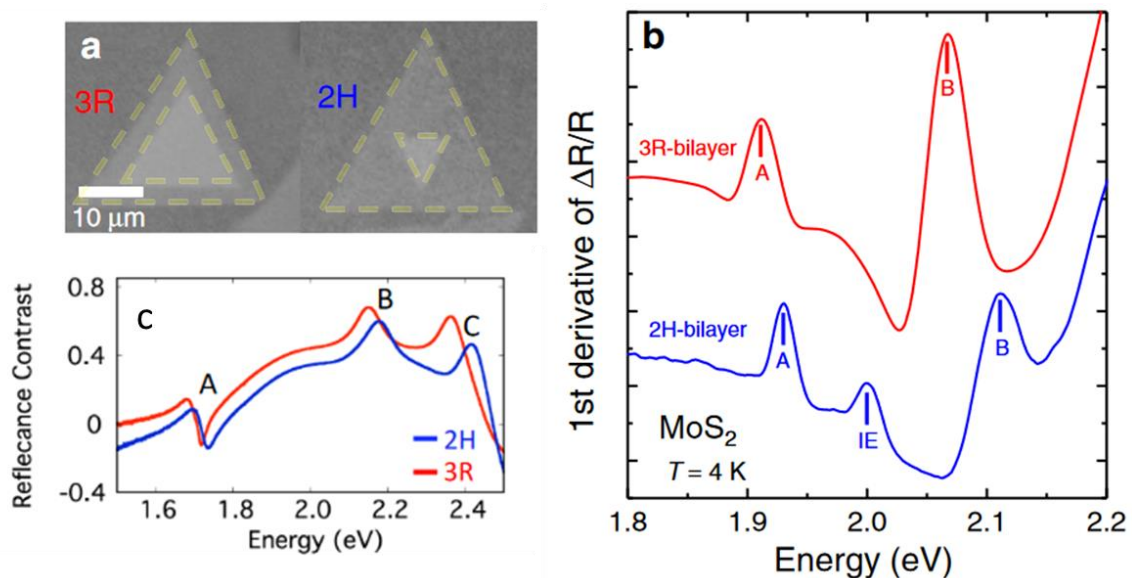


Figure 2.1: Distinction des phases 3R et 2H via des mesures optiques à contraste. a) images optiques des feuillets de bicouche MoS₂ dans les configurations 3R et 2H. b) Dérivée première du spectre de réflexion de la lumière blanche pour les bicouches 2H (bleu) et 3R (rouge) présentées dans a). Tirée de [148]. c) Spectres de réflectance issus des feuillets de WSe₂ sous les deux phases, montrant un comportement différent. Tirée de [149]

2.2 Empilements de la structure bicouche de WSe₂

2.2.1 Formation des empilements en structure bicouche

Le diséléniure de tungstène se cristallise dans une structure hexagonale du groupe d'espace P6₃/mmc comme les autres TMD décrits précédemment. Chaque atome de métal (tungstène) est lié à six atomes de sélénium avec une configuration prismatique trigonale tandis que chaque atome de sélénium est lié à trois atomes de tungstène avec une géométrie pyramidale trigonale. Les liaisons W–Se ont une longueur de 2.5 Å, tandis que la distance entre atomes de sélénium est de 3.3 Å.

Dans le cas de deux couches de WSe₂, différents d'empilements peuvent être obtenus en appliquant des modifications géométriques (des combinaisons linéaires d'une

translation par un tiers de la distance atomique suivant le vecteur W-Se et d'une rotation de 60°) dans le plan d'un plan par rapport à l'autre. Dans notre cas, 5 configurations sont générées [151] et nous les nommons AA, AA', AB, AB' et A'B. Ces 5 configurations ne sont pas exclusives au WSe_2 et se retrouvent dans tous les TMD de structure hexagonale, ainsi que dans le h-BN.

Ces différents empilements sont représentés dans la Figure 2.2 et mentionnent les transformations permettant la transition d'un type à l'autre. L'empilement avec la géométrie la plus simple est le AA où les métaux et les chalcogènes de chaque couche sont superposés avec leurs homologues. Deuxièmement, on obtient l'empilement rhomboédrique de type AB (ou 3R), dans lequel une couche est décalée d'un tiers de la distance entre les atomes de sélénium dans la monocouche. Cela conduit à une structure hexagonale en nid d'abeille centrée. Dans cette situation, seul le chalcogène de dessus est superposé avec le métal de dessous. Quant à la configuration AA' (ou 2H), elle est produite après une rotation de 60° de la couche du dessus. Cette transformation fait se superposer le chalcogène (Se) de haut avec le métal de bas et inversement. Dans l'empilement A'B (AB'), les atomes Se (W) sont superposés sur les deux couches, et les atomes W (Se) sont situés au centre d'hexagone.

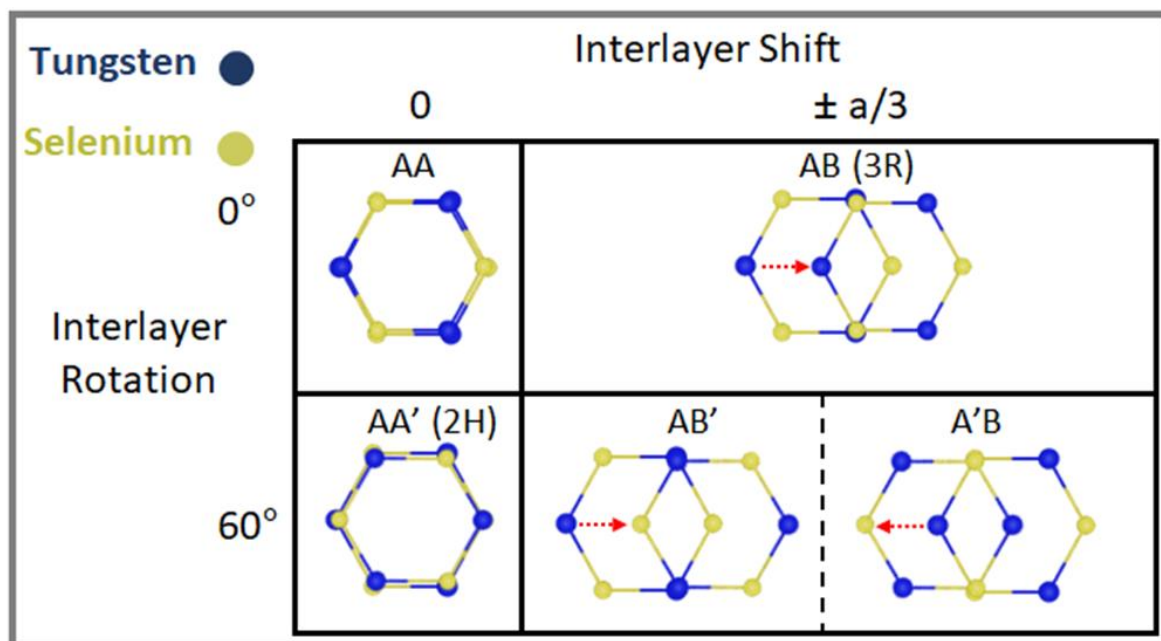


Figure 2.2: Représentation schématique des 5 empilements de haute symétrie des bicouches des WSe_2 hexagonal.

2.2.2 Stabilité et structure de bande des bicouches de WSe_2

Les calculs théoriques sur ces différents types d'empilement peuvent nous aider à mieux comprendre les propriétés physiques propres à chaque empilement. Pour estimer la stabilité de chaque configuration, un calcul des énergies de stabilité (en

prenant en compte différents paramètres de maille) par DFT a été réalisé par Davide Romanin.

Le tableau 2.1 résume les propriétés de chaque empilement : les distances entre les plans, l'énergie de stabilité par cellule unitaire et la valeur du couplage spin-orbite (SOC). L'évolution des distances entre les atomes de tungstène ou de sélénium de deux plans suit la même variation que l'énergie de stabilité. En effet, dans les matériaux lamellaires, la distance intercouche augmente avec l'instabilité globale de la structure, causée par des forces répulsives. Il s'agit généralement de répulsions de Pauli dues à un chevauchement plus prononcé des densités d'électrons [151]. Dans la référence [151], He et al. ont obtenu des calculs DFT similaires, et cela en utilisant plusieurs fonctionnelles. Par exemple, sous la fonctionnelle RPA la distance associée à la configuration de référence (2H) est de 6.5 Å. Pour les configurations 3R et AB', elle est légèrement plus grande 6.54 et 6.62 Å. Cependant pour les configurations A'B et AA, elle est beaucoup plus importante, vers 7.24 Å, ce qui s'explique par des forces de répulsions plus pertinentes pour telles configurations.

Les valeurs de bandes interdites ainsi que les valeurs de couplages spin-orbites et les séparations entre les bandes sont calculées. En plus de la dégénérescence de spin au point K due au couplage spin-orbite, on remarque une légère levée de dégénérescence des bandes au point K. En raison de la symétrie, les deux bandes se scindent en quatre. Les séparations interbandes sont non-nulles seulement pour les empilements AB (3R) et AA (La dernière ligne du Tableau 1.1).

Cette ordre de stabilité des différents polytypes est valable pour tous les TMD de structure hexagonale MX_2 [151], quelle que soit la méthode de calcul (indépendamment de la fonctionnelle utilisée ou du paramètre de maille). L'empilement AA' est la phase la plus stable, très proche de la phase AB (3R). Cela s'explique par la proximité des structures atomiques qui présentent des empilements verticaux W/Se. Quant à la phase AB', elle est encore moins stable avec la superposition des métaux (W/W) entre les deux plans. Les phases A'B et AA sont très instables vu les fortes forces de répulsions qui peuvent avoir lieu lors de la superposition des chalcogènes (Se/Se) entre les couches pour A'B et de tous les atomes de même type (W/W, Se/Se) pour AA. Il est à noter que même si les chalcogènes sont plus légers que les métaux, les forces répulsives entre les chalcogènes sont plus importantes dans le cadre de la géométrie prismatique trigonale à cause de la disposition spatiale de cette géométrie qui amplifie les interactions électrostatiques entre les atomes de chalcogène voisins.

	2H	3R	AB'	A'B	AA
Relative Energy per unit cell (meV/u.c.)	0	0.4	3.4	17.4	18.6
Plane-Plane distance W-W (Å)	6.38	6.37	6.44	6.74	6.77
Plane-Plane distance Se-Se (Å)	3.04	3.03	3.1	3.41	3.43
Energy Gap (eV)	1.53	1.47	1.6	1.6	1.52
Spin-Orbit Coupling at K (eV)	0.66 -- 0.00	0.56 -- 0.08	0.70 -- 0.00	0.60 -- 0.00	0.57 -- 0.08

Tableau 2.1: Valeurs calculées des propriétés physiques de la structure bicouche WSe₂ en fonction de l'ordre d'empilement. L'énergie relative de l'état fondamental par cellule par rapport à l'ordre d'empilement 2H le plus stable, la distance intercouche optimisée correspondant aux atomes de tungstène et de sélénium, les énergies de bande interdite, le couplage spin-orbite et les valeurs de division interbande (valeur gauche et droite consécutivement) sont calculés pour les différents ordres d'empilement.

En plus des paramètres ci-dessus, les structures des bandes électroniques peuvent être obtenues. La Figure 2.3 présente les différentes structures de bandes théoriques pour les 5 configurations décrites précédemment, selon la fonctionnelle HSE06.

Dans l'ensemble, ces différentes configurations montrent des dispersions globalement similaires, bien que quelques différences distinctives puissent être exploitées pour permettre l'identification précise de certains polytypes. La différence la plus notable autour de là-haut de la bande de valence réside dans le fait que, pour les configurations non-centrosymétriques (AA et AB), les bandes sont dédoublées. Ce clivage additionnel, dû à la rupture de symétrie, pourrait ne pas être résolu expérimentalement, mais il entraînera une augmentation du poids spectral au niveau des bandes.

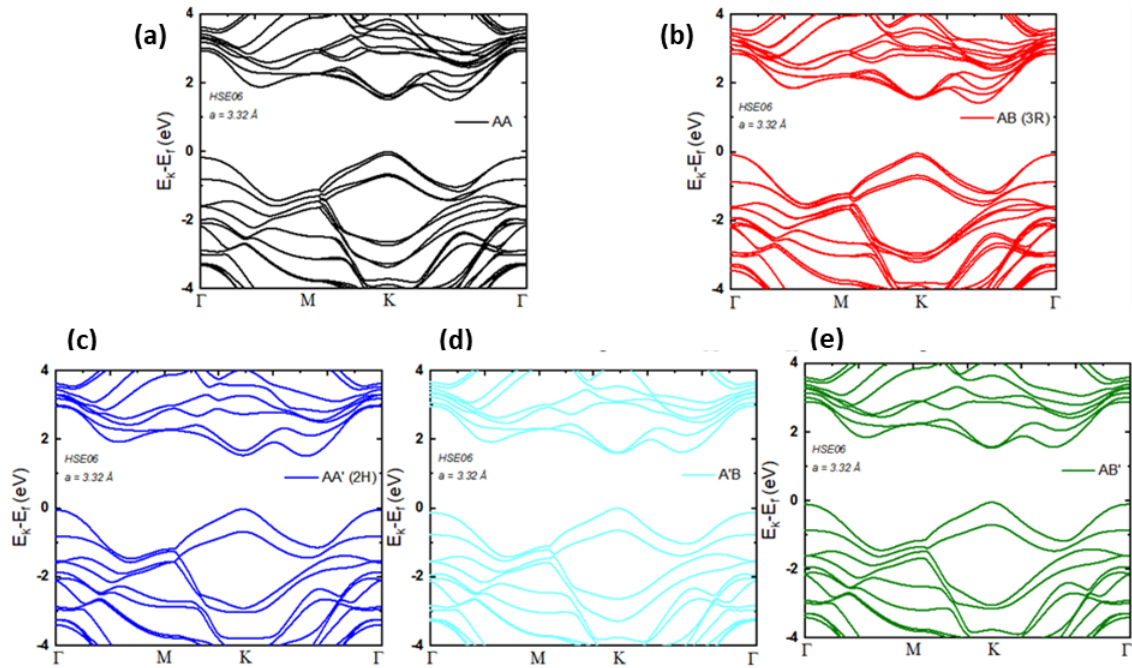


Figure 2.3: Structures de bandes électroniques issues de calculs DFT pour les 5 configurations possibles en structure bicouche de WSe₂ (fonctionnels HSE06). (a,b,c,d,e) les données théoriques relatives aux empilements AA, AB (3R), AA', A'B et AB' respectivement pour un paramètre de maille optimisé à 3.32 Å. Calculs réalisés par Marco Pala et Davide Romanin

2.2.3 Croissance CVD des bicouches WSe₂

La croissance des structures de WSe₂ est effectuée dans notre équipe par Fabrice Oehler via la méthode CVD décrite dans la section 1.2.2. Les cristaux de WSe₂ sont obtenus dans un four CVD horizontal personnalisé (semi-industriel) de 4 pouces, sur des substrats de silicium oxydé (SiO₂ d'une épaisseur de 300 nm sur des wafers de Si(100)). Des flux d'argon et d'hydrogène sont utilisés à des concentrations de 200 et 10 sccm respectivement, afin d'assurer le transport du précurseur de sélénium. La source de sélénium est de Se élémentaire, contenu dans un creuset en quartz chauffé à 250°C, tandis que la source de tungstène est du H₂WO₄ (placé à 15 cm) mélangé à de la poudre de KCl, chauffée de 600 à 900°C, et placée en amont des substrats SiO₂/Si. La pression est maintenue à 2.5 mbar pendant toute la procédure de croissance, et la durée effective de la croissance à haute température est de 30 minutes, sans compter les rampes de température lors de la montée et de la descente (60 minutes de montée et 120 minutes de descente jusqu'à la température ambiante).

L'optimisation des paramètres de croissance peut permettre un contrôle relatif du type d'empilement, 3R ou 2H [87–89]. En effet, des paramètres de croissance tel que le flux de gaz porteur, le type de sel (KCl pour notre cas), la distance entre la poudre de précurseur et les substrats hôtes ou la température peuvent modifier les propriétés des feuillets de WSe₂ comme l'épaisseur, la forme ou le type

d'empilement. Dans la littérature, Zeng et al. [87] ont réussi à obtenir des formes différentes pour des structures bicouches de WS_2/WSe_2 en modifiant essentiellement la température. D'après leurs travaux, la croissance à haute température (autour de $850\text{ }^\circ\text{C}$) favorise la formation des feuillets sous la phase 2H tandis que la croissance à basse température (autour de $650\text{ }^\circ\text{C}$) favorise l'empilement 3R. Il est à noter que les deux types d'empilements de bicouches coexistent souvent sur le substrat SiO_2/Si , mais avec un rapport différent selon la température utilisée.

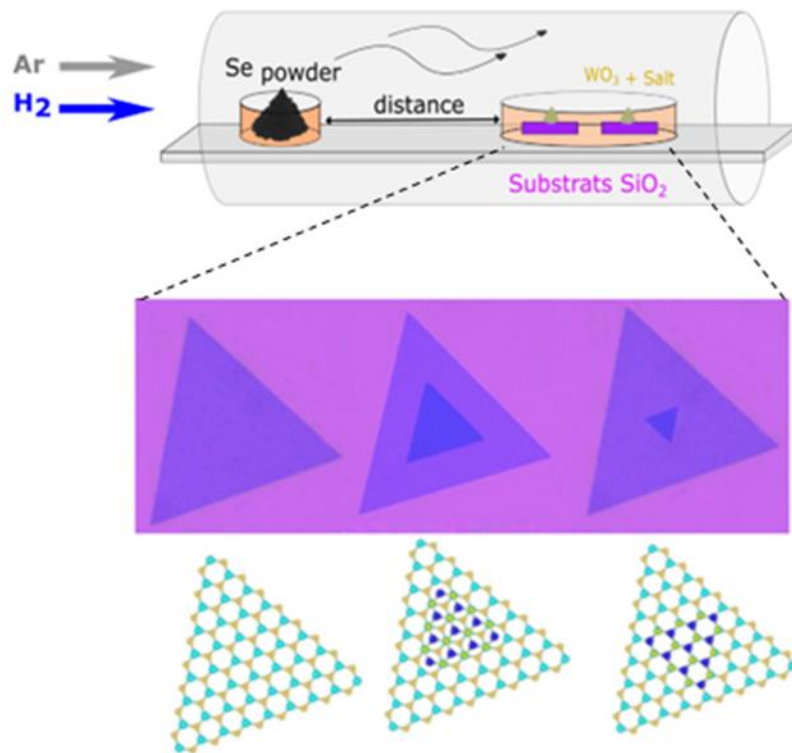


Figure 2.4 : Schéma simplifié expliquant le principe de la croissance CVD de bicouche de WSe_2 sous différents empilements à l'aide de la modulation de la température au niveau de tube de croissance. L'image optique et les modèles présentent une structure monocouche ainsi que deux structures bicouches sous les empilements 3R et 2H respectivement

Les épaisseurs des feuillets peuvent être déterminées par contraste optique en lumière blanche, ce qui permet d'identifier rapidement les variations d'épaisseur. Les contrastes optiques élevés résultent des fortes absorptions optiques des TMDs et de la cavité optique située entre le matériau 2D et le substrat en silicium. Afin de confirmer expérimentalement les épaisseurs de nos feuillets obtenus par CVD, plusieurs mesures topographiques par AFM sont réalisées sur différents feuillets. La Figure 2.5 présente un exemple des cartographies AFM pour une structure 2H avec des profils en hauteur pour les interfaces 2ML/1ML et 1ML/substrat.

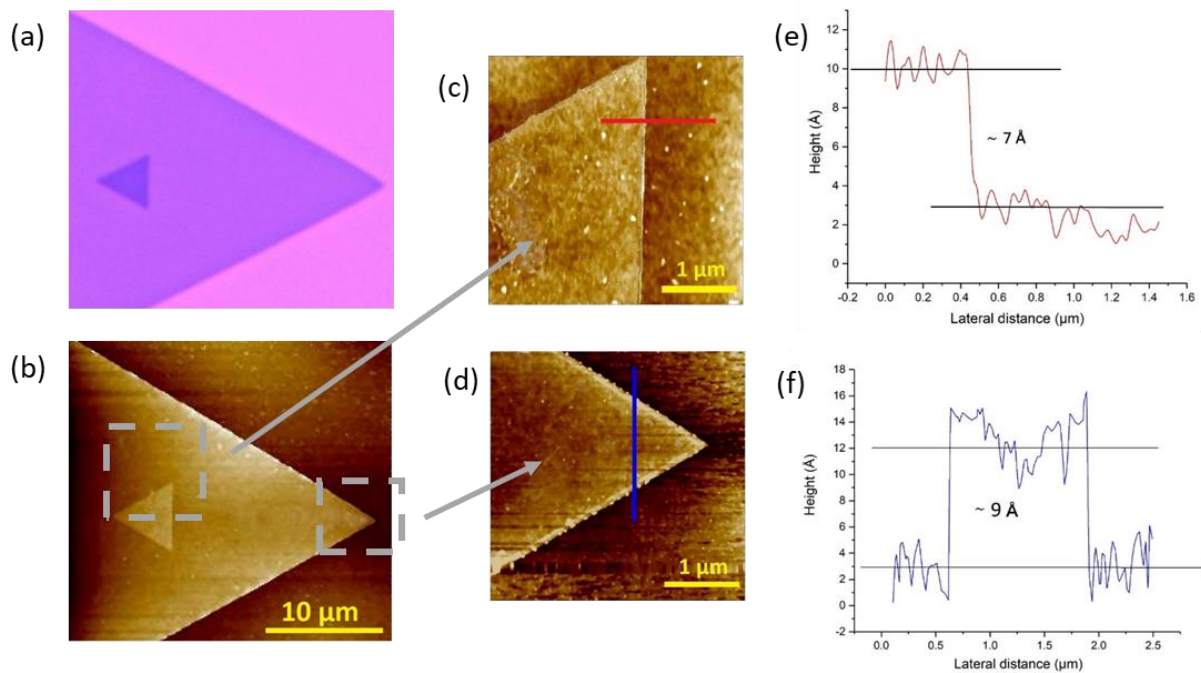


Figure 2.5: Exemples de mesures d'épaisseur par AFM confirmant l'épaisseur attendue des mono- et bicouches de WSe₂ sur SiO₂ obtenues au C2N. (a,b) Image optique et carte topographique correspondante d'un feuillet bicouche de WSe₂. (c,d) Cartographies AFM à basse échelle sur les zones marquées en (b) afin d'extraire des profils de hauteur plus précis. (e,f) Les profils de hauteur extraits des images (c,d) mesurent la différence de hauteur au niveau des interfaces 2ML/1ML et 1ML/substrat respectivement.

2.3 Étude optique et vibrationnelle des différents empilements de la structure bicouches de WSe₂

Les échantillons issus de la croissance CVD présentent en général de multiples types d'empilement. La caractérisation structurale des TMD permet alors de différencier la structure cristalline des couches de différents épaisseurs et polytype obtenue et de la corréler avec les propriétés optiques et électroniques. Dans le but de mieux comprendre l'effet de la structure cristalline sur les propriétés opto-électroniques, j'ai étudié dans cette partie leur réponse optique via les spectroscopies PL et Raman. La génération de second-harmonique (ou SHG pour "Second-harmonic generation" en anglais) est aussi utilisée sur certaines structures bicouches. Cette technique repose sur un phénomène d'optique non linéaire dans lequel des photons sont recombinaés en interagissant avec la matière pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie (ou de la fréquence). Comme il s'agit d'un phénomène non linéaire d'ordre pair, la réponse SHG n'est autorisée que dans les matériaux sans centre d'inversion. Cette caractéristique présente une grande importance pour l'étude des bicouches de TMD.

On s'intéresse dans un premier temps aux phases 2H et 3R uniquement, car ces

dernières sont les deux phases les plus stables. Dans les deux structures, l'atome de métal dans un plan est aligné verticalement avec les chalcogènes de l'autre plan. Dans le cas de la structure 2H, en vue de dessus, les atomes de la couche inférieure sont complètement éclipsés (les chalcogènes/métaux d'un plan se superposent aux métaux/chalcogènes de l'autre), alors que dans la géométrie 3R, les plans sont décalés latéralement d'un tiers du paramètre de maille. Pour la structure 3R, seulement un atome (chalcogène ou métal) se superpose avec le type opposé de l'autre plan, tandis que le second est situé sur le site hexagonal vide, d'où la structure hexagonale en nid d'abeille centrée. Cette géométrie différente de la phase rhomboédrique (3R) par rapport à l'empilement hexagonal (2H) entraîne des conséquences importantes sur les propriétés optiques.

2.3.1 Comparaison des propriétés monocouche/bicouche de WSe_2

Avant de commencer l'analyse des données issues des structures bicouches, il est nécessaire de comprendre la réponse en photoluminescence et en micro-Raman de la monocouche de WSe_2 . La Figure 2.6 présente les réponses typiques en PL et en micro-Raman enregistré sur des structures monocouche et bicouche de WSe_2 sous une excitation de 532 nm (laser vert) de puissance 250 μW à température ambiante.

Pour la réponse PL, on constate une diminution importante de l'intensité en comparant les deux spectres de mono- à bicouche. Cette variation est caractéristique d'un changement d'épaisseur de une à deux monocouches dans les TMD [32]. Cette forte diminution d'intensité PL est évidemment associée à la transition directe vers indirecte de la nature de la bande interdite, qui est largement décrite dans la littérature, pour des bicouches de TMD obtenue par exfoliation, empilement ou croissance directe [25,32,152]. Le spectre PL confirme une valeur de la bande interdite optique de 1.6 ± 0.01 eV à température ambiante et la réponse Raman présente deux pics à environ 250 et 261 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec les résultats précédemment rapportés sur la monocouche WSe_2 [90,153], ces pics sont attribués aux modes A_{1g} et $2LA(M)$ respectivement. Afin de s'assurer de l'homogénéité de ces réponses PL et Raman, les mesures sont répétées sur d'autres feuillets d'épaisseur 1ML.

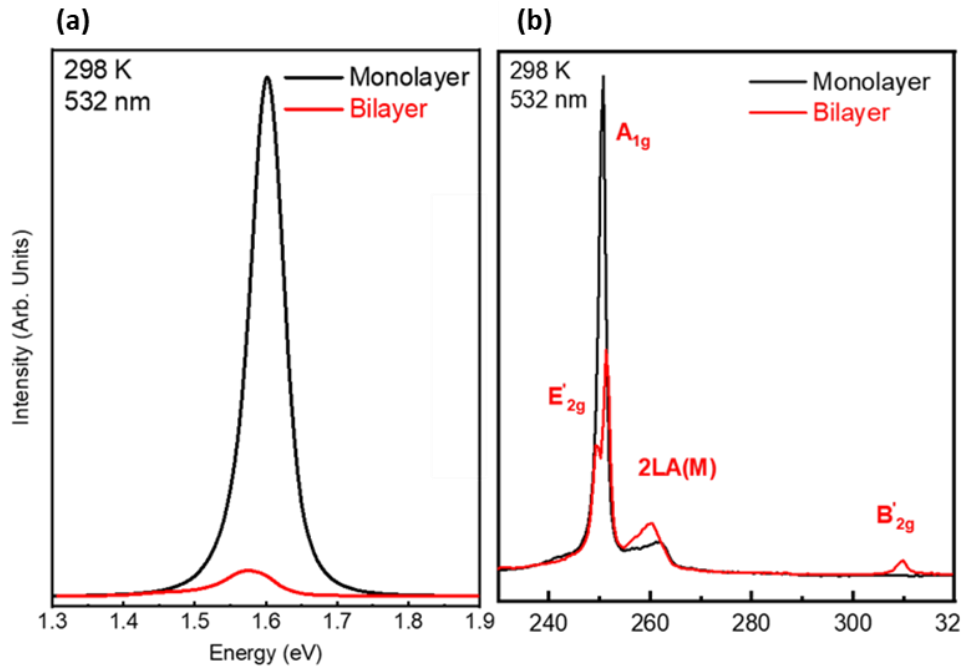


Figure 2.6: (a,b) Comparaison des spectres PL et Raman typique à température ambiante issue des structures monocouche (courbes noires) et bicouches (courbes rouges) de WSe_2 obtenue par croissance CVD

Pour le changement d'épaisseur de 1 à 2 monocouche, il est aussi attendu une diminution de la valeur de la bande interdite, comme observé pour les autres TMDs [32]. Pour la réponse Raman, nous nous concentrons ici sur les quatre modes Raman actifs pour le WSe_2 [149,154]. Premièrement, les modes A_{1g} et E'_{2g} autour de 250 cm^{-1} et 247 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations hors et dans le plan respectivement [29]. Autour de 261 cm^{-1} , on trouve le mode $2LA(M)$ qui est un mode de second ordre. Le quatrième mode autour de 309 cm^{-1} est appelé B'_{2g} , c'est un mode de vibration intra-couche et il n'est actif que pour les structures d'épaisseur strictement supérieure à une monocouche. Il est souvent utilisé comme un marqueur pour les épaisseurs au-delà de 1ML.

Dans la littérature, il y a une certaine ambiguïté concernant la correspondance entre les signatures Raman et les empilement [149,154]. On essaye dans ce chapitre de fournir une distinction claire en combinant différentes techniques. La Figure 2.7 présente les cartographies μ -PL et μ -Raman et compare les différences entre les réponses optiques des structures bicouches. D'après la littérature, les formes de bicouches avec des bords parallèles entre les couches sont attribuées à la phase rhomboédrique. Cependant cette hypothèse n'est pas certaine et il est nécessaire de la vérifier par des mesures optiques. Dans la partie précédente, nous avons constaté que la phase AB' présente également une énergie de stabilité relativement faible, comparable à celle des polytypes standards 3R et 2H. Il est donc possible que cet empilement puisse exister sous la forme de larges domaines de bicouche WSe_2 . Dans les paragraphes suivants, on réalise des mesures expérimentales afin de vérifier si les

propriétés optiques et les aspects morphologiques des bicouches (orientation des bord) sont compatibles avec les polytype 3R et 2H, ou s'il faut aussi considérer l'existence du polytype AB'.

L'homogénéité des réponses PL et Raman le long de ces structures dans les régions mono et bicouches confirme la bonne qualité de la croissance CVD et la constance des épaisseurs sur des dizaines de micromètres. Les deux feuillets des deux premières lignes présentent à priori une configuration de type 3R. Cependant, en raison des réponses d'intensité PL et Raman provenant de leurs régions bicouches, qui se comportent différemment par rapport à celles issues des régions monocouches, nous les désignons respectivement comme type 1 et type 2. Le feuillet de la dernière ligne présente une structure en empilement 2H. La quantification des différences d'intensités est plus évidente dans les spectres individuels présentés dans la Figure 2.8

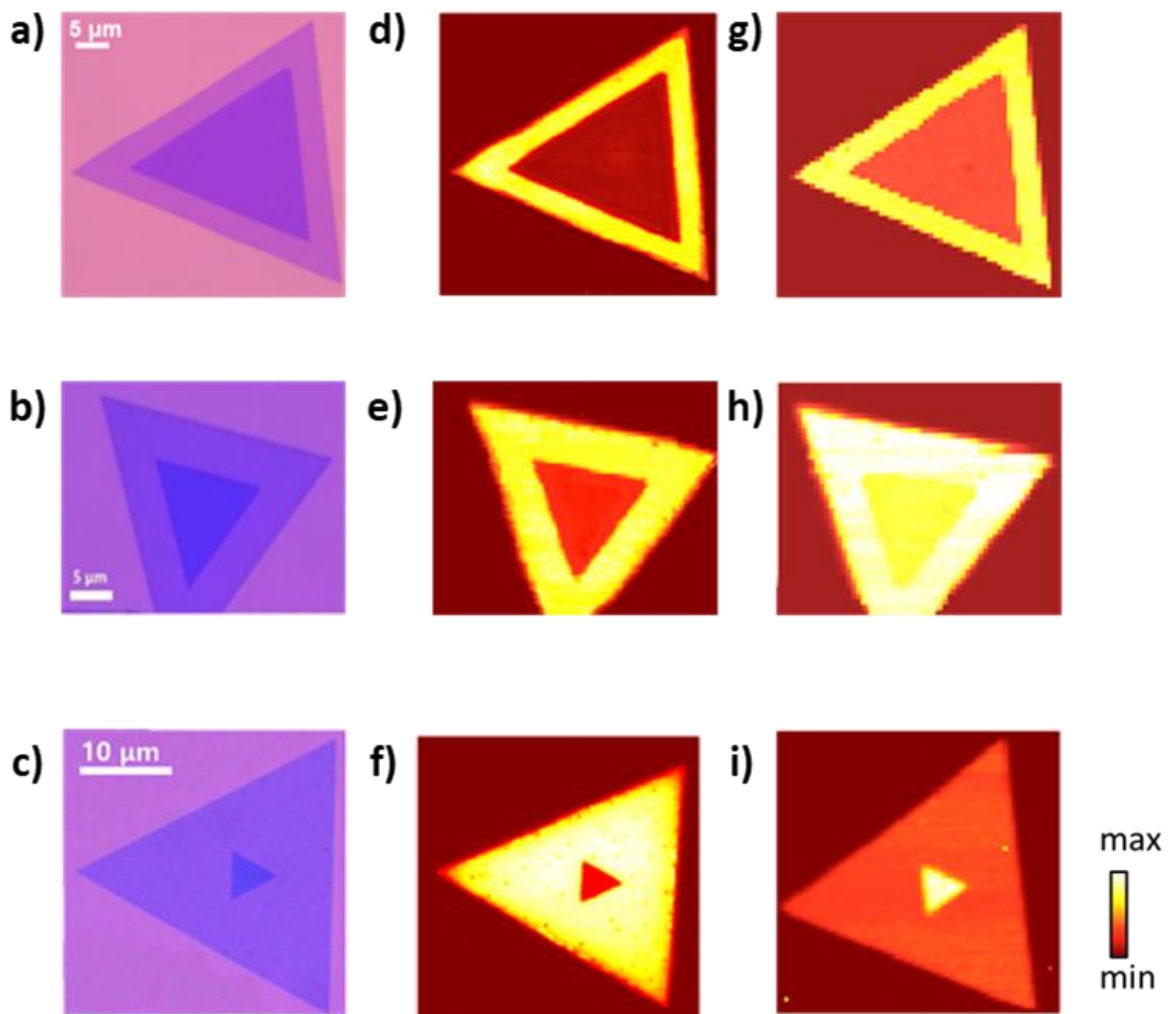


Figure 2.7: Image optique et cartographies micro-PL et micro-Raman des structures bicouches de WSe_2 obtenues par croissance CVD, avec des géométries de bords parallèles et antiparallèles. (a,b,c) Les images optiques des trois feuillets utilisés. (d,e,f) Les cartographies d'intensité PL

*correspondantes pour une intégration autour du 1.6 eV avec une résolution spatiale de 0.5 μm .
(g,h,i) Les cartographies d'intensité Raman correspondantes pour une intégration autour du 250 cm^{-1} (pic du mode A_{1g}) avec une résolution spatiale de 0.8 μm*

La Figure 2.8 montre une comparaison des spectres PL et Raman acquis à la température ambiante en utilisant une excitation de 532 nm. D'après les spectres de photoluminescence, on constate une diminution d'intensité à 16%, 5% et 15% par rapport l'intensité issue du monocouche pour les phases 2H et 0° type 1 et 2 respectivement. Ces taux de diminution différents illustrent l'effet de la nature d'empilement sur la réponse optique de ces structures. La comparaison de la forme et la position des pics issues des phases bicouches permet de constater un décalage vers les basses énergies ("Redshift" en anglais) de 30 meV et une augmentation de la largeur à mi-hauteur de 20 meV dans le cas de 3R. Pour les mesures Raman, on remarque tout d'abord la présence du pic B'_{2g} pour les deux phases d'épaisseur 2ML (le pic est évidemment absent dans le cas de monocouche). Pour le spectre issu de la phase 2H, le pic A_{1g} est facilement identifié et il est beaucoup plus intense que celui du spectre de 3R. Quant au pic E'_{2g} , il est quasi dégénéré avec une intensité beaucoup plus faible que celle du pic A_{1g} . Cependant, pour la phase 3R, on voit clairement une séparation de fréquence de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ entre les deux modes, avec le mode E'_{2g} qui gagne en intensité. Cette levée de dégénérescence s'explique par le changement des vibrations dans le plan dû à la géométrie 3R. L'intensité importante du pic A_{1g} dans le cas de 2H s'explique par la dominance des vibrations hors plan dans cette configuration cristallographique, similaire au cas monocouche. Pour l'empilement 0° (type 2), la réponse est comparable à celle issue de la structure 2H et les deux pics des modes E'_{2g} et A_{1g} sont également dégénérés.

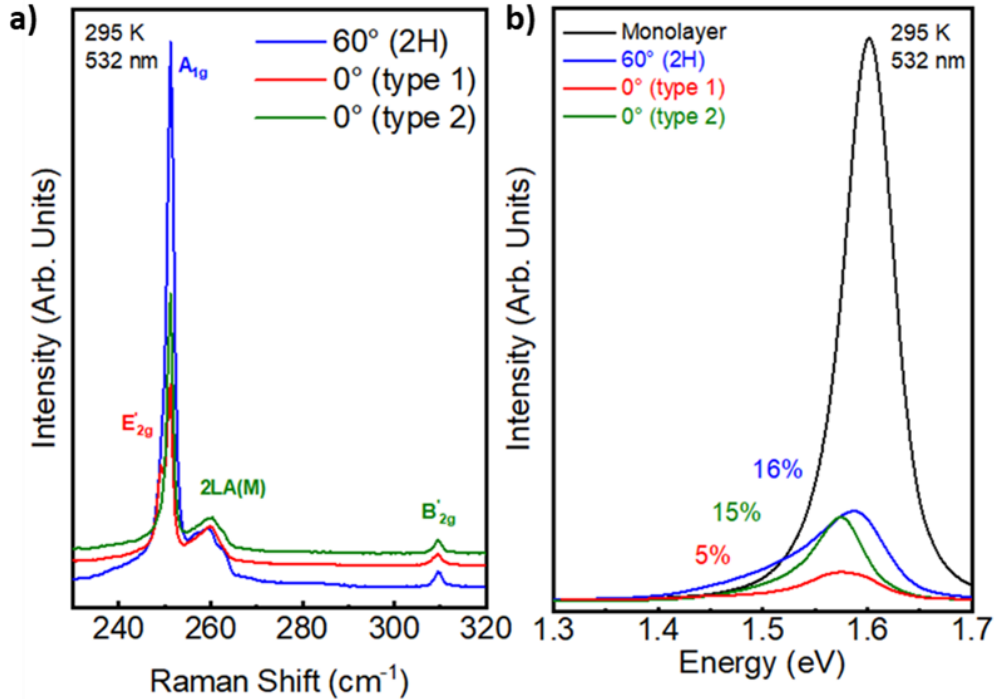


Figure 2.8: (a,b) Spectres micro-PL/Raman typique issues des structures monocouches, bicouche 2H, bicouche 3R (0° type 1) et la bicouche semblable optiquement à la 3R (0° type 2)

2.3.2 Mesure de la réponse SHG de différents empilements de WSe₂

La symétrie cristalline du TMD impose une dépendance de l'intensité SHG résonante en fonction de l'angle du cristal [155]. Afin de vérifier la distinction des empilements type 1 et 2 ci-dessus ayant un alignement à 0°, des mesures SHG ont été réalisées. L'intensité SHG issu de la monocouche est prise comme une intensité de référence pour la mesure sur bicouche. La Figure 2.9 présente les cartographies SHG de différents feuillets, réalisées en collaboration avec HORIBA. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectroscopie prototype, développé par Aurélien Britz au siège de Lille. La dernière colonne présente des comparaisons des réponses ponctuelles issues des régions bicouche et monocouche de chaque empilement. Pour l'empilement 2H, la réponse SHG est totalement absente ce qui est prévisible vu la nature centrosymétrique de cet empilement. Pour le cas 3R (0° type 1), le signal issu est à une intensité de trois fois plus grande que celle de l'épaisseur monocouche. En revanche, la structure 0° de type 2 a un comportement différent de celui de la phase 3R. Elle présente une intensité SHG claire dans la monocouche qui disparaît dans la zone de la bicouche. Cela est un comportement similaire à celui de la phase 2H, qui est lié à la nature centrosymétrique de cette phase. Apart la phase 2H, les phases centrosymétriques incluent A'B et AB'. Étant donné que la phase AB' est beaucoup plus stable que la phase A'B, on peut supposer qu'il s'agit d'un feuillet de type AB'. Ces résultats confirment la distinction de l'empilement de type 2 et nous incitent à approfondir cette étude optique.

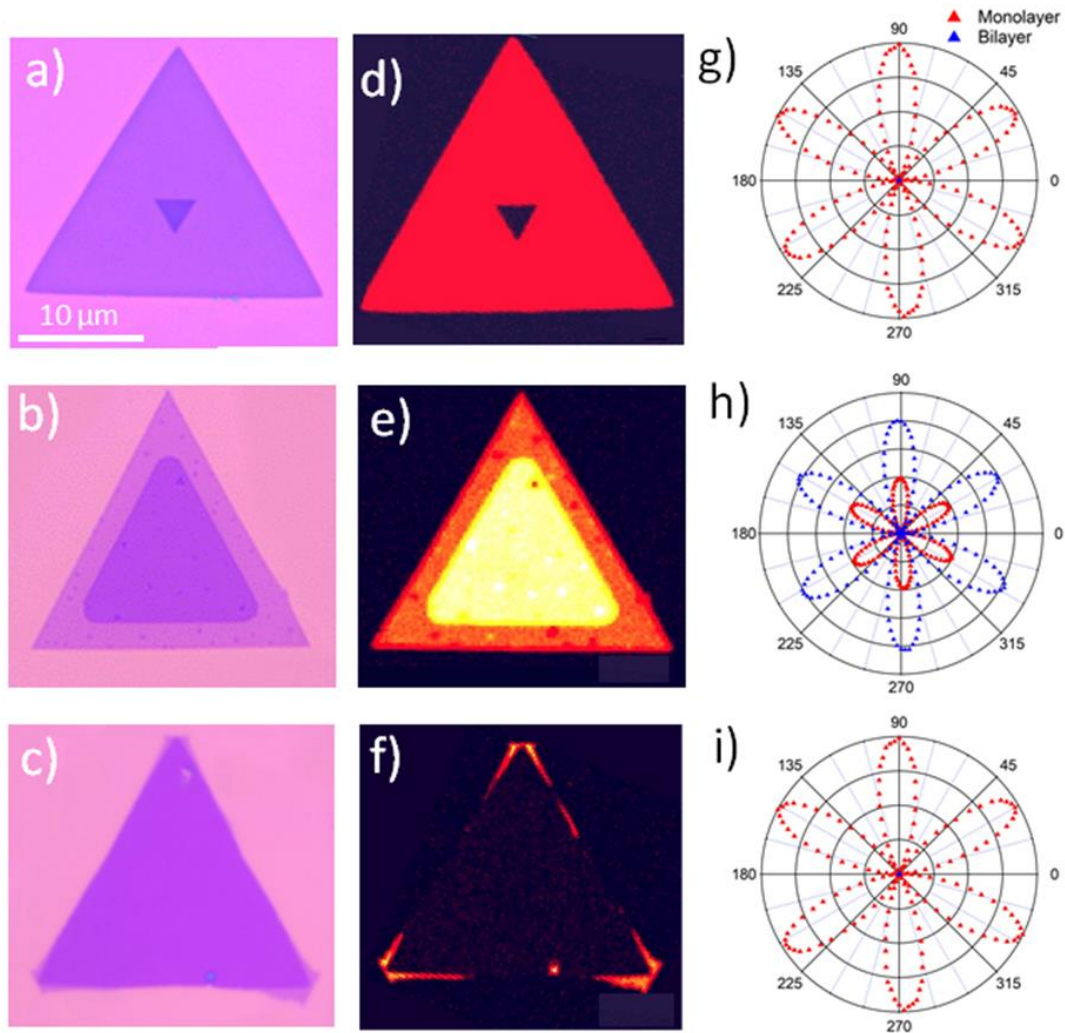


Figure 2.9: Caractérisation SHG réalisée avec un laser à 1040 nm et une puissance de 20 mW (a, b, c) cartes optiques et (d, e, f) cartes SHG correspondantes des trois types d'empilement. (g, h, i) Diagrammes de polarisation de l'intensité SHG correspondant aux zones monocouches (contour rouge) et bicouches (contour bleu) de chaque empilement

2.3.3 Mesure Raman en puissance et en fonction de la distance focale

Afin de confirmer l'intensité des différents modes des spectres micro-Raman, nous avons effectué des mesures Raman plus précises qui permettent de moduler les conditions d'acquisition. En collaboration avec HORIBA, j'ai pu réaliser des mesures sur ces échantillons sur une gamme de puissance laser comprise entre 1 μ W à plus de 1 mW et sur des positions verticales (la distance entre l'objectif et l'échantillon) variants de -1 μ m à +1 μ m par rapport à la position de focalisation optimum.

La Figure 2.10 regroupe toutes les courbes obtenues sur les deux types de feuillets alignés à 0° pour des puissances variables. On constate que la forme des spectres est indépendante de la puissance d'excitation l'empilement 0° type 2. Pour le 0° type 1 (3R), on garde les positions des deux pics A_{1g} et E'_{2g} même si le rapport des

intensités varie légèrement sur l'ensemble des mesures.

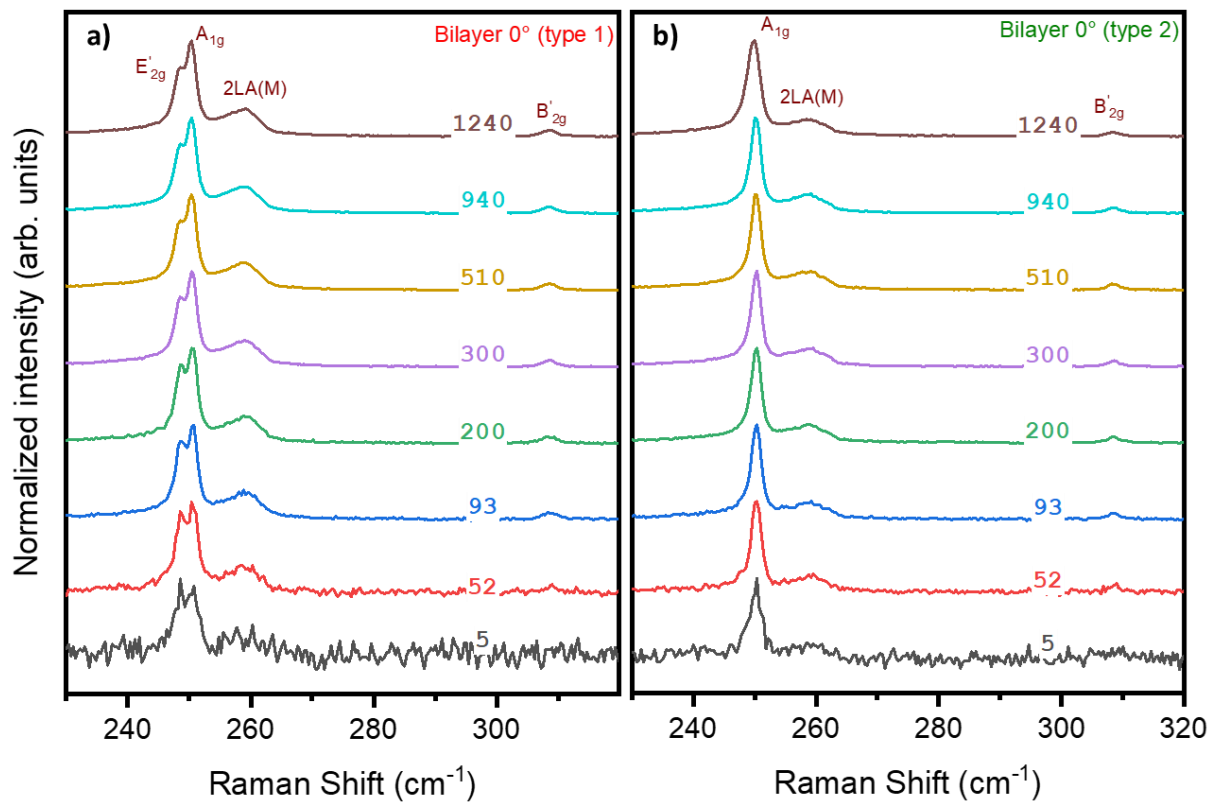


Figure 2.10 : (a,b) Mesures μ -Raman à différentes puissances (de 5 à 1240 μ W) sur des feuillets bicouches parallèles de types 1 et 2 respectivement

La Figure 2.11 regroupe toutes les courbes obtenues sur les deux types de feuillets alignés à 0° pour des distances focales variables. On constate que la forme des spectres demeure inchangée par le changement de distance focale (intensité et positions des différents modes).

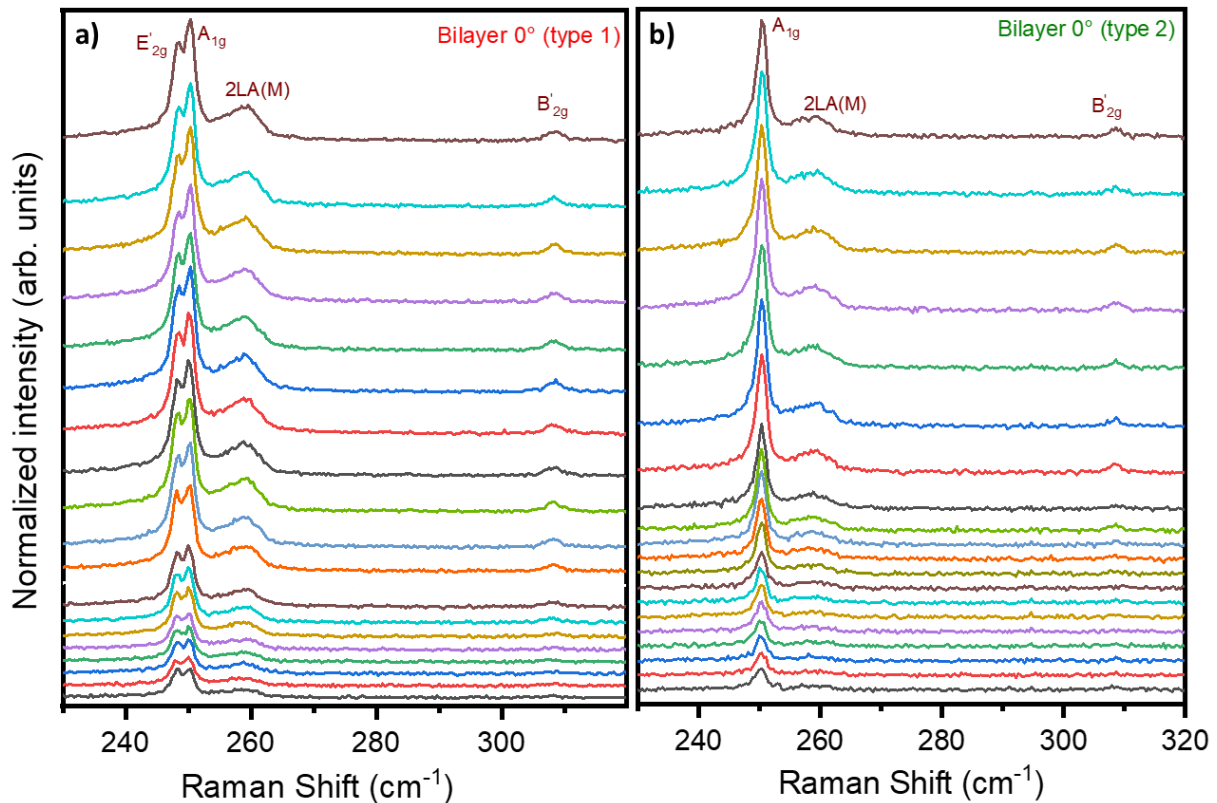


Figure 2.11 : (a,b) Mesures μ -Raman autour de la position de focalisation optiques (de -1 à +1 μm) sur des feuillets bicouches parallèles de types 1 et 2 respectivement

Nous concluons que les réponses Raman sont ainsi stables et ne dépendent pas des conditions de mesures.

2.3.4 Mesures Raman en basses fréquences des trois phases de WSe_2

La mesure des modes Raman BF ($<100 \text{ cm}^{-1}$) est techniquement difficile car ces derniers sont généralement coupés par les filtres coupe-bande intégrés. L'approche traditionnelle pour effectuer des mesures Raman à très basse fréquence implique l'utilisation d'un triple spectromètre. Cependant, nous avons réussi à observer les modes Raman BF entre les couches pour les trois empilements bicouches étudiés en utilisant un filtre ULF (pour 'Ultra-Low Frequencies') spécifique distribué par HORIBA. Selon la direction vibratoire, les modes BF Raman entre les couches sont classés en deux catégories, à savoir les modes de cisaillement ("Shearing" en anglais) dans le plan et les modes de respiration ("Breathing" en anglais) hors du plan [111].

Dans la suite, nous examinons les spectres Raman BF issues des trois feuillets étudiés ci-dessus par Raman et PL : 2H, 0° type 1 et 0° type 2. La Figure 2.12 présente l'ensemble des spectres. Nous montrons aussi le spectre d'une monocouche qui servira de référence. Deux pics principaux ressortent des trois spectres des structures bicouches. D'après des calculs DFT réalisés au C2N, ces pics correspondent aux modes de respiration et de cisaillement et sont dénommés pour la polarisation XX

comme B1 et S1 respectivement [156]. Nous notons que le mode de respiration est plus étroit puisqu'il a une largeur à mi-hauteur de $1 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ comparé à $2.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode de cisaillement. La forme de nos spectres est en accord avec les spectres publiés dans Poretzky et al. [157]. Dans le but d'extraire des signatures caractéristiques à chaque empilement, nous comparons le rapport entre les modes de respiration et de cisaillement pour trois échantillons. Le rapport d'intensité S1/B1 est de 2.05 ± 0.03 pour le 2H, ce qui est bien supérieur à celui des configurations 0° type 1 3R (0.68 ± 0.03) et 0° type 2 (0.71 ± 0.03). Cela montre une prédominance du mode de cisaillement entre les plans pour la phase 2H. Cet indice établit aussi une autre signature distincte entre l'empilement 2H par rapport aux autres empilements. En examinant les positions des pics, nous remarquons un décalage apparent du mode de respiration d'environ 2 cm^{-1} pour 3R (0° type 1) et 0° type 2 par rapport à 2H, ce qui est encore un autre signe permettant de distinguer la configuration 2H. Ces spectres ne permettent pas une distinction claire entre les empilements 3R (0° type 1) et 0° type 2, pour cela on fait appel à la simulation des spectres Raman en hautes et basses fréquences et aux mesures SHG sur les différents feuillets.

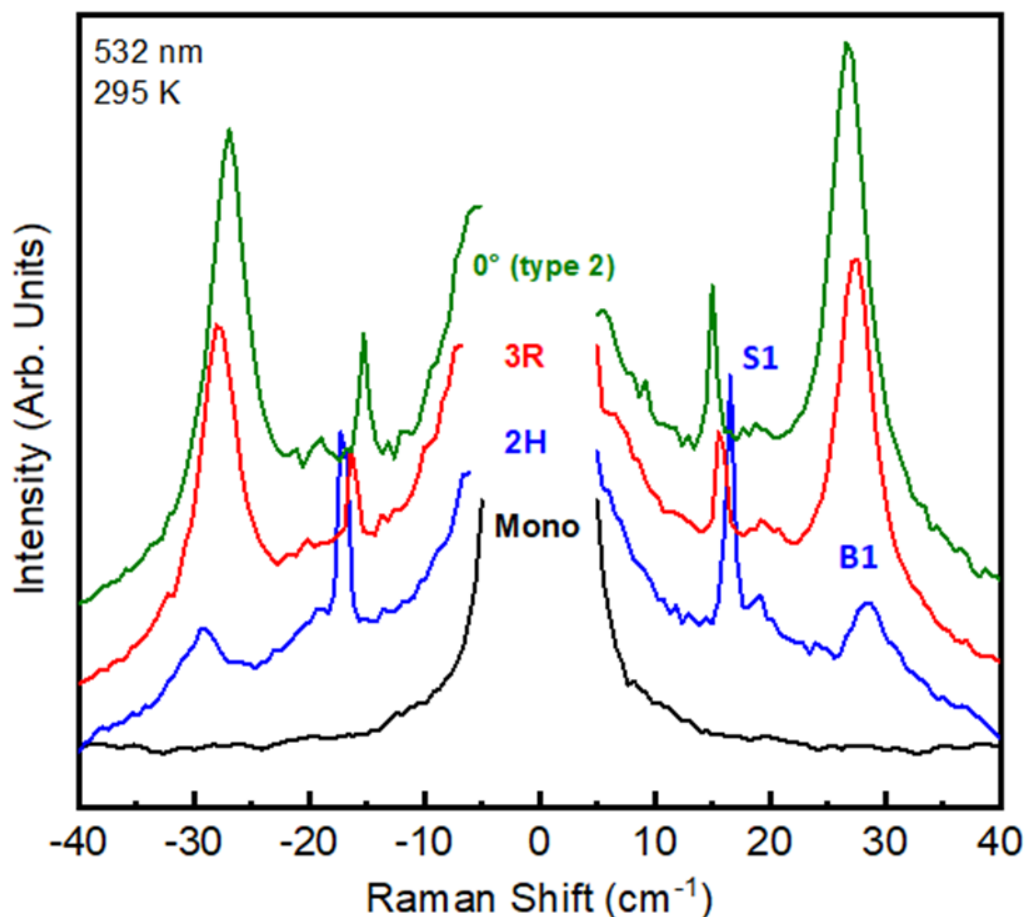


Figure 2.12: Spectres Raman de WSe₂ 1ML (noir) et 2ML pour les configurations d'empilement 2H (rouge), 3R (bleu) et 0° type 2 (vert)

Pour identifier et attribuer sa réponse Raman BF à chaque empilement de bicouche de $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$, des simulations DFT sont réalisées au C2N par Davide Romanin. Ces calculs sont réalisés avec la fonctionnelle Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) sans l’inclusion du couplage spin-orbite. Les conditions de simulation sont fixées à une température de 298 K, une longueur d’onde excitante de 532 nm et un paramètre de réseau relaxé à 3.32 Å. Il est à noter que le paramètre de la maille ainsi que la fonctionnelle utilisée peuvent modifier légèrement les positions des modes vibrationnels. L’incertitude sur ces simulations est de l’ordre de 4 cm^{-1} .

La Figure 2.13, montre les spectres simulés obtenus pour une polarisation linéaire XX du laser (polarisation équivalente du montage expérimental utilisé). Ces spectres donnent une tendance équivalente aux spectres expérimentaux. En réalisant un décalage rigide des spectres simulés de 8 cm^{-1} vers les basses énergies⁴ et en prenant en compte l’incertitude sur les positions des modes vibrationnelles théoriques, on aboutit à un accord pour les positions théoriques et expérimentaux. Les rapports d’intensité théoriques S1/B1 sont de 1.65 pour le 2H, ce qui est bien supérieur à celui des configurations 3R (0.43) et AB’ (0.24).

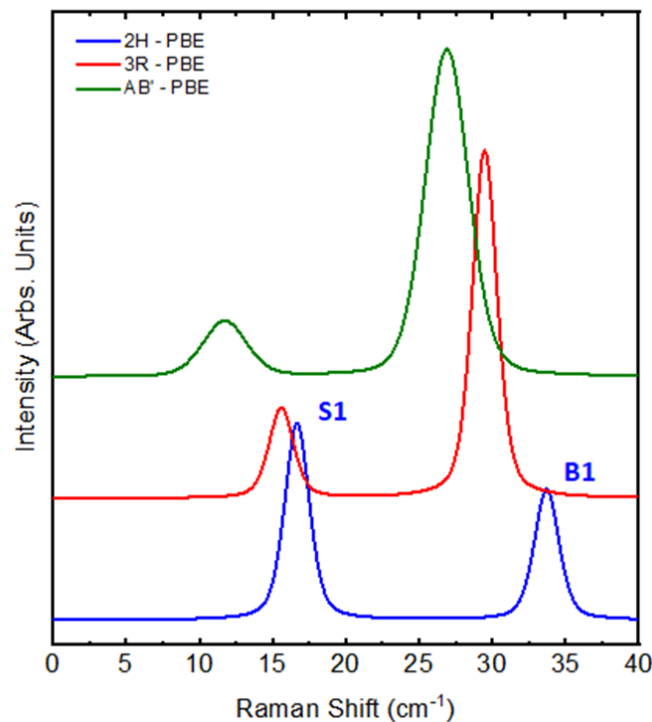


Figure 2.13: Calcul théorique des modes vibrationnels issus des différentes phases en régime basses fréquences

⁴ Contrairement au fonctionnel HSE, le fonctionnel PBE est susceptible de sous-estimer le paramètre de maille, ce qui augmente la fréquence théorique des vibrations. Une correction par un décalage vers les basses énergies est donc nécessaire.

Le bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés pour les tendances des trois configurations montre la pertinence de cette comparaison. En combinant ces résultats avec les réponses SHG confirmant le caractère centrosymétrique de la phase AB', on pourrait assigner par élimination le type 2 à la structure AB'. A l'aide de ces mesures, on valide notre hypothèse qui postule la possibilité de stabiliser la phase AB' de la bicouche de WSe₂.

2.3.5 Cas d'une hétérostructure latérale 3R/AB'

Dans cette partie, on présente une hétérostructure latérale bicouche 3R/AB'. La Figure 2.14 montre une image optique d'une structure tricouche de WSe₂ où la région bicouche semble uniforme et continue. Les cartographies PL et Raman révèlent cependant un comportement distinct d'une partie de cette région bicouche (on distingue deux zones bicouche avec deux contrastes différents). Comme l'image optique, la topographie AFM ne montre aucune différence dans la zone bicouche, alors que l'image de phase AFM révèle une petite différence entre deux zones de la bicouche, qui correspondent aux régions identifiées sur les cartes Raman et PL.

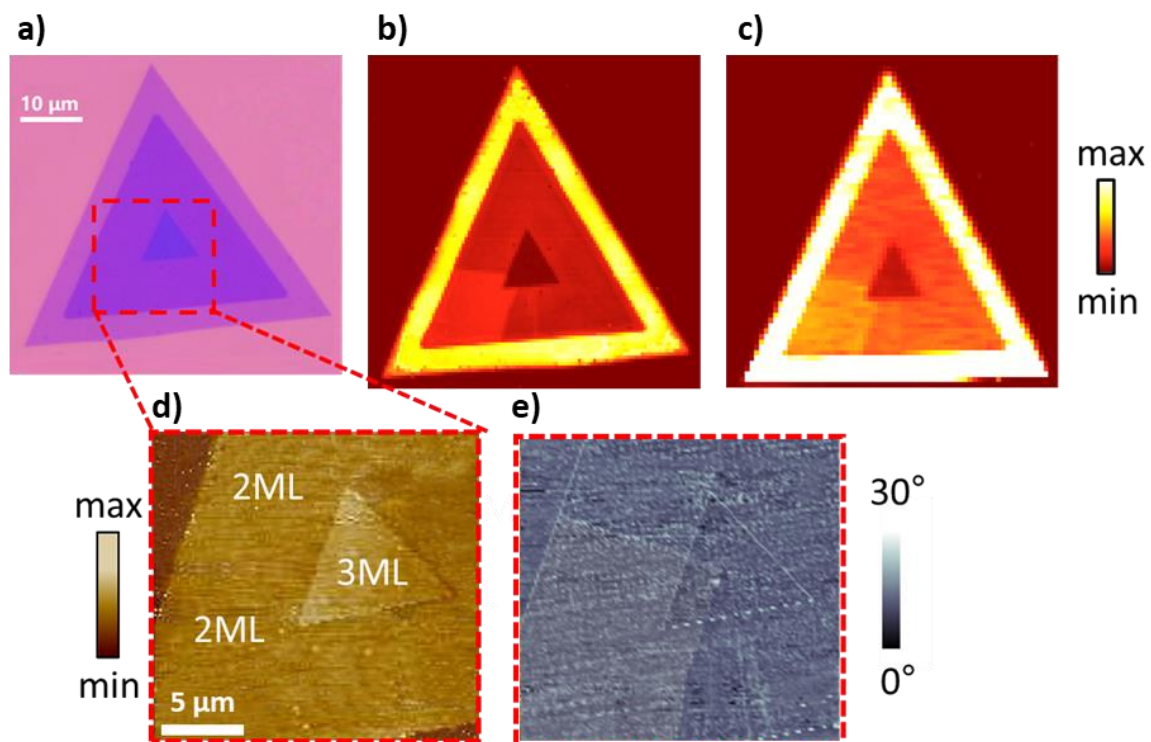


Figure 2.14: Hétérojonction latérale de l'empilement AB et AB'. (a) Image optique de feuillet tricouche présentant la jonction latérale. (b,c) Cartographies des intensités PL (intégration autour 1.6 eV) et Raman (intégration autour du 250 cm⁻¹). Les pas d'acquisition sont de 0.5 et 0.8 μm respectivement. (d,e) Topographie AFM et cartographie de phase sur la région autour de la partie claire

La Figure 2.15 présente des spectres Raman ponctuels issus des régions des

bicouches sombre et claire. On voit clairement la réponse plus intense issue de la partie claire (spectre vert) que l'on fait correspondre ici à la phase AB'. La normalisation des spectres montre aussi la différence des formes des réponses, qui correspond également à celle des empilement 3R et AB' étudiés ci-dessus.

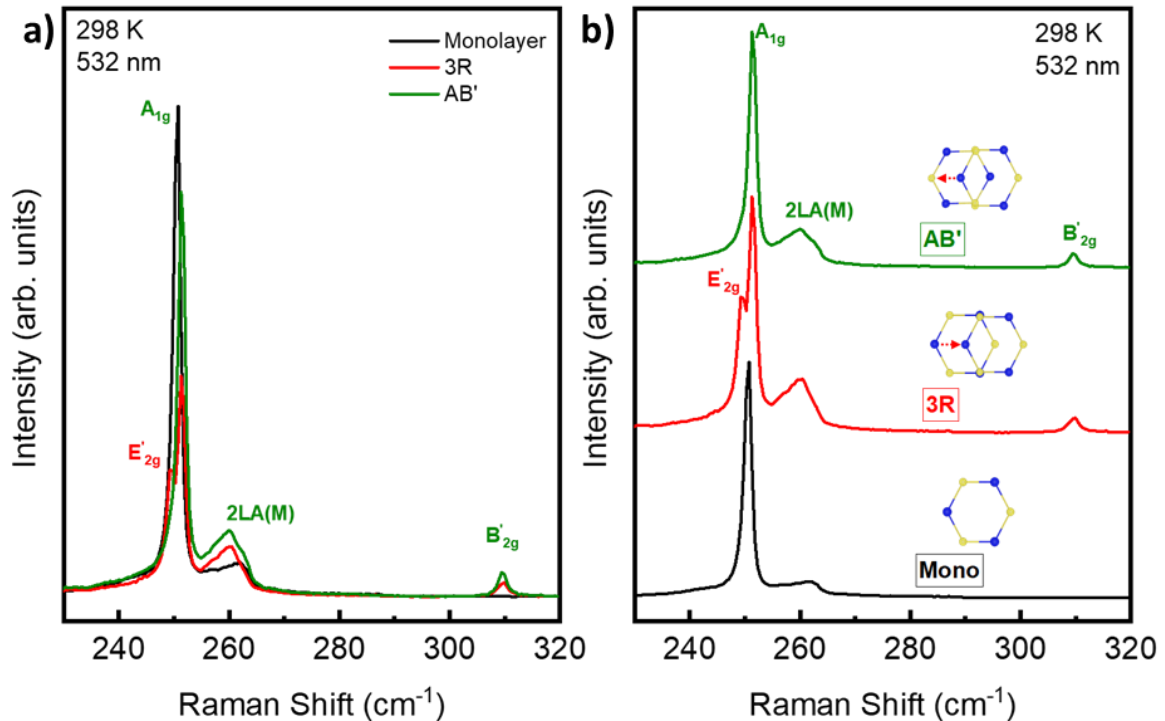


Figure 2.15: Spectres μ -Raman individuels issus des différentes zones, montrant des réponses distinctes. Les spectres noir, rouge et vert correspondent respectivement aux réponses des zones monocouches, bicouches sombres (3R) et bicouches claires (AB'). Les panneaux (a) et (b) représentent respectivement les spectres bruts et normalisés.

On est face à une hétérostructure latérale composé de deux phases AB (3R) et AB' (voir le schéma dans la Figure 2.16). Les conditions d'obtention d'une telle hétérostructure par croissance ne sont pas claires actuellement. Néanmoins, via ces mesures, on démontre qu'il est possible de les obtenir expérimentalement.

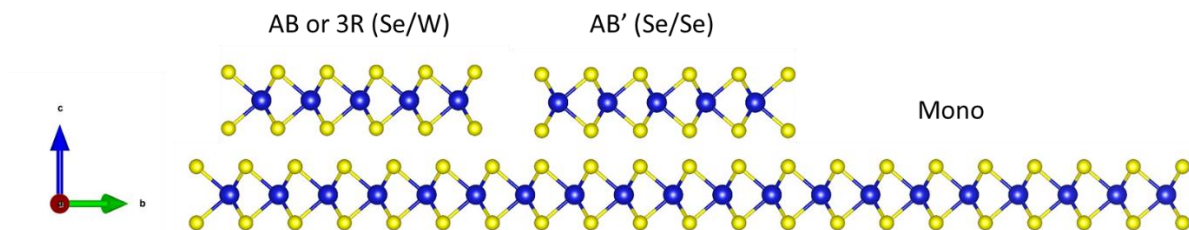


Figure 2.16: Schéma de la jonction latérale 3R/AB'

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord effectué une investigation théorique des différents empilements possibles des bicouches de WSe_2 ce qui nous a permis de comprendre les différentes structures cristallines et d'obtenir un ordre de stabilité de ces empilements. Les différentes structures de bandes électroniques ont ainsi été simulés par des calculs DFT (fonctionnelle HSE06 et PBE) pour un paramètre de maille optimisée.

Au niveau expérimental, les propriétés structurales et optiques de ces différents cristaux sont étudiées via les spectroscopies PL et micro-Raman et la génération de seconde harmonique. Les résultats ont permis de clarifier les réponses Raman des phases 3R et 2H. Ils ont permis d'établir une méthode pour identifier l'empilement non-conventionnel AB' , en ajoutant la spectroscopie Raman BF. Ces mesures optiques constituent une identification non ambiguë, rapide et non destructive de l'ordre d'empilement pour le WSe_2 et sont probablement transférables aux autres TMD de type MX_2 . En effet, les deux modes Raman caractéristiques sont totalement dégénérés pour le cas AB' (forme similaire à la réponse de la structure 2H). Quant aux mesures Raman en basses fréquences, le rapport d'intensité des modes S1/B1 et les largeurs à mi-hauteur des pic relatifs à ces modes diffèrent et constituent des signatures distinctes entre les empilements. En outre, l'intensité SHG des couches en phase 3R est plus importante que celle issue des monocouches, tandis qu'elle disparaît totalement pour la phase AB' . En plus, nous avons observé une hétérostructure latérale bicouche 3R/ AB' qui regroupe les deux phases.

Ce chapitre constitue donc un bon point de départ pour la compréhension des constructions cristallines et la stabilité des bicouches TMD, ainsi que pour la mise en œuvre des techniques de caractérisation optique non-destructrices que nous pouvons utiliser.

3 Étude de la phase rhomboédrique de 2 ML WSe₂ pour deux configurations : 2D et 2D/3D

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de 2 ML WSe₂ avec un empilement de type 3R (AB). La première partie concerne une étude des propriétés électroniques de structures 3R WSe₂ obtenue par CVD au C2N, puis la seconde partie est consacrée à l'étude de structure quasi-vdW de 2 ML WSe₂/GaP(111)B épitaxiée par croissance MBE à l'IEMN. Par rapport à la bicouche WSe₂ de structure 2H (AA'), cette variante 3R (AB) présente une polarisation permanente hors du plan ainsi qu'une polarisation de spin au point K. Nous étudions ici le couplage entre ces bicouches 3R de WSe₂ et un semiconducteur III-V conventionnel. Une analyse des propriétés structurales de chaque type de 2 ML WSe₂ est réalisée à l'aide de photoémission par rayons X en comparant les résultats expérimentaux à la structure de bande théorique calculée par DFT. L'ensemble de la zone de Brillouin a été exploré et nous avons réussi à extraire des valeurs physiques intrinsèques telle que la valeur de couplage spin-orbite (SOC), le niveau de dopage, les masses effectives aux points K et Γ .

Les résultats de chapitre ont été publiés dans l'article " Mahmoudi et al, Phys. Rev. B 108, 045417 [150]" sur les structures fabriquées au C2N et " Mahmoudi et al ACS Nano 2023, 17, 21, 21307–21316 [158]" pour les structure WSe₂ sur GaP, travail effectué en collaboration avec le groupe IEMN à Lille.

3.1 La structure de bandes électroniques de 2 ML WSe₂ : 2H versus 3R

Pour rappel, l'empilement rhomboédrique (3R) aboutit à une structure hexagonale centrée avec la disparition du centre d'inversion. Contrairement à l'empilement (2H) qui présente une structure hexagonale éclipsée, cette brisure de la symétrie dans le cas 3R est responsable d'une forte modification des propriétés optiques de la structure (voir le Chapitre 2).

Cette différence de structure atomique se manifeste dans la structure des bandes électroniques. La Figure 3.1 a et b présente une superposition des deux structures de bande théoriques des deux phases 2H et 3R obtenus par un calcul DFT, en tenant compte de l'effet de l'interaction spin-orbite⁵. Les calculs sont représentés selon la direction de haute symétrie Γ -K-M- Γ de la première zone de Brillouin. On remarque ici que la structure de bande de la phase 3R (rouge) présente un dédoublement de bandes au point Q en bas de la bande de conduction dû à la brisure de la symétrie

⁵ Le couplage spin-orbite (SOC) est un effet relativiste qui provoque la division des bandes électroniques dans de nombreux matériaux. Cet effet n'est pas pris en compte dans les calculs standards.

cristallographique par rapport à la structure de bande 2H (bleue). Ce dédoublement des bandes au point K est de l'ordre de 70 meV et il est à noter que cet écart est difficile à résoudre expérimentalement. La Figure 3.1c montre l'effet de la polarisation de spin sur les bandes en K pour les phases 2H et 3R respectivement. Pour la phase 3R, lorsque l'interaction spin-orbite est prise en compte, elle induit la division des bandes avec une polarisation de spin inversée au point K. Les bandes deviennent ainsi doublées et polarisées en spin. Les couleurs rouge et bleu correspondent à la dégénérescence des spins « up » et « down » respectivement. Cette polarisation de spin peut être modulée à sous l'effet d'un champ électrique externe perpendiculaire [159].

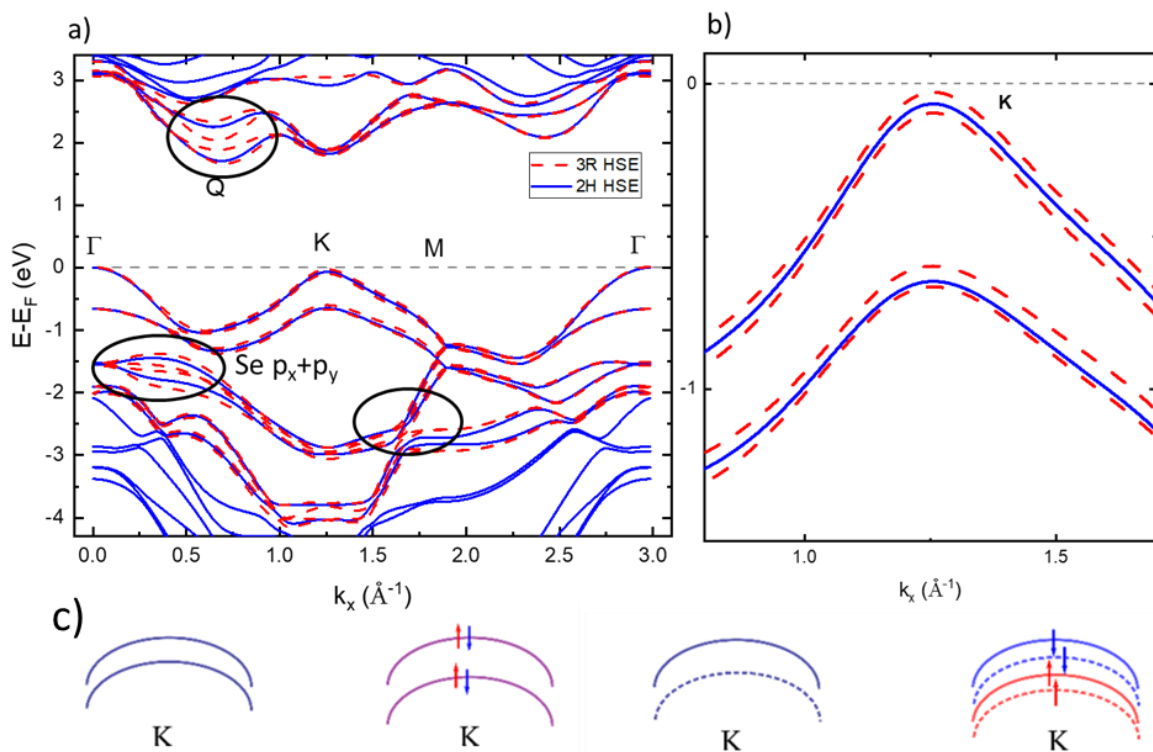


Figure 3.1: a) Comparaison des structures de bandes théoriques des bicouches de WSe_2 dans les phases 2H et 3R avec couplage spin-orbite. b) Agrandissement autour du point K. c) Polarisation en spin des bandes électroniques autour du point K pour les structures 2H et 3R avec et sans prendre en compte la couplage spin-orbite (de gauche à droite). Adaptée de [160]

La Figure 3.2 montre la structure de bandes de la phase 3R pour chaque spin. On constate que chacune des bandes du haut de la bande de valence (BV) est polarisée en spin (spin "up" en rouge et spin "down" en noir). Cette polarisation en spin est totalement absente dans le cas de la phase 2H. En effet, la géométrie dans le cas 2H possède une symétrie d'inversion, ce qui implique une compensation de spin up et down et aboutit à une structure bicouche non polarisée en spin même si les monocouches sont polarisées en spin en K et K'. Autrement dit, la superposition des vallées K et K' induit l'annulation globale de la polarisation en spin pour cet

empilement.

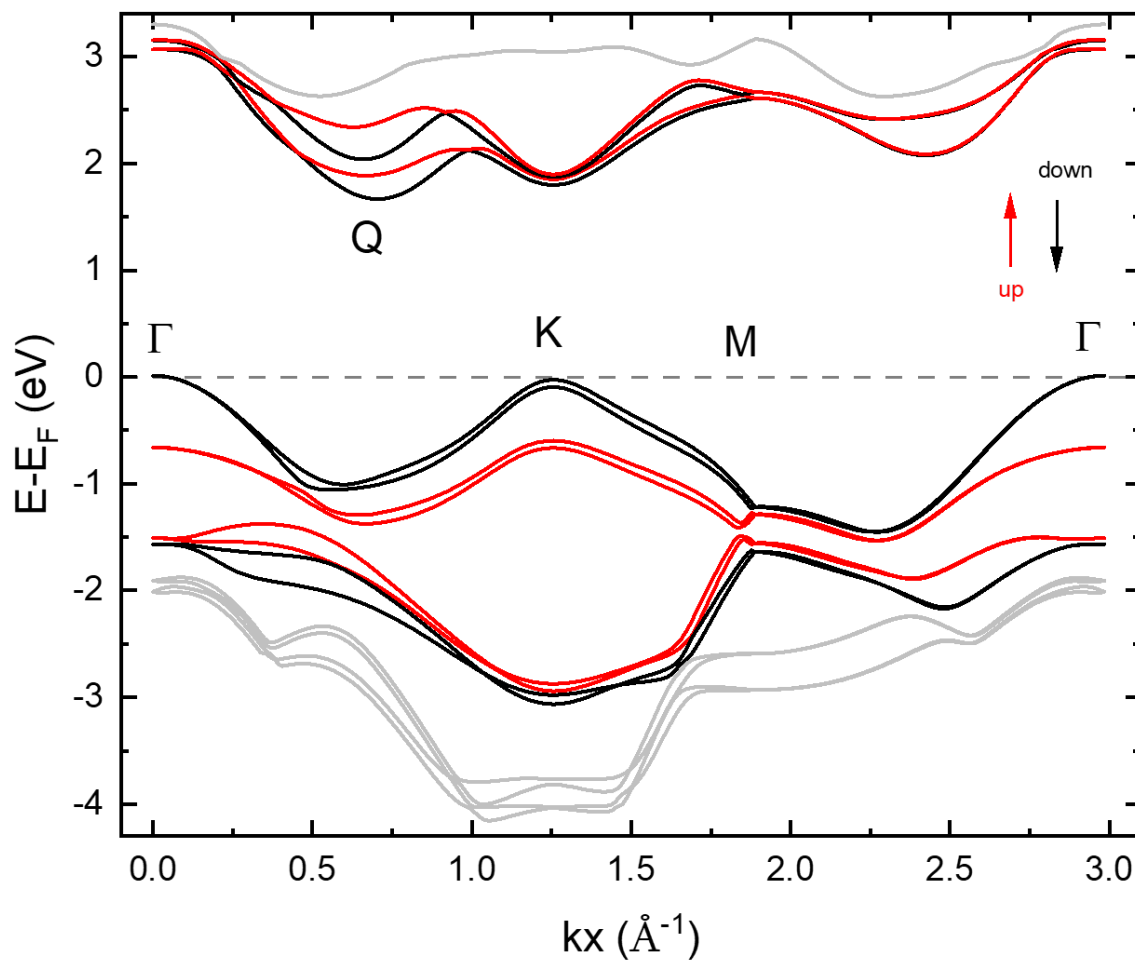
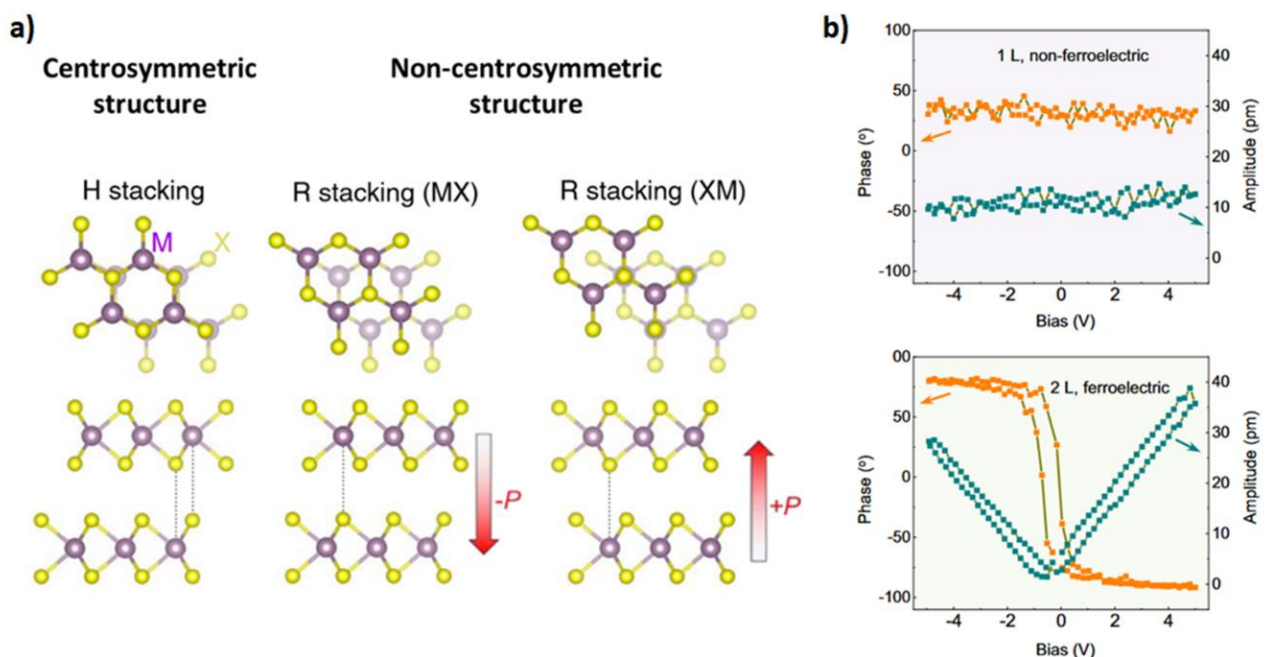


Figure 3.2: Calcul de la structure de bande polarisée en spin pour la phase 3R en prenant en compte l'interaction spin-orbite

Un autre effet de la brisure de symétrie de la phase 3R est l'apparition d'une polarisation spontanée. Dans cette géométrie, les atomes aux centres des hexagones créent des dipôles. L'absence du centre d'inversion permet un transfert de charge intercouche par hybridation entre les états occupés d'une couche et les états inoccupés de l'autre couche, ce qui génère un moment dipolaire électrique hors-plan et induit une ferroélectricité interfaciale intrinsèque (Figure 3.3 a) [161–164]. Cet effet a été mis en évidence récemment dans le travail de Chang et al. [163] pour des bicouches de WS₂ 3R comme le montre la Figure 3.3 b. Des mesures quantitatives du cycle d'hystérésis ferroélectrique ont été obtenues par microscopie à force piézoélectrique ("PFM" pour "piezo force microscopy" en anglais) sur des structures de 1 et 2 ML de WS₂. Elles confirment l'absence de toute réponse dans le cas monocouche et la présence d'une hystérésis en phase et en amplitude pour la structure de 2 ML 3R.

Pour les structures 3D, la polarisation rémanente des matériaux ferroélectriques

classiques est largement supérieures à la polarisation rémanente pour les structures 2D. Pour une épaisseur de 240 nm du PZT, elle peut atteindre $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [165]. Cependant, pour des épaisseurs de 6 et 16 nm de HZO et de HfO, cette valeur baisse à $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [166] et $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [167] consécutivement. Ces valeurs restent suffisantes pour des applications qui intègrent ces matériaux dans des transistors à effet de champ. Pour des couches fines de l' In_2Se_3 (2D) par exemple, la polarisation rémanente est de l'ordre de $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [168]. Même si les ordres de grandeur de la ferroélectricité dans les 2D restent généralement plus faibles en comparant avec les 3D ferroélectriques usuelles, la ferroélectricité dans les empilements 3R peut être plus étudiée vu le grand potentiel en miniaturisation des dispositifs de stockage d'information comme les mémoires non-volatiles et la réduction de consommation d'énergie qui peuvent émerger en intégrant des 2D ferroélectriques [169].



3.2 Système 2D/2D : transfert de 3R-bicouche WSe_2 sur graphène/SiC(0001)

3.2.1 Transfert chimique de la structure 2ML WSe_2 sur le substrat de graphène

Dans cette partie, nous avons travaillé sur des couches de WSe_2 avec un empilement de type 3R obtenu par une croissance CVD présenté dans le chapitre 2. Pour les mesures XPS/ARPES, il est préférable d'utiliser un substrat conducteur pour éviter les effets de charge. En effet, les charges photo-excitées, quittant le matériau lors de la

mesure par photoémission, peuvent être renouvelées grâce au substrat conducteur. Une étape de transfert de 2D de son substrat de croissance SiO_2 à un substrat graphène/ $\text{SiC}(0001)$ est ainsi nécessaire. Ce dernier présente des propriétés de conduction et il est de plus adapté aux TMDs, étant un matériau de type van der Waals et pour son hybridation orbitale de type sp^2 . Ce type d'hybridation lui confère un aspect inerte et minimise la formation de liaisons covalentes avec les atomes des autres matériaux 2D ou des réactifs utilisés lors de la procédure de transfert. Les couches de graphène utilisées ici ont été obtenues par sublimation des atomes de silicium à la surface du carbure de silicium (SiC) dopé [170]. Le substrat $\text{SiC}(0001)$ a été chauffé à 1000°C puis 1550°C sous une atmosphère d'argon (Ar) permettant une graphitisation contrôlée.

Pour le transfert de WSe_2 , j'ai utilisé principalement une méthode de transfert chimique dans un milieu aqueux [171–173]. La Figure 3.4 résume les étapes de la procédure optimisée. La première étape consiste à déposer un polymère (on opte pour le PMMA car il est hydrophobe) sur la couche de WSe_2 à l'aide d'une étape d'enduction centrifuge ("spin coating" en anglais). Nous utilisons une solution de gravure d'hydroxyde de potassium (KOH) chauffée à 70°C à une concentration optimisée (10 à 15% en masse). Cette faible concentration permet de préserver le polymère contenant le matériau 2D. En introduisant l'échantillon dans la solution de gravure, le KOH grave le substrat, s'intercale entre le 2D et le substrat SiO_2 et accélère la procédure de délamination, ce qui aboutit à la séparation du polymère et du substrat de croissance. Afin d'arrêter la gravure due au KOH, le polymère flottant doit être rincé à l'eau dé-ionisée plusieurs fois. Après rinçage, on enlève la membrane de polymère ("Fishing" en anglais) pour la déposer sur le substrat hôte (le graphène dans notre cas). Enfin, on laisse l'échantillon sécher afin de favoriser l'adhésion des 2D au substrat hôte et on élimine le PMMA via un rinçage à l'acétone. Les limites de cette méthode résident dans la difficulté de contrôler l'angle et la position du dépôt, car la récupération des TMD sur le polymère se fait manuellement. De plus, la méthode présente plusieurs risques liés à une mauvaise manipulation ou à des facteurs involontaires, pouvant entraîner la perte des TMD lorsque le polymère s'empile, se déchire, ou disparaît dans la solution de gravure ou lors du rinçage. Le taux de réussite du procédé est supérieur à 50 % et peut s'améliorer avec l'expérience.

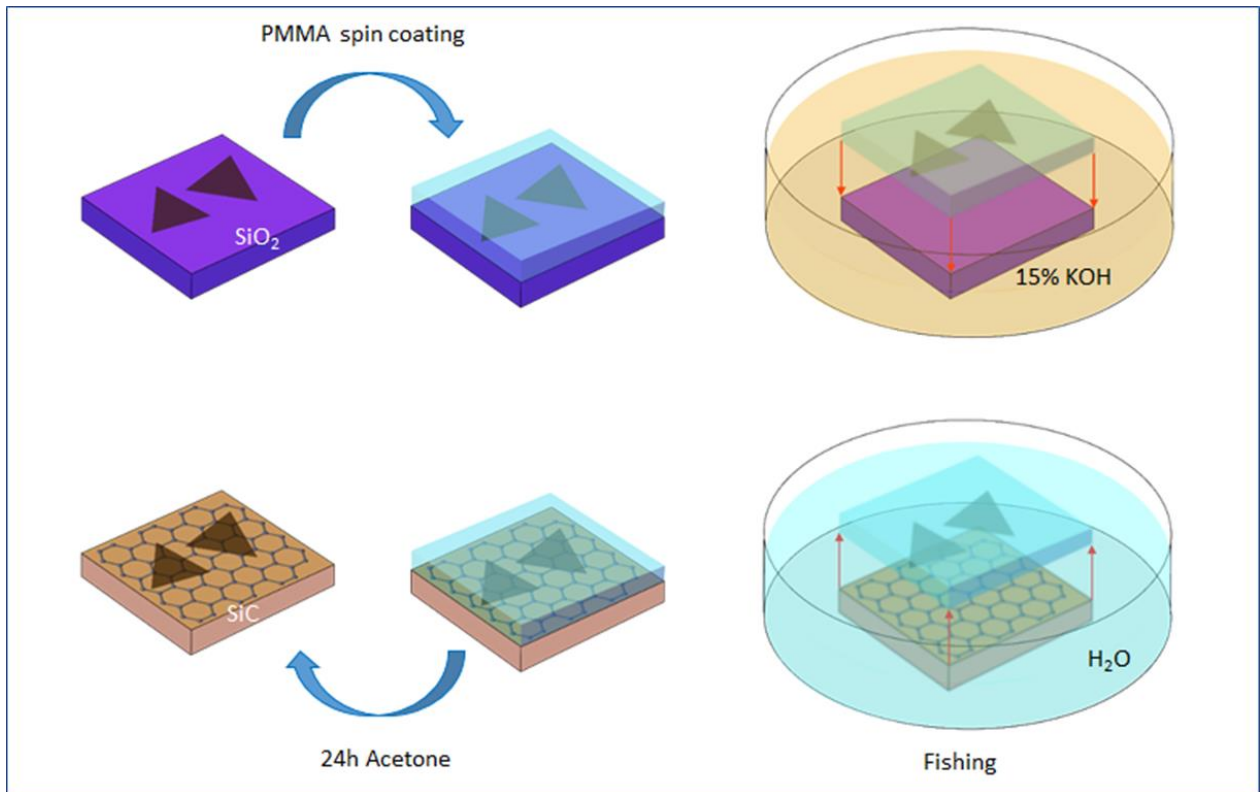


Figure 3.4: étapes du transfert humide des 2D du substrat de croissance (SiO₂) vers le substrat hôte (graphène sur SiC)

Nous avons transféré un feuillet équivalent à celui présenté sur la Figure 2.7 a). L'image optique de notre feuillet montre une épaisseur de 2ML au centre du triangle et 1ML en périphérie du triangle. A partir de l'orientation des triangles, l'angle entre les deux plans étant de zéro degré, la structure du 2ML semble être 3R. La Figure 3.5 a) et la Figure 3.5 b) montrent deux images optiques avant et après le transfert de 2 ML WSe₂ sur le SiO₂ et le graphène/SiC(0001) respectivement. L'image optique montre l'absence de défauts et de résidus pour la structure de 2 ML de WSe₂/graphène. On constate aussi que la forme du triangle est parfaite et que le matériau 2D reste, à première vue, inchangé par la procédure de transfert. Pour confirmer la nature d'empilement 3R après le transfert, j'ai effectué des mesures de spectroscopie micro-Raman. La Figure 3.5 c) montre une comparaison du spectre micro-Raman de 2 ML WSe₂/Graphène (après transfert) et 2 ML WSe₂/SiO₂ (avant transfert). La forme du spectre ainsi que les positions et la largeur à mi-hauteur des pics des modes vibrationnels A_{1g}, E'_{2g} et 2LA(M) sont conservées. Ce résultat confirme la conservation de l'empilement de la phase 3R et démontre que le procédé de de transfert (ainsi que le substrat choisi) n'affecte pas les propriétés structurales et optiques du feuillet de WSe₂ déposé.

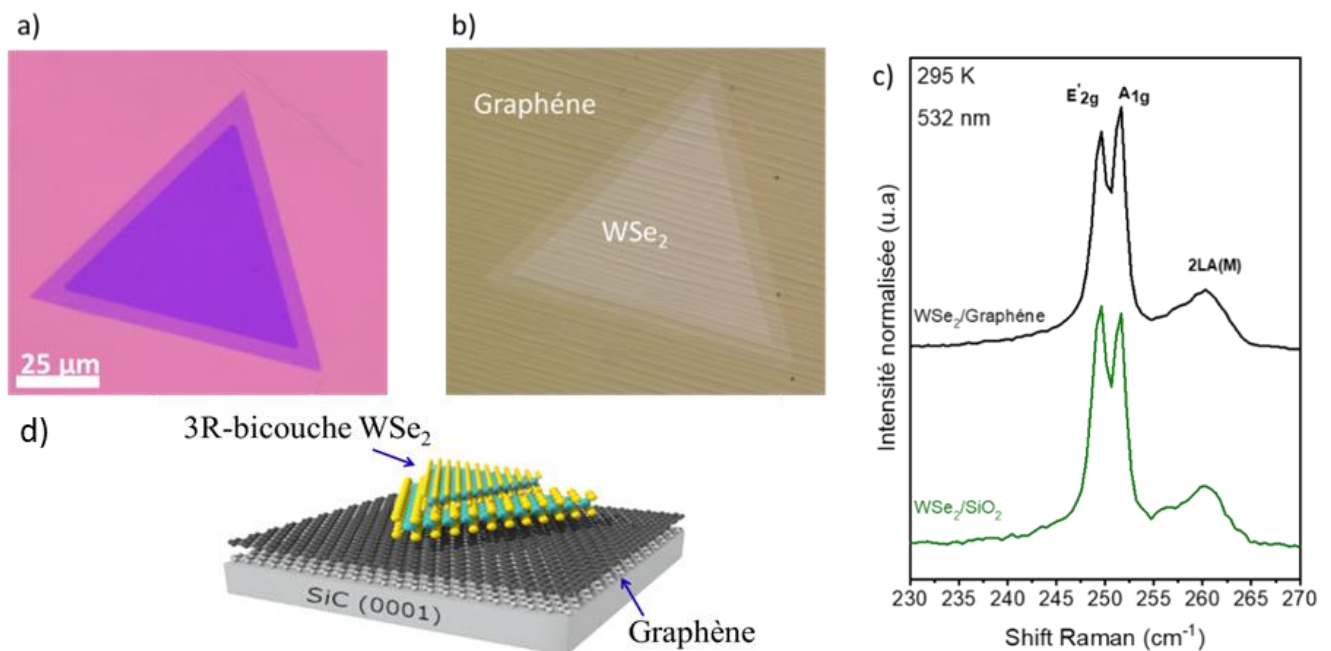


Figure 3.5: a, b) Image optique de la structure de WSe_2 sur le SiO_2 et sur le graphène, avant et après transfert, respectivement. c) Comparaison des spectres Raman avant et après le transfert (sur SiO_2 et sur graphène). d) Schéma de l'hétérostructure formée par la bicouche WSe_2 3R transférée sur graphène/ SiC .

3.2.2 Étude de l'interface 2ML WSe_2 /Graphène par XPS

Pour étudier l'environnement chimique de 2 ML WSe_2 /Graphène nous avons effectué des mesures par spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS). Ces mesures sont effectuées sur la ligne TEMPO avec une énergie de photon $h\nu = 385$ eV et une température de 295 K (l'échantillon a subi un dégazage à 200 °C pendant quelques heures). La Figure 3.6 présente la déconvolution des spectres XPS de W-4f et Se-3d. Le pic W-4f du WSe_2 est ajustée par un doublet aux énergies de liaison de 32.9 et 35 eV, correspondant respectivement aux niveaux d'énergie W-4f_{7/2} et W-4f_{5/2}. Le pic Se-3d du sélénium est un doublet unique aux énergies de liaison de 55.1 eV et 56 eV, correspondant respectivement aux niveaux d'énergie Se-3d_{5/2} et Se-3d_{3/2}. La présence exclusive de doublets correspondant aux niveaux de cœurs de deux atomes W et Se confirme l'absence totale de toute hybridation avec d'autres éléments tel que le carbone du substrat. L'absence totale du pic O-2p de l'oxygène, ou de pics liés à des liaisons W-O, réduit la probabilité d'oxydation et confirme la pureté de l'environnement et la composition chimique du WSe_2 transféré sur graphène. Ces spectres XPS confirment aussi la qualité de l'interface entre le WSe_2 /graphène avec une absence de contaminant à cette interface.

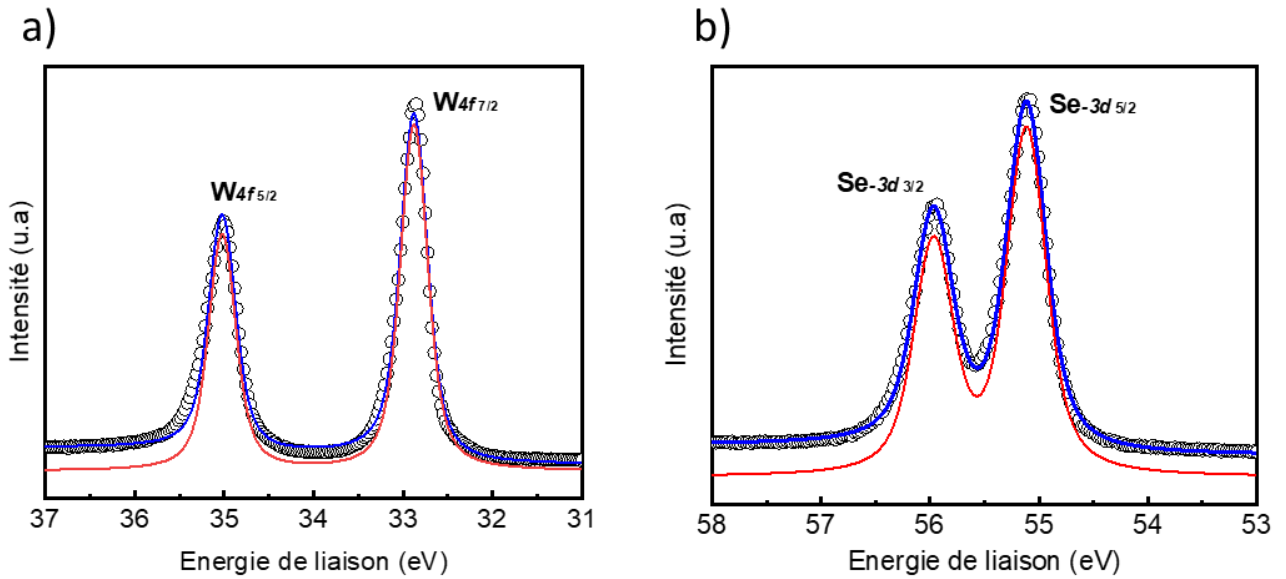


Figure 3.6: Spectres XPS acquis sur la structure bicouche WSe_2 sur un substrat de graphène/SiC. a et b) Spectre XPS haute résolution (bleu) avec la déconvolution de doublets 4f et 3d relatifs au tungstène et sélénium respectivement (rouge)

3.2.3 Structure de bandes de 2 ML WSe_2 /Graphène : Mesures nano-ARPES

Dans le but d'étudier la structure de bandes électroniques du WSe_2 /graphène, nous avons réalisé des mesure ARPES. Pour obtenir la structure de bandes de la zone 2 ML uniquement, il est nécessaire d'utiliser un faisceau de taille réduite ce qui est possible grâce à la nano-ARPES. Les mesures nano-ARPES peuvent être effectuées sur la ligne Antares du synchrotron SOLEIL, qui dispose d'un faisceau focalisé permettant d'atteindre une résolution spatiale entre 600 nm et 1 μ m [174,175] (Figure 3.7 a). Sur cette ligne, le faisceau est focalisé à l'aide d'une zone plate de Fresnel (FZP pour "Fresnel zone plate" en anglais). La Figure 3.7 b) montre une cartographie spatiale de l'intensité du pic du W-4f_{7/2} à 95 eV. Cette carte permet une localisation précise du feuillet transféré et confirme son homogénéité. Les deux contrastes entre les zones 1 ML et 2 ML sont en bon accord avec l'image optique (Figure 3.5 b). La Figure 3.7 c) montre une coupe isoénergétique typique à -2 eV au-dessous de niveau de Fermi. La zone de Brillouin relative à la structure présente les points de hautes symétries Γ et K et l'observation des six tâches (points K et K') montre la structure hexagonale de WSe_2 . La présence d'un unique ensemble de 6 tâches confirme la nature mono-domaine de la structure. En effet, si le cristal était composé de plusieurs domaines avec des orientations différentes, on observerait dans l'espace réciproque des multiples de 6 tâches ou un cercle continu dans la limite polycristalline. La Figure 3.7 d) montre la dispersion ARPES selon la direction Γ K pour une grande gamme d'énergie donnant une vue globale sur les bandes de valence de la structure étudiée. Au point Γ , deux bandes paraboliques sont visibles au niveau du VBM ce qui confirme l'épaisseur bicouche de l'échantillon mesuré.

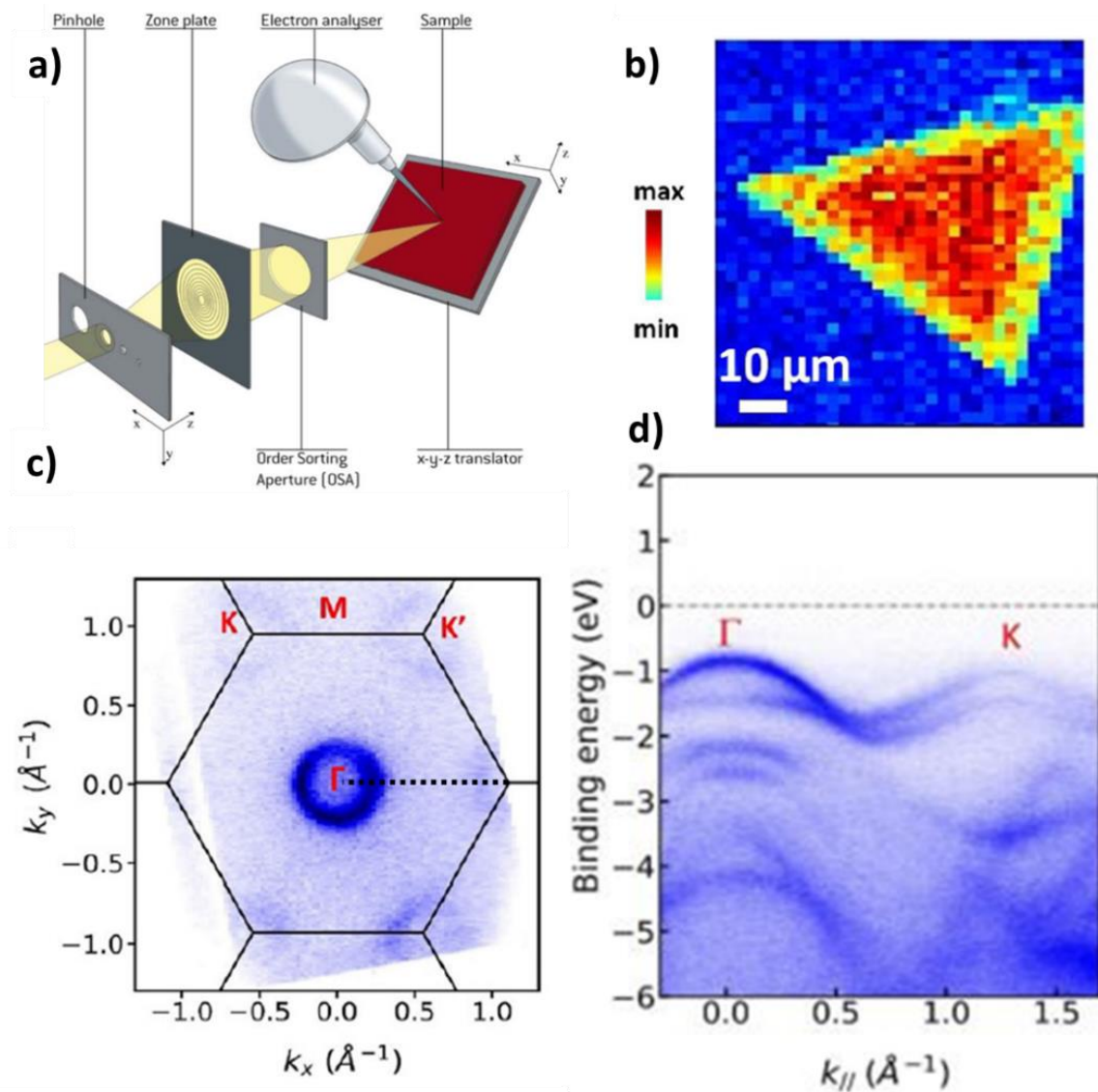


Figure 3.7: (a) schéma de l'équipement nano-ARPES, connecté à une ligne de faisceau optique équipée d'une FZP. b) Cartographie ARPES résolue spatialement de l'échantillon bicouche WSe₂ (c) Coupe isoénergétique pour une énergie de liaison de -2 eV (d) Dispersion suivant la direction ΓK en fonction de l'énergie.

La Figure 3.8 a et b) montre la dispersion ARPES et la dérivée seconde en énergie, afin de mieux visualiser les bandes. Cette image montre un maximum de la bande de valence à -0.7 ± 0.03 eV par rapport au niveau de Fermi ($E_F=0$ eV). La distance latérale entre les points Γ et K extraite de ces données expérimentales vaut $\Delta_{\Gamma K} = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est en accord avec la distance calculée théoriquement (1.27 \AA^{-1}) en utilisant un paramètre de maille de réseau de 3.3 \AA . L'écart en énergie entre les deux vallées vaut $\Delta_{\Gamma K} = 40 \pm 2$ meV avec la vallée Γ qui est plus haute que la vallée K; c'est la signature d'une bande interdite de nature indirecte pour l'épaisseur bicouche. La Figure 3.8 c) montre les courbes de distribution de l'énergie (EDC pour "energy distribution curve" anglais) aux points K et Γ couplé à la quantification par des formes Gaussiennes pour estimer la largeur et l'écart entre les bandes. Au point K, l'écart

entre les deux bandes de valence correspond au couplage spin-orbit $\Delta_{\text{SOC}} = 550 \pm 20$ meV et au point Γ , la séparation entre les deux bandes est d'environ 620 ± 20 meV. Ces valeurs sont en accord avec les calculs DFT (voir ci-dessous).

Pour déterminer les valeurs des masses effectives au point Γ et K. Nous avons utilisé une approximation parabolique de la bande autour de ces deux points. La dispersion E en fonction de k peut être localement décrite par l'équation : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + E_0$ avec E_0 est l'énergie du maximum de la bande de valence, \hbar est la constante de Planck réduite et m^* est la masse effective de la bande. Les masses effectives des électrons au point K pour les bandes supérieures et inférieures sont estimées à $0.48 \pm 0.02 m_e$ et $0.73 \pm 0.02 m_e$ respectivement. m_e est la masse de l'électron libre. En Γ , les bandes sont plus aplaties, on estime de $0.64 \pm 0.02 m_e$ et $1.08 \pm 0.02 m_e$ pour les bandes supérieures et inférieures respectivement.

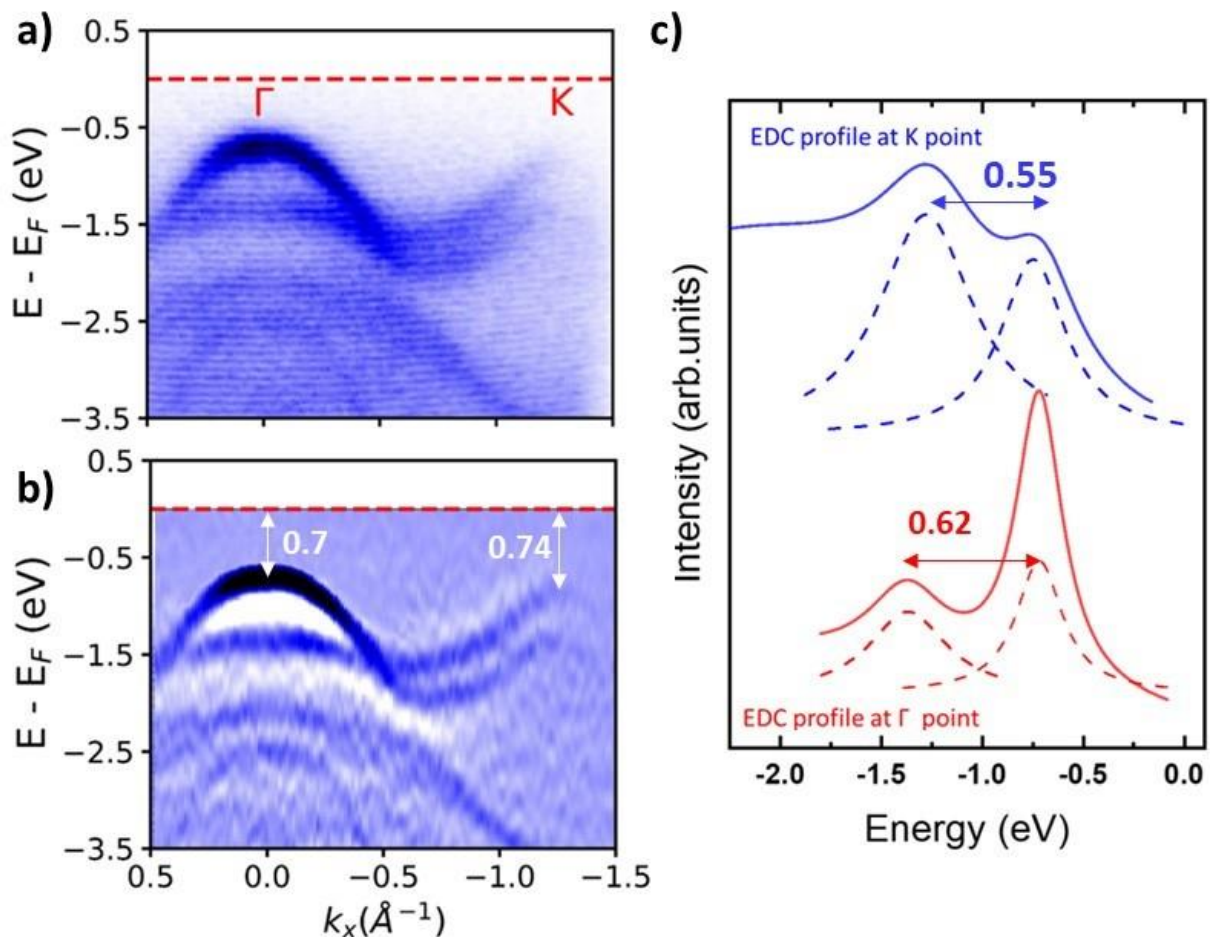


Figure 3.8: (a) Image ARPES de 2 ML WSe₂ selon la direction ΓK (La ligne en pointillés montre le niveau de Fermi). (b) La dérivé seconde de l'image ARPES pour améliorer la visibilité des bandes. (c) Courbes de distribution d'énergie intégrées au niveau des points K (en bleu) et Γ (en rouge)

3.2.4 Structure de bandes de 2 ML WSe₂/Graphène : Comparaison expérience/théorie :

Les Figure 3.9 a et b) montrent une superposition de la structure de bande expérimentale avec la structure de bande théorique calculée selon la fonctionnelle hybride HSE et en approximation GW. En superposant les deux calculs sur la structure de bandes expérimentale, nos résultats montrent un bon accord entre les mesures expérimentales et les calculs. Cependant il y a une légère différence dans le haut de la BV. En effet, pour le cas de HSE06 le maximum de la BV est localisé en Γ avec un écart vertical $\Delta_{\Gamma\text{KL}} = 40$ meV. Cependant, les calculs issus de l'approximation GW donnent un maximum de la BV en K avec $\Delta_{\Gamma\text{KL}} = 100$ meV. Numériquement, la différence entre ces énergies est sensible essentiellement au paramètre de maille de réseau et au choix de la fonction de corrélation d'échange⁶, comme discuté lors de l'étude des monocouches de TMD [176]. Expérimentalement, la présence de contraintes ou de déformations peut aussi être à l'origine de ces écarts en énergie [177].

La correspondance générale des spectres expérimentaux avec les données théoriques issues d'une structure de 2 ML WSe₂ 3R sans substrat confirment la nature vdW de l'interface et que le découplage électronique du WSe₂ par rapport au substrat. Le TMD ne subit donc pas (ou très peu) de contraintes de contraction ou de dilatation imposées par le substrat. Grâce à ce découplage, il est possible de déterminer la structure de bande intrinsèque de la bicouche de WSe₂. Ce découplage électronique est en accord avec des mesures de photoémission a été reporté par Klein et al. [178] pour l'étude de la monocouche de WS₂ préparée par épitaxie sur un substrat de graphène.

⁶ L'énergie totale DFT (EDFT) se décompose en plusieurs termes incluant l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}). Les différents types de calcul essayent de mieux estimer ce terme via des approches différentes afin de s'approcher de l'EDFT exacte.

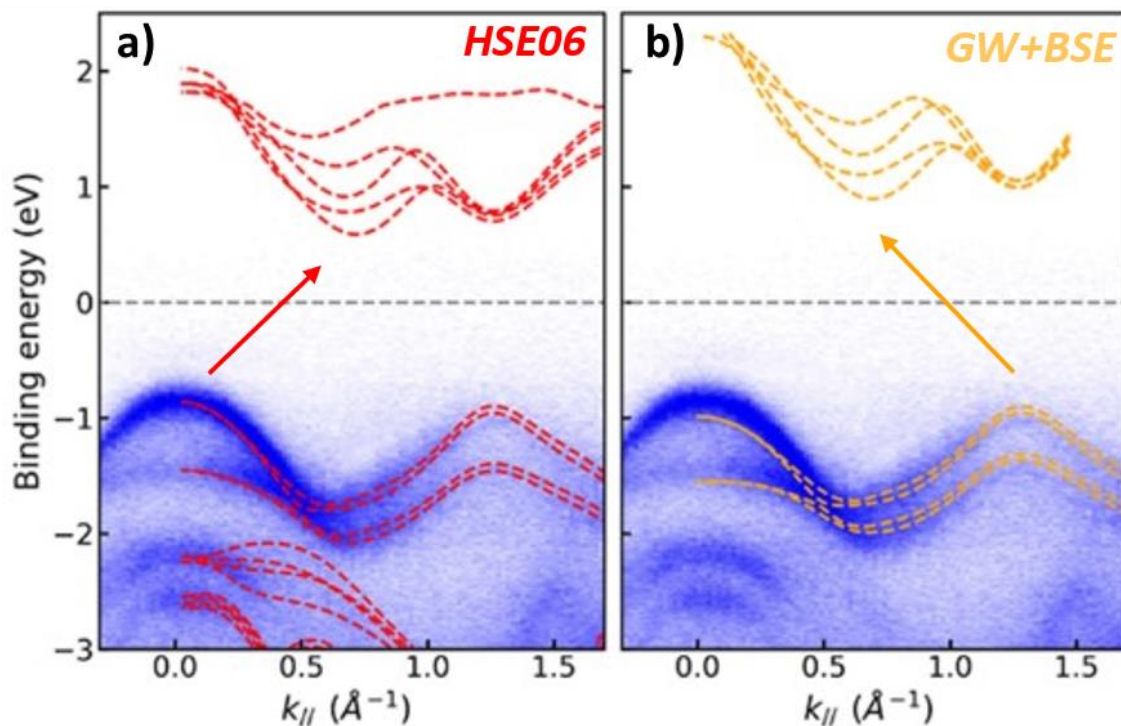


Figure 3.9: Correspondance entre la structure de bande expérimentale de la bicouche WSe₂ 3R et les calculs théoriques. (a,b) La superposition des calculs DFT issus des méthodes HSE (en rouge) et GW en utilisant l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) (en jaune) avec les données expérimentales montre une meilleure estimation de la position de la vallée Γ par les calculs HSE

Cette première mesure de la structure des bandes électroniques a permis de confirmer la stabilisation de la phase rhomboédrique et la possibilité de la transférer chimiquement. Néanmoins, notre croissance CVD n'aboutit qu'à des feuillets triangulaires de quelques dizaines de microns de taille, ce qui est relativement grand par rapport aux feuillets obtenues par exfoliation, mais pour avoir du WSe₂ sur des surfaces plus larges avec une couverture complète, une croissance MBE est nécessaire.

3.3 Système 2D/3D : 3R-bicouche WSe₂ sur GaP(111)B

La croissance directe de matériaux bidimensionnels sur des substrats semi-conducteurs 3D donne lieu à des hétérostructures hybrides 2D/3D qui peuvent apporter des propriétés supplémentaires, tout en conservant les spécificités des matériaux 2D et 3D [179,180]. Par exemple, dans la référence [181], Lee et al. ont réalisé une hétérojonction de type van der Waals entre du p-WSe₂ et du n-Ge légèrement dopée afin de minimiser le temps de réponse (la transition ON/OFF). Pour une excitation en lumière visible (638 nm), ils ont abouti à une durée de 3 μ s pour un seul cycle de modulation du photo-courant. Dans notre cas, on couvre l'étude de l'hétérostructure obtenue par croissance par épitaxie par jet moléculaire de diséléniure de tungstène sur un substrat de phosphure de gallium (GaP). La méthode MBE permet d'accéder à de grandes surfaces de WSe₂ sur des échantillons de GaP

dont les dimensions latérales atteignent quelques centimètres. Le choix du matériau GaP est effectué car il présente une bande interdite indirecte de valeur 1.97 eV à K- Γ et 2.27 ± 0.01 eV au point K à l'ambiante [182,183]. La bonne qualité du substrat monocristallin et sa compatibilité avec les processus de fabrication à grande échelle en font un substrat approprié pour la croissance 2D, avec des perspectives d'applications industrielles [184–186]. Les hétérostructures formées par les matériaux 2D avec des semiconducteurs 3D conventionnels III-V ouvrent de nouvelles opportunités pour des intégrations de type 2D/3D, ainsi que des perspectives combinant les propriétés électroniques et optiques de ces deux types de matériaux.

3.3.1 Croissance quasi-vdW du matériaux 2D/substrat 3D

La structure WSe₂/GaP(111)B présente un très fort désaccord de maille de l'ordre de 14% entre les deux matériaux, ce qui favorise une épitaxie de type van der Waals ou quasi-van der Waals entre les deux couches. En effet, le type d'interaction entre substrat et le matériau est déterminée par l'écart entre les paramètres des deux réseaux cristallins. L'épitaxie est considérée comme conventionnelle lorsque des liaisons covalentes (fortes) se forment entre le film et le substrat. Dans ce cas de figure, un désaccord important engendrera des dislocations à l'interface comme le montre la Figure 3.10 a). Dans une épitaxie de type van der Waals (TMDs/Graphène, TMDs/TMDs), le substrat et le film sont liés par l'intermédiaire des forces de van der Waals [187]. L'épitaxie peut alors se dérouler sans contrainte même si les désaccords de maille sont importants [188] (Figure 3.10 b). En se basant sur ce concept, des travaux [50,189–191] ont étudiés la passivation de surface des substrats 3D conventionnels pour réaliser la croissance directe de matériaux van der Waals (Figure 3.10 c). Afin d'éviter la formation liaisons covalentes entre le substrat GaP(111) et la couche de TMDs, une passivation du substrat est indispensable. Ce type de croissance 2D/3D est appelé croissance quasi-vdW.

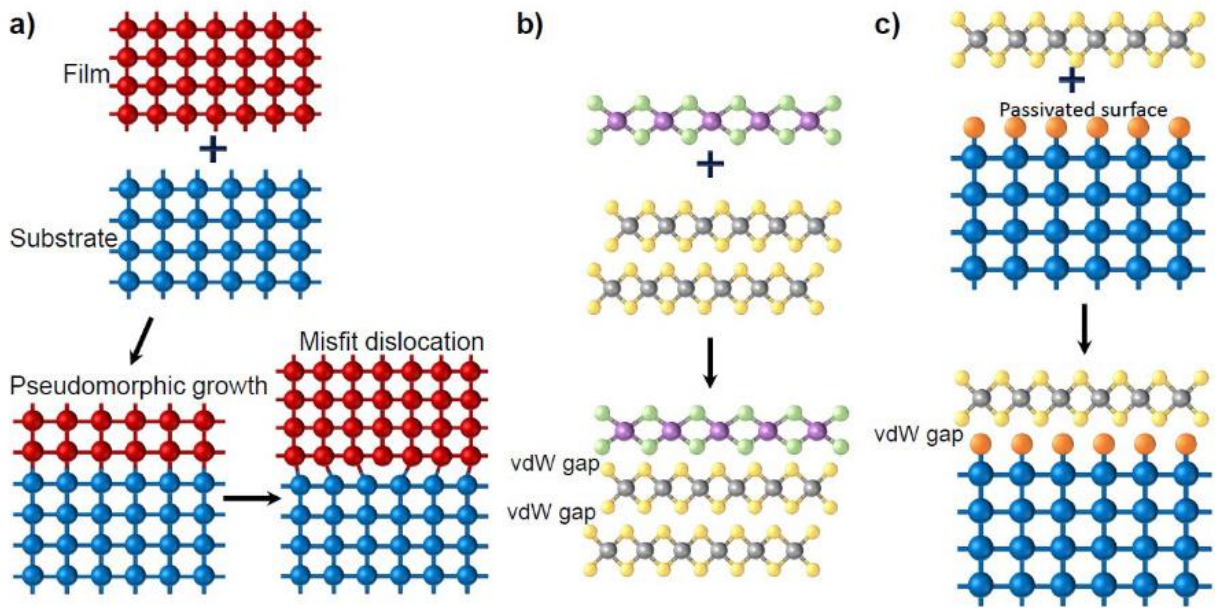


Figure 3.10: Schéma des différents types d'épitaxie. (a) Épitaxie conventionnelle où les dislocations s'introduisent pour atténuer la contrainte due au désaccord entre les deux réseaux. (b) Épitaxie de van der Waals où les films et le substrat n'ont pas de liaisons pendantes. (c) Épitaxie de van der Waals sur un substrat 3D conventionnel avec une surface passivée de manière adéquate. Tirée de [187]

3.3.2 Passivation de la surface de GaP(111)B par Se

La première étape critique est la préparation de la surface de GaP. En effet, la désorption de l'oxyde et la passivation de la surface de GaP(111) par des atomes de Se sont particulièrement difficiles car un fort flux de Séléniure peut favoriser la formation de couche de GaSe. L'oxyde natif est désorbé à 550°C, sous un très léger flux de H₂. Cette étape de désorption de l'oxyde est immédiatement suivie d'un recuit sous Se. La surface (111)B de GaP possède une structure hexagonale similaire au TMD avec un paramètre de maille de $3.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ [182]. Afin d'éviter la formation des liaisons covalentes entre le substrat GaP(111) et la couche de WSe₂, une passivation du substrat avec une couche de sélénium est indispensable. La reconstruction de surface (1x1) du GaP apparaît dès la fin de la désorption de l'oxyde. Afin de protéger la surface des échantillons obtenus par croissance MBE, on dépose à la fin de la croissance un film mince de sélénium amorphe. Cette protection est cruciale afin d'éviter le contact de l'échantillon avec l'air ambiant et l'oxydation de la surface et elle sera évaporée thermiquement par la suite.

La Figure 3.11 montre des acquisitions AFM à faible échelle qui présentent des mesures de topographies faites sur le substrat de GaP(111)B, après une passivation sous un flux de Se. L'image AFM montre une forte homogénéité de la surface avec une faible rugosité de la surface avec un RMS de 0.17 nm.

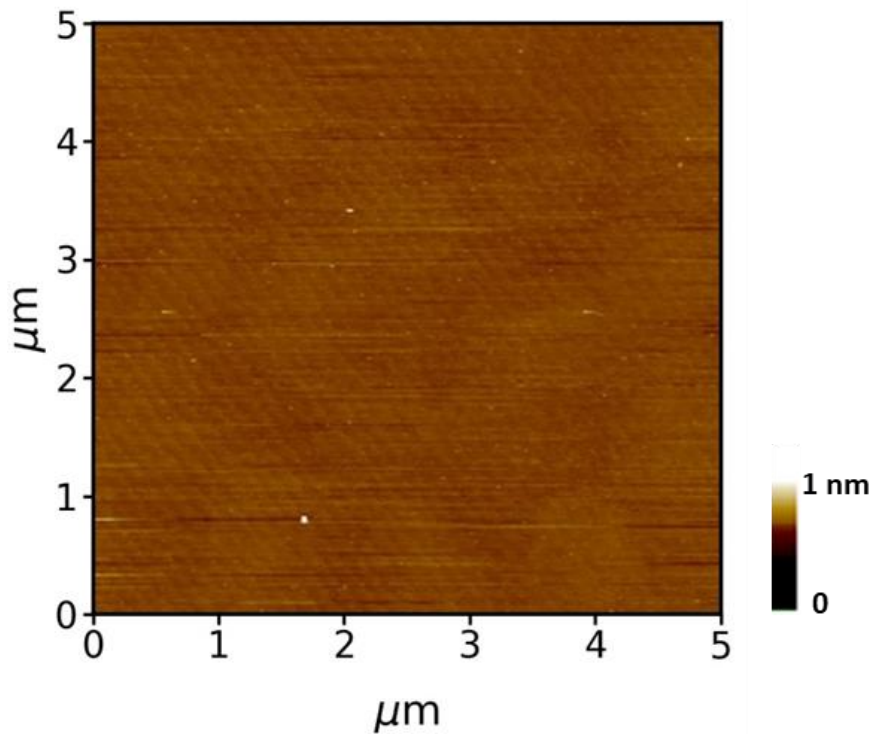


Figure 3.11: Carte topographique AFM en mode "tapping" à petite échelle montrant la faible rugosité du substrat. Données acquises après l'évaporation de la couche de sélénium protectrice à la chambre de préparation de la ligne Cassiopée

3.3.3 Propriétés électroniques de Se-GaP(111)B

Nous avons étudié la structure de GaP(111)B terminé Se par des mesures XPS/ARPES sur la ligne Cassiopée à 60 eV. La couche protectrice a été évaporée thermiquement dans la chambre de préparation (à 250°C) de la ligne Cassiopée via un chauffage de 24 heures avant les mesures XPS/ARPES. La Figure 3.12 (a et b) montre des plans isoénergétiques (k_x , k_y) aux énergies de 2.7 et 5.3 eV au-dessous du niveau de Fermi. Ces coupes montrent une forme de fleur de symétrie hexagonale qui confirme le caractère mono-domaine du substrat (commercial monocristallin) de GaP(111). La superposition de la structure de bande théorique de GaP sans passivation issue des calculs DFT (contour bleu) montre un bon accord avec les données expérimentales, ce qui confirme que la couche de passivation affecte peu les propriétés électroniques intrinsèques de GaP(111)B.

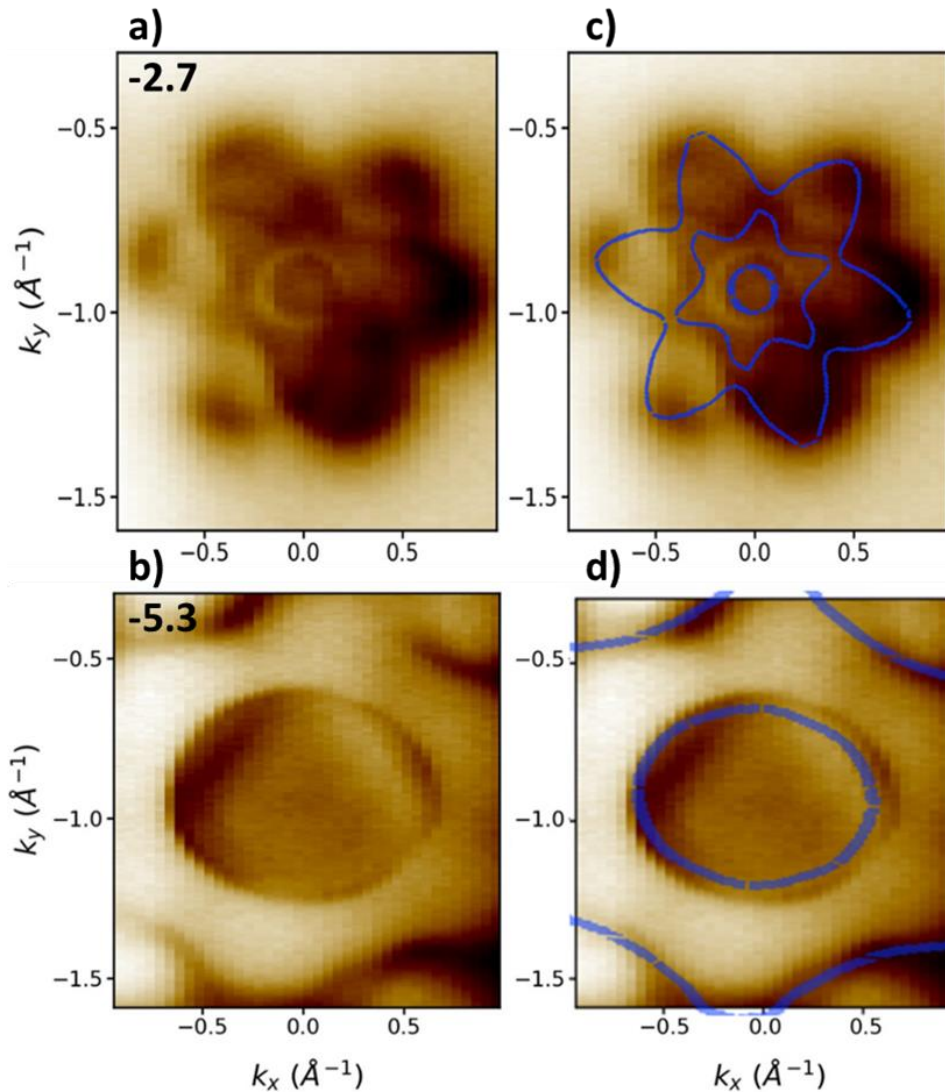


Figure 3.12: (a,b) Extraction de deux plans isoénergétiques de la surface de Fermi 3D pris sur le substrat de GaP à deux énergies différentes. (c,d) La superposition des calculs (contour bleu) sur les images (a,b) montre un bon accord avec les données expérimentales.

La Figure 3.13 a) présente un spectre ARPES du substrat GaP(111)B selon la direction de haute symétrie $K\Gamma K'$ à une énergie de 60 eV ($T = 16$ K). Dans la Figure 3.13 b), les calculs théoriques suivant la même direction. Ce résultat montre que les calculs théoriques sont en accord avec les mesures ARPES. Ces mesures confirment la haute qualité du substrat et sa faible contamination.

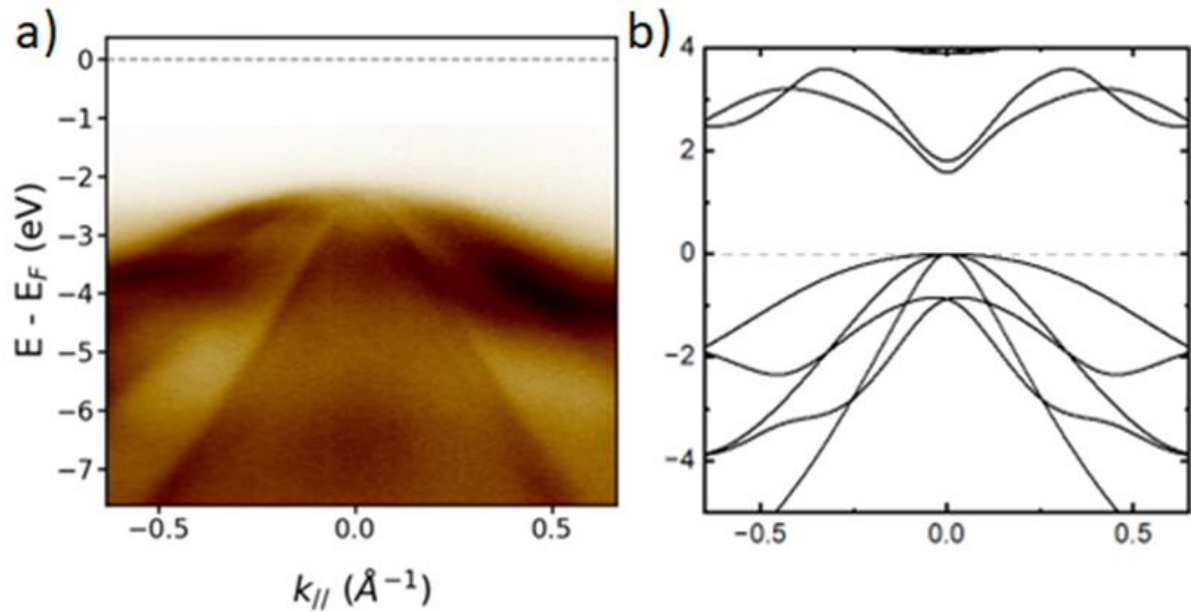


Figure 3.13: a) Un scan brut suivant la direction de haute symétrie $K\Gamma K'$ réalisé sur la ligne CASSIOPEE b) Structure de bande électronique du GaP hexagonal suivant la même direction issue de calcul DFT. La position du niveau de Fermi est arbitrairement choisie.

3.3.4 Croissance et propriétés d'interface 2ML 3R-WSe₂/GaP(111)B

Les couches de WSe₂ sont élaborées sur des substrats commerciaux de GaP(111)B à une température de croissance de 250 °C avec une vitesse de 0.002 Ås⁻¹ ± 15% sous une pression de Se de 2 à 5 × 10⁻⁶ Torr [192]. La croissance de WSe₂ est initiée par l'ouverture du cache d'Se sur la surface de GaP(111)B. Dès les premières secondes de croissance, le RHEED montre une transition de la surface (1x1) de GaP(111) à la (1x1) de WSe₂. Étant donné le fort désaccord de maille entre les deux matériaux, le paramètre de maille de WSe₂ est rapidement relaxé à son paramètre d'équilibre. Ces observations renforcent l'hypothèse de faible réactivité entre WSe₂ et GaP(111)B, ce qui confirme une croissance de type quasi-vdW. L'introduction de l'échantillon dans le bâti III-V est précédé d'un dégazage à 200 °C dans la chambre de traitement.

Nous avons effectué des études par microscopie STEM pour déterminer l'épaisseur du WSe₂, le type d'empilement et la nature de l'interface WSe₂/GaP. Pour protéger la couche de WSe₂, l'échantillon a été recouvert par une couche de carbone avant la découpe par sonde ionique focalisée (FIB pour "focused ion beam" en anglais). La Figure 3.14 montre la coupe en section transverse d'une couche mince de 2 ML WSe₂ élaborée à 250 °C sur GaP(111)B. Malgré la faible température de croissance, les couches minces ont une très bonne qualité cristalline. Aucune autre orientation cristalline n'a pu être détectée par microscopie électronique en transmission sur l'ensemble des échantillons élaborés dans ces conditions.

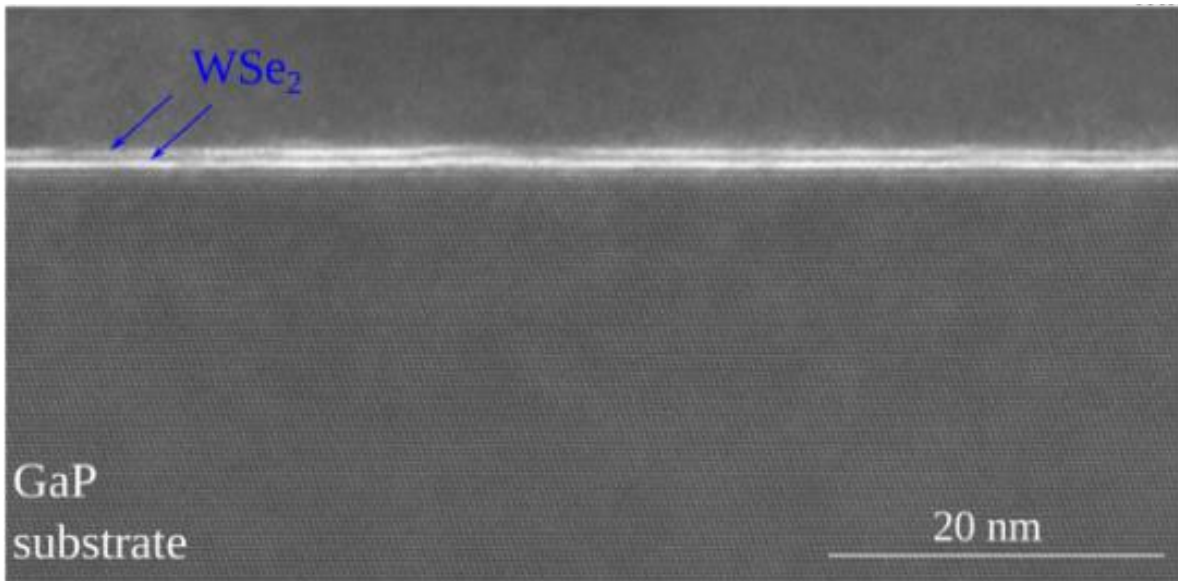


Figure 3.14 : Acquisition TEM large sur la structure WSe₂/GaP obtenue à la suite d'un recouvrement en carbone et une coupe en FIB. Mesure réalisée par Gilles Patriarche et Fabrice Oehler au C2N

Les caractérisations en haute résolution (la Figure 3.15 a) permettent de bien distinguer les détails atomiques de l'interface. Les deux types d'atomes de la bicouche WSe₂ sont bien discernables. En effet, la différence de numéro atomique entre les atomes du substrat et ceux de la couche de WSe₂ produit des contrastes différents ce qui offre une distinction visible entre les deux matériaux (les atomes du métal plus lourds ont un contraste plus brillant) par rapport au doublet de GaP. On observe que la bicouche est parfaitement monocristalline et orientée sur la surface du substrat. L'arrangement atomique des réseaux peut être identifié directement et correspond à la phase rhomboédrique attendue (Figure 3.15 b). Ces données permettent aussi de déterminer la relation d'épitaxie entre la couche mince et le substrat : WSe₂(001)//GaP(111) et [110] WSe₂//[110] GaAs. L'interface WSe₂(001)/GaP est très plane et elle semblerait être établie sur une monocouche. Nous pouvons voir la présence de moirée à l'interface WSe₂/GaP selon l'axe de zone [112] de GaP(111). Ces moirés permettent de réduire le désaccord de maille entre le WSe₂ et le GaP(111) qui est théoriquement de 14% à température ambiante. Nous comptons environ 7 plans WSe₂ pour 6 plans GaP(111), ce qui réduit le désaccord de maille à moins de 0.6%. Cependant, la microscopie électronique n'est pas suffisamment précise pour déterminer si la couche de WSe₂ est totalement relaxée. Des études complémentaires de spectroscopie Raman sont nécessaires pour mesurer les contraintes résiduelles dans nos films.

La passivation sélénium du GaP(111)B permet la saturation de toutes les liaisons pendantes de la surface GaP(111)B. En effet, on n'observe pas de diffusion d'éléments III ou V dans le TMD, ni diffusion d'élément VI ou métallique dans le

GaP(111)B. Les conditions de croissance basse température (250°C) ainsi que la passivation en sélénium sont à l'origine de cette absence d'interdiffusion. Cette observation confirme la présence d'une interface atomiquement abrupte entre les deux matériaux. On mesure une distance intercouche de 6.2 Å, qui est compatible avec une interaction van der Waals entre la surface de GaP(111)B passivée Se et le WSe₂. L'hétérostructure formée par GaP(111) et WSe₂ est qualifiée de quasi-van der Waals. La nature d'interface est comparable à la stabilisation du WSe₂ sur GaAs étudié précédemment [50].

Les mesures STEM montre une correspondance de 6 atomes de gallium pour 7 atomes de tungstène. En considérant les paramètres des mailles hexagonales de GaP et de WSe₂, et un angle de rotation nul entre le plan de TMD et le substrat, on peut calculer le paramètre du super réseau λ_m via formule $\lambda_m = \frac{a}{\sqrt{\gamma\theta^2 + \gamma^2}}$ où ; $\gamma = \frac{a-b}{a}$ est le désaccord entre les mailles qui s'élève à 14% et $\theta = 0$ est l'angle entre les deux réseaux. Les calculs donnent $\lambda_m = 22.5 \pm 0.1$ Å ce qui correspond à 6 fois le paramètre de maille de GaP et 7 fois le paramètre de maille de WSe₂. Le même résultat peut être observé graphiquement en superposant les deux réseaux, comme montré la Figure 3.15 c).

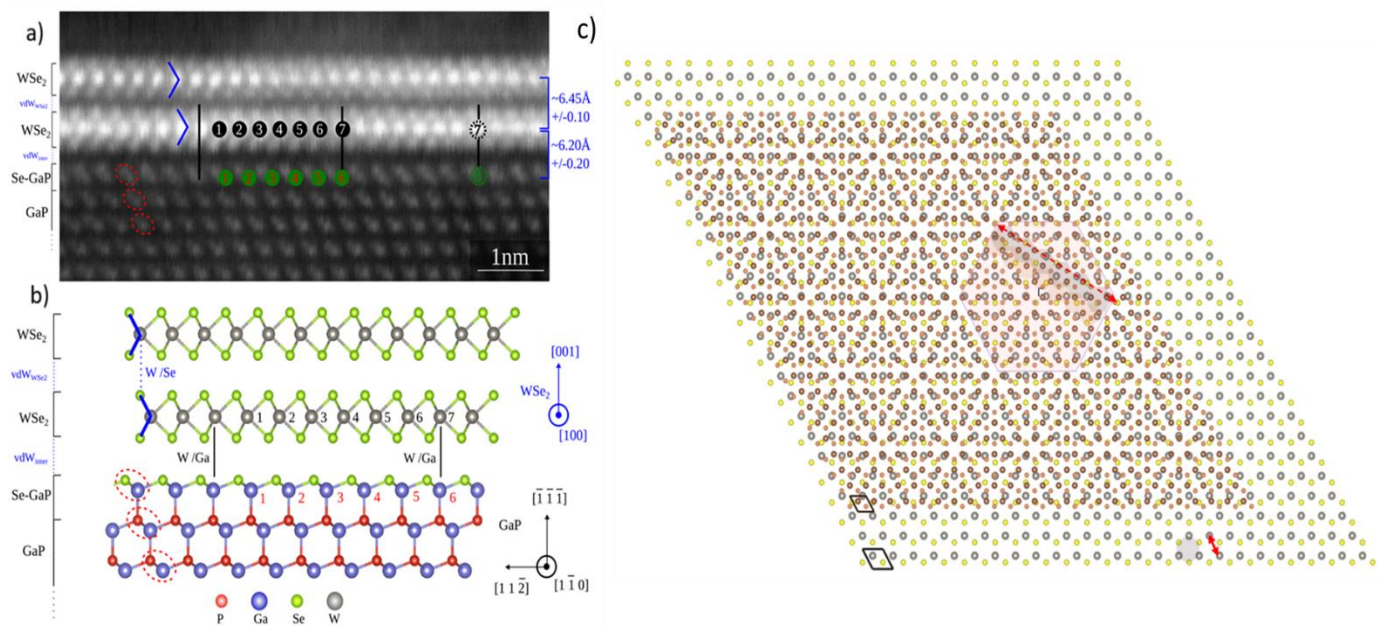


Figure 3.15: (a-b) Image STEM à haute résolution et modélisation de la structure atomique au niveau de l'interface WSe₂/GaP(111)B. c) Superposition graphique des réseaux de GaP(111) et WSe₂ avec la formation d'un moiré de paramètre λ qui vaut 6 fois le paramètre de maille de GaP(111) et 7 fois celui de WSe₂

3.3.5 Hétérostructure bicouche 3R-WSe₂/GaP(111)B : mesures micro-Raman

La Figure 3.16 montre les spectres Raman de substrat GaP(111) terminé Se et WSe₂/GaP(111)B acquis à la température ambiante sous une excitation de 532 nm. La courbe bleue représente le signal Raman relatif au GaP(111)B. Les principaux modes actifs Raman pour le GaP les modes longitudinal (LO) et transversaux (TO) qui apparaissent à des fréquences environ 402 cm⁻¹ et 367 cm⁻¹ [193]. Outre les modes LO et TO primaires, le spectre Raman du GaP(111)B peut également présenter des pics à plus faible intensité et apparaître à des fréquences plus basses que les modes de premier ordre relatifs à des diffusion Raman de second ordre come le pic autour de 220 cm⁻¹ observé précédemment dans [194]. Sur le spectre rouge, on retrouve les modes issus du substrat ainsi que les modes E'_{2g} et A_{1g} qui proviennent de la couche du WSe₂. La différence de deux spectres permet d'extraire le signal issu de la couche de WSe₂. La courbe noire montre le spectre type de 2 ML de WSe₂/GaP(111)B obtenu par MBE. On observe la présence de trois modes typiques de WSe₂.

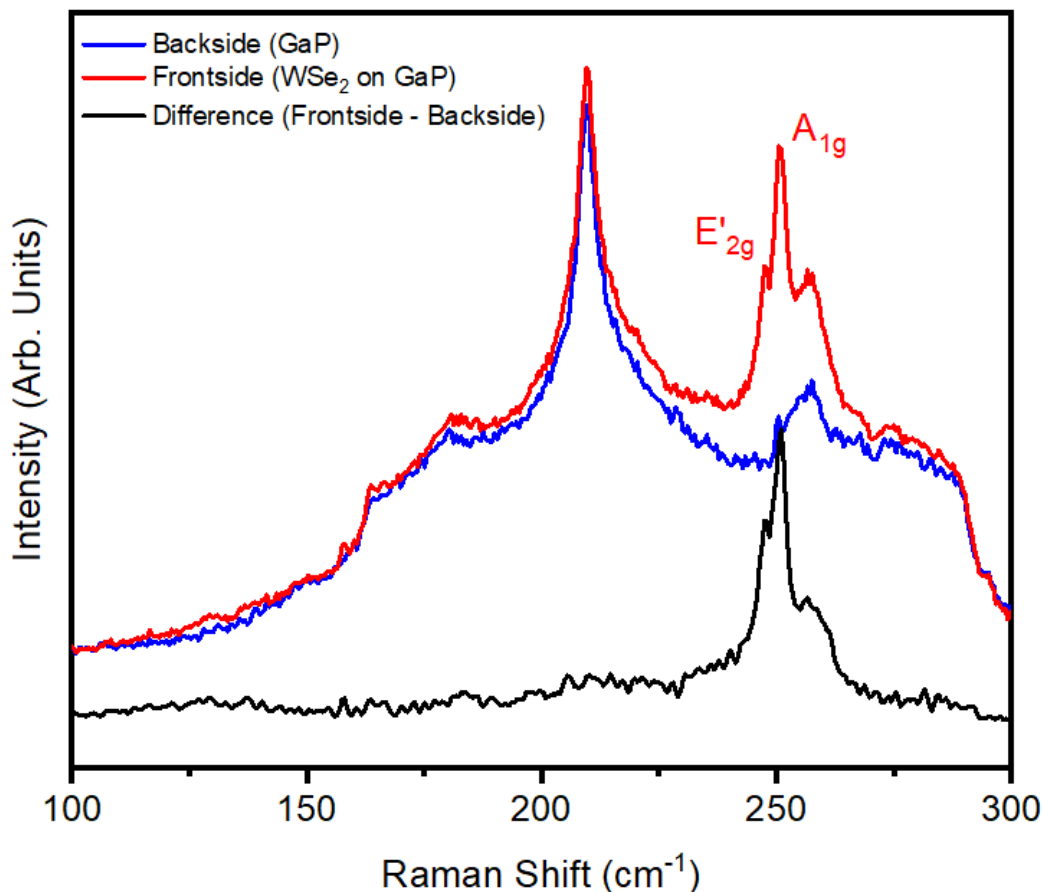


Figure 3.16: Réponses Raman brutes sur les faces avant et arrière correspondantes à la structure de WSe₂ sur le substrat de GaP (courbe rouge) et au substrat seul (courbe noire) ainsi que leur différence

Pour évaluer la qualité cristalline des couches obtenues par MBE et confirmer l'empilement de type 3R du 2 ML WSe₂/GaP(111), j'ai comparé la courbe Raman avec des spectres références de structures bicouches WSe₂ dans les deux phases 3R et 2H obtenus par croissance CVD. Les positions et intensités des trois modes E'_{2g}, A_{1g}, 2LA(M) montrent que l'empilement de la couche de 2 ML WSe₂ MBE correspond au spectre Raman de la phase 3R de 2 ML obtenues par CVD. Les deux cartographies spatiales des intensités des pics E'_{2g} et A_{1g} montrent des variations légères et confirment l'homogénéité de la bicouche WSe₂ obtenue par MBE sur des dizaines de microns (Figure 3.17 b et c). Cependant nous n'avons pas la résolution pour observer de possible variations du nombre de couches vues que les domaines de WSe₂ obtenue par MBE sont de l'ordre de 20 nm [192].

On constate aussi que la largeur à mi-hauteur du pic A_{1g} issu de la croissance MBE (spectre noir) qui est de l'ordre de 2.7 cm⁻¹ est plus large que celui dans le spectre issu de la croissance CVD (spectre rouge) qui est aux alentours de 1.8 cm⁻¹. En effet, la FWHM des pics Raman est directement reliée à la présence de désordre dans le réseau cristallin [195,196]. Cette augmentation de la largeur à mi-hauteur indique que les déformations du réseau sont plus marquées sur la couche de WSe₂ obtenue par MBE. La technique Raman peut fournir des informations sur la déformation et le désordre dans le matériau où les défauts peuvent déplacer et élargir les pics Raman [197,198]. Ces défauts peuvent être des joints de grains ou bien de défauts ponctuels de Se [199].

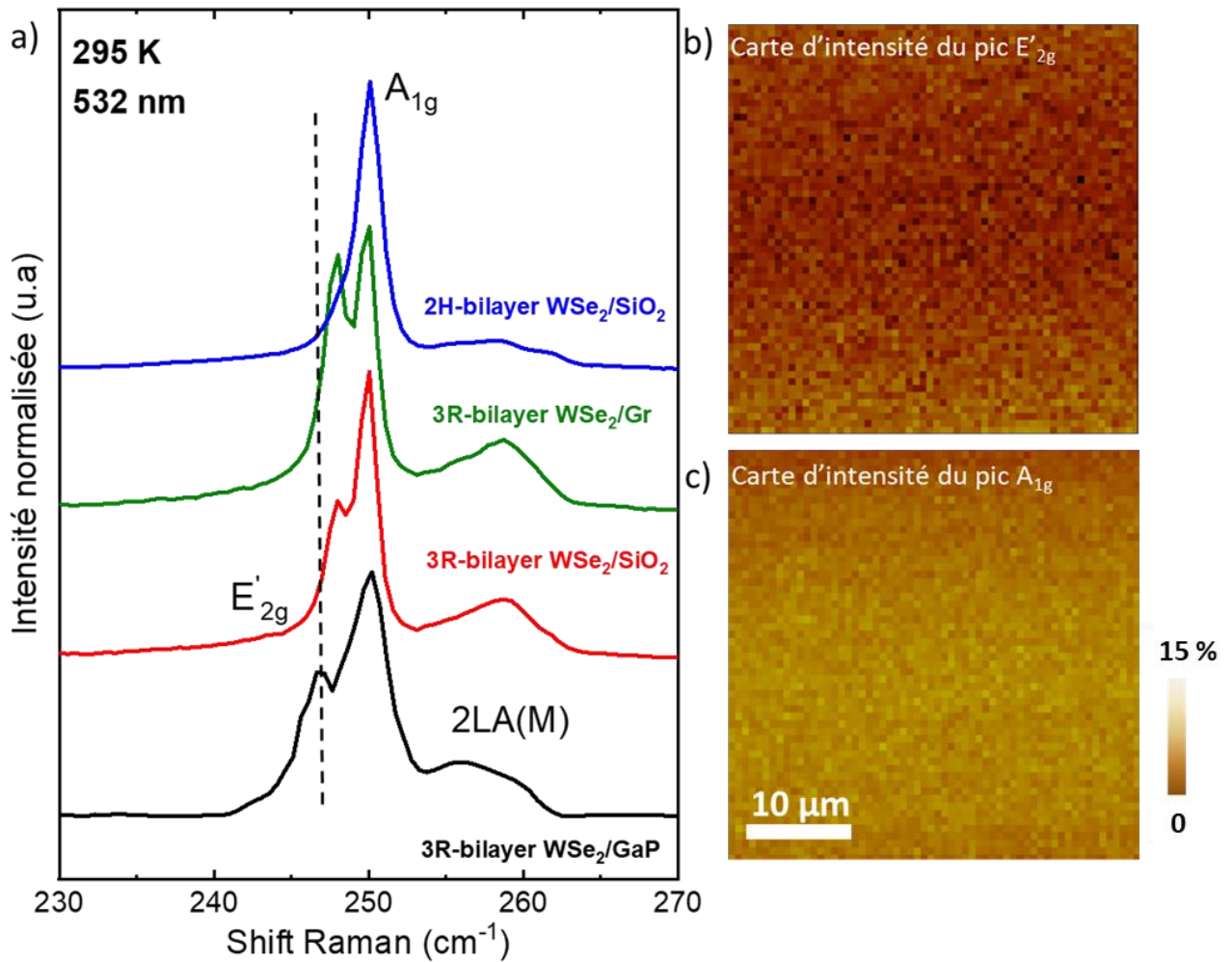


Figure 3.17: Spectres Raman de la couche 2 ML $\text{WSe}_2/\text{GaP}(111)\text{B}$ obtenue. (a) Comparaison du spectre Raman enregistré sur la structure après la soustraction de la réponse du substrat de $\text{Ga}(111)\text{BP}$. (b et c) Carte d'intensité Raman des pics E'_{2g} et A_{1g} .

Une autre information importante est le décalage du mode E'_{2g} , de l'ordre de 1 cm^{-1} . Ce décalage est probablement dû à une contrainte résiduelle de dilatation à cause du paramètre de maille du substrat plus large que celui du TMD. En effet, le pic relatif au mode vibrationnel dans le plan E'_{2g} est sensible aux contraintes planaires introduites lors de la croissance ou bien lors du refroidissement de l'échantillon après la croissance. Il est possible de quantifier cette contrainte biaxiale subit par le WSe_2 en utilisant la formule [200] : $\varepsilon = \frac{1}{2\gamma} \frac{\Delta\omega}{\omega}$ où γ est le paramètre de Grüneisen relatif au matériau en question et $\Delta\omega$ est la différence en fréquence du pic décalé sur les substrats de $\text{GaP}(111)$ et de SiO_2 . En prenant en compte un paramètre de Grüneisen moyen γ pour le mode E'_{2g} de 0.56 [201,202], la contrainte introduite est ainsi estimée à 0.6%. Cette faible valeur, combinée au caractère abrupt de l'interface atomique, démontre le type de croissance quasi-vdW, pour lequel le substrat ne forme pas des liaisons covalentes avec le TMD déposé. Il est à noter que la résolution de l'image TEM ne permet pas de visualiser cette contrainte résiduelle.

3.3.6 Étude des propriétés électronique par photoémission : Mesure XPS

La Figure 3.18 a) présente un premier spectre XPS large de $\text{WSe}_2/\text{GaP}(111)$ effectué sur la ligne TEMPO avec une énergie de photon $h\nu = 825$ eV. Cette courbe montre la présence de pics de W, Se et P, Ga. On constate aussi que les intensités des niveaux de cœur relatif à l'oxygène et du carbone sont très réduites par rapport au pic de W et Se ce qui confirme la croissance de WSe_2 sans oxydation de la surface ainsi que l'efficacité de la couche de protection du Se pour préserver la couche de WSe_2 . Dans la gamme qui s'étendue jusqu'à 100 eV au-dessous du niveau de Fermi on visualise les niveaux de cœurs 3d et 4f relatif au sélénium et au tungstène et le niveau Ga 3d relatif au substrat vers 20 eV au-dessous du niveau de Fermi. Le reste des acquisitions des données XPS/ARPES a été réalisé sur la ligne CASSIOPEE avec des énergies de photon de 35 à 150 eV et une température $T = 70$ K. Le décapage de la couche Se amorphe a été réalisé en chauffant l'échantillon à 250 °C pendant 2 h sous UHV dans une chambre de préparation couplée à la chambre d'analyse ARPES. Cette faible température permet d'évaporer la couche de sélénium sans impacter le WSe_2 . La Figure 3.18 b) montre un spectre XPS ($h\nu = 90$ eV) de la couche de WSe_2/GaP où les doublets de pics de W-4f et Se -3d sont bien résolus. En augmentant le contraste proche du niveau de Fermi, on observe la structure de la valence.

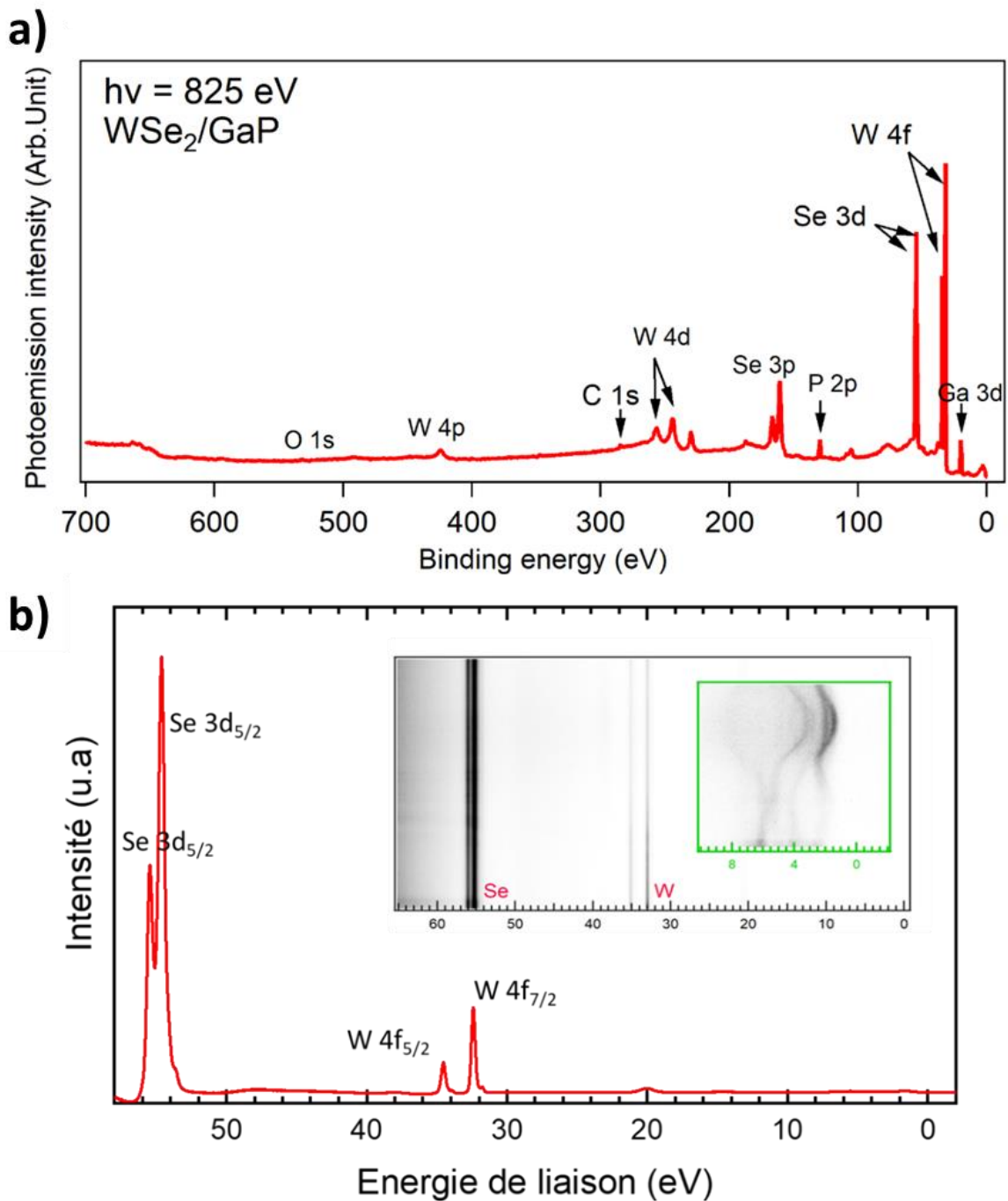


Figure 3.18: a) Spectre XPS large à une haute énergie de photon permettant d'avoir une idée globale sur les composantes chimiques présentes sur l'échantillon. b) Spectre XPS sous une énergie d'excitation de 90 eV montrant les niveaux de cœurs 4f et 3d de tungstène et de sélénium. Un spectre 2D impliquant l'évolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde k et montrant les bandes de valence est ainsi ajouté

La Figure 3.19, montre la déconvolution des spectres Se 3d et W 4f. Ces deux spectres montrent des doublets (Se-3d_{5/2}, Se-3d_{3/2}) et (W-4f_{7/2}, W-4f_{5/2}) aux énergies de liaison (54.4 eV, 55.5 eV) et (32.4 eV, 34.5 eV) respectivement. Dans les deux spectres, il n'y a pas de signature d'oxydation. Si des liaisons W-O ou Se-O (WO₃ ou SeO₂) existaient, elles auraient contribué à environ 1 à 3 eV d'énergie de liaisons supérieures [203,204]. Le doublet de haute intensité pour Se-3d_{5/2} à BE =54.4 eV correspond aux atomes de sélénium intégrés dans la bicouche WSe₂, tandis que le pic Se-3d_{5/2} à BE inférieur de 53.7 eV correspond aux atomes de sélénium terminaux liés aux atomes de gallium (Ga-Se) à la surface du substrat. Cependant, des épaulements supplémentaires vers les basses énergies apparaissent à 53.1, 33.8 et 31.7 eV pour Se-3d_{5/2}, W-4f_{5/2} et W-4f_{7/2} respectivement. Ces contributions additionnelles correspondent à la phase 1T' de WSe₂ [205,206]. En effet, dans ces conditions de croissance à basse température, il n'est pas possible de se débarrasser totalement de la phase métallique 1T' [206].

Cette analyse montre qu'on est face à une hétérostructure majoritairement 3R (empilement confirmé par STEM et Raman). Les pics de la phase 1T' se présentent comme en décalage par rapport à ceux de la phase rhomboédrique vu que la structure cristalline pour 1T' favorisent une augmentation du niveau de Fermi. Le calcul de rapport des aires des pic principaux par rapport au pics 1T' permet une quantification de la présence de la phase involontaire par rapport à la phase 3R. La quantification aboutit à un pourcentage de 5 ± 0.2 % ce qui confirme la dominance de la phase rhomboédrique via ce processus de croissance.

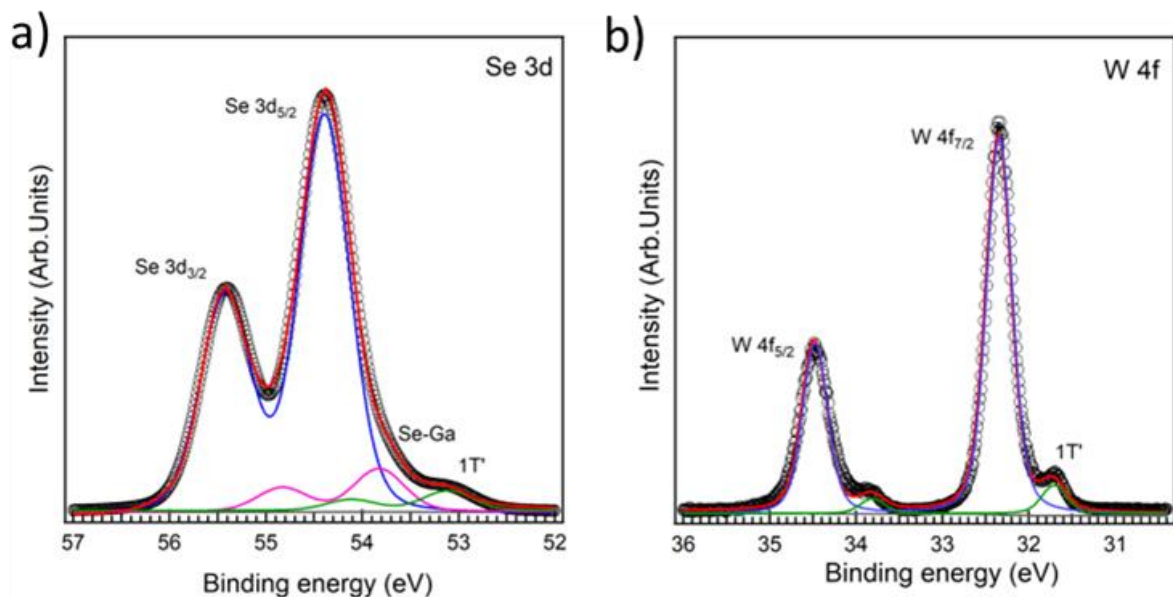


Figure 3.19: Spectres XPS acquis sur la structure bicouche WSe₂/GaP(111)B. a et b) Spectre haute résolution avec la déconvolution de doublets 4f et 3d relatifs au tungstène et sélénium respectivement.

3.3.7 Étude des propriétés électronique par photoémission : Structure de bandes par ARPES

3.3.7.1 Mesure expérimentale de la structure de bandes : coupe 2D

La Figure 3.20 regroupe différents plans isoénergétiques pour des énergies 1.7, 2.5, 2.9 et 3.8 eV au-dessous de niveau de Fermi. L'évolution de la BZ 3D reste parfaitement symétrique sur plusieurs eV au-dessous du niveau de Fermi. Au niveau de la coupe la plus proche de la VBM (la coupe à l'énergie -1.7 eV), l'observation des six tâches des points K et K' autour du point Γ confirme la nature hexagonale de la structure de WSe₂ déposé qui possède une seule orientation.

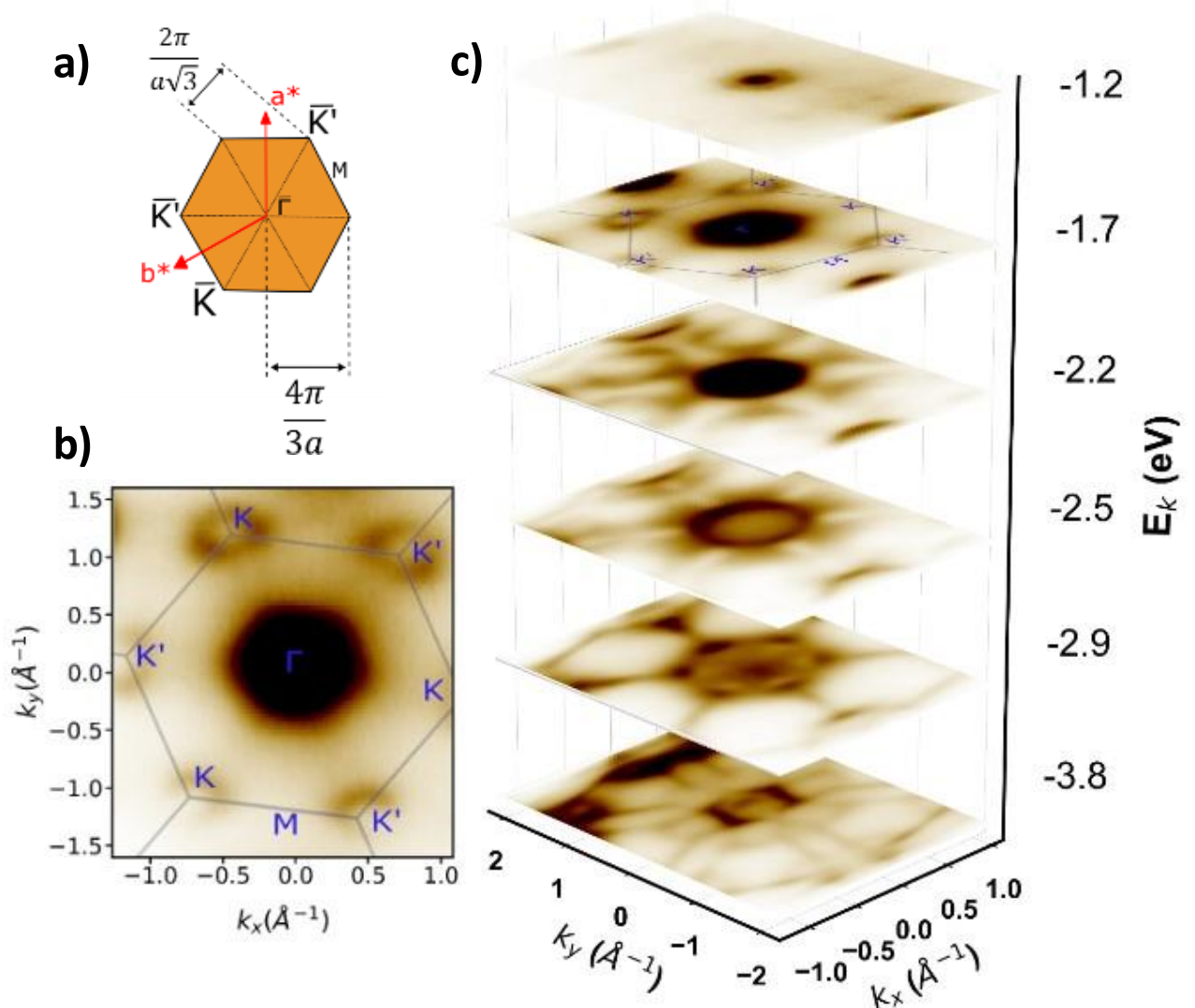


Figure 3.20: a) Projection 2D de la zone de Brillouin d'un système hexagonal. b) Coupe isoénergétique de la surface de Fermi 3D à 1.7 eV au-dessous du niveau de Fermi montrant clairement les points de haute symétrie relatifs à la structure cristalline hexagonale. c) Empilement des différents plans isoénergétiques montrant l'évolution de la distribution de l'intensité en fonction de l'énergie de liaison

3.3.7.2 Effet de l'énergie de Faisceau sur la structure de bandes :

L'intensité de photoémission et la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque sont sensibles aux caractéristiques du faisceau d'excitation comme l'énergie et la polarisation [136]. La Figure 3.21 illustre l'effet de l'énergie d'excitation utilisée sur les images ARPES. En fonction de l'énergie, l'intensité de la bande supérieure aux points Γ et K ainsi que celle du reste des bandes varient périodiquement. D'après ces mesures, on constate que l'excitation $h\nu = 60$ eV offre une bonne visibilité des bandes et le meilleur compromis en termes de la distribution d'intensité spectral entre les vallées Γ et K en haut de la bande de valence. Cependant, le spectre à $h\nu = 50$ eV offre une meilleure visibilité des bandes à quelques eV au-dessous du niveau de Fermi. En comparant les scans à 60 et 90 eV, la distribution de la densité spectrale est très similaire surtout autour du point Γ ce qui signifie qu'on repasse par un point de symétrie équivalent mais plus profond en énergie. Cela explique aussi la disparition de la faible intensité supplémentaire proche du niveau de Fermi qu'on observe au niveau des scans à 50 et 60 eV. Cette bande additionnelle est reliée à la présence de la phase $1T'$ sur la surface comme a été reporté dans [205]. Pour un échantillon mixte, la phase $1T'$ - même en faible proportion - donne lieu à des bandes de valence supplémentaires dont la dispersion est différente et qui atteint presque le niveau de Fermi et forme une VBM plate au point Γ . Cette phase sera étudiée dans le chapitre suivant.

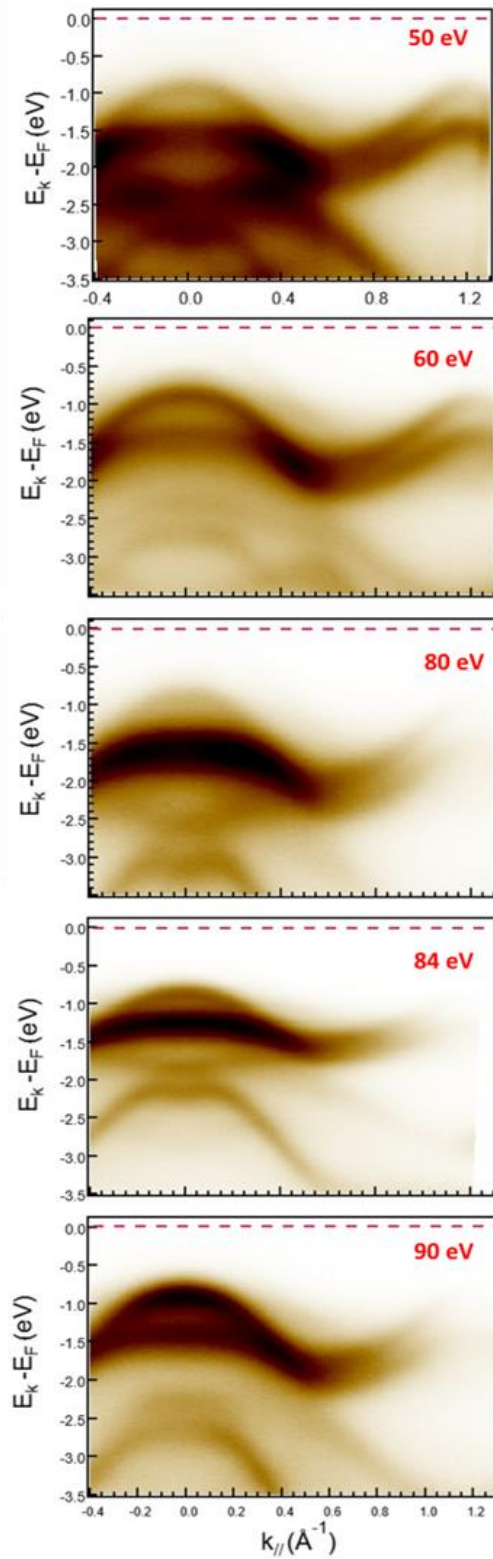


Figure 3.21: Scan expérimental le long de la direction de haute symétrie ΓK pour des énergies d'excitation différentes en utilisant une polarisation horizontale (LH)

Le même effet a été étudié par Henck et al. [207] sur un échantillon massif de séléniure d'indium (InSe) en sondant sa structure de bande électronique le long de la

direction de la haute symétrie ΓK à différentes énergies de photons ($h\nu = 66, 73,5$ et 87 eV). Même si c'est plus délicat, à la limite ultra mince, l'effet de la périodicité reste détectable. Dans la référence [208], Miwa et al. ont effectué des mesures ARPES sur un échantillon de MoS_2 déposé sur graphène/SiC d'épaisseur de 1 et 2 ML. La Figure 3.22 montre la variation d'intensité des états électroniques autour de Γ la monocouche et la bicouche de MoS_2 . Ce comportement, pour la structure bicouche de MoS_2 , est analogue à notre échantillon où les résonances d'intensité autour de point Γ varie en fonction de changement d'énergie des photons.

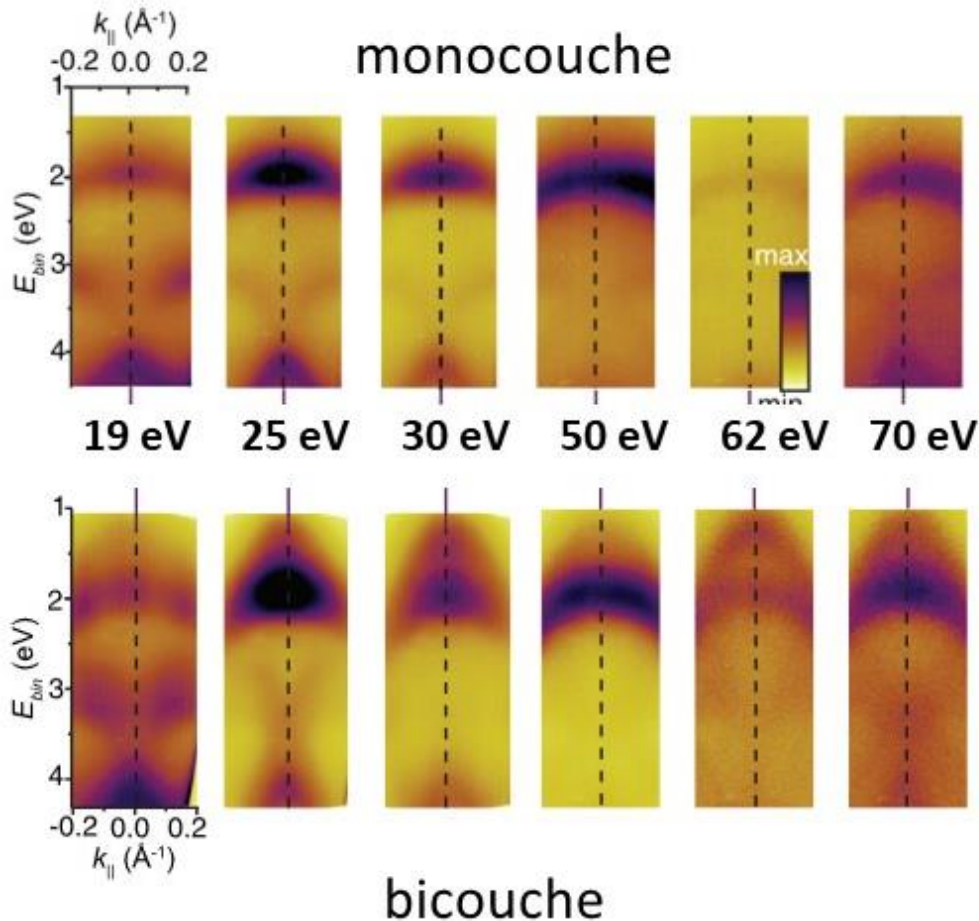


Figure 3.22: Mesures ARPES sur le MoS_2 pour des énergies de photons variables, montrant la dispersion et la variation d'intensité des états électroniques autour de Γ . Adaptée de [208]

La distribution du poids spectral suit une règle de périodicité. En effet, le changement d'énergie d'excitation affecte la longueur de la pénétration et permet par la suite de changer la valeur de k_z (voir la Figure 3.23). Autrement dit, en modifiant la valeur d'énergie excitante, on sonde différent plan de la BZ. Comme les plans ΓKM et AHL sont identiques, un effet de périodicité se reproduit en balayant plusieurs valeurs. En employant le modèle des électrons libres, la dispersion en k_z est reliée avec l'énergie cinétique comme vu auparavant (voir l'équation 1.3). Un tel effet, peut être très visible surtout en cas d'échantillons massifs. Dans la référence [209], Riley et al. ont suivi la dispersion en k_z à partir des mesures dépendantes de l'énergie des photons. Ils ont

réussi à sonder plusieurs périodes, vu que la dispersion est significative dans ce cas de WSe₂ cristallin.

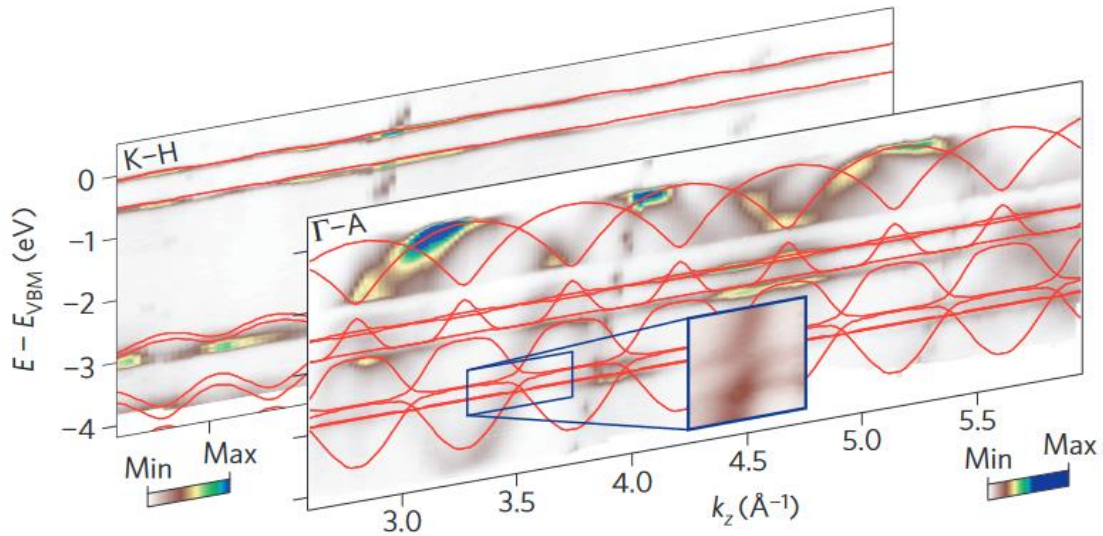


Figure 3.23: Oscillation du poids spectral en se dispersant en k_z selon les directions Γ -K et K-H pour un échantillon massif de WSe₂. Tirée de [209]

3.3.7.3 Étude de la phase de 2ML WSe₂/GaP(111)B par ARPES :

La Figure 3.24 montre deux images ARPES de 2 ML WSe₂ selon la direction Γ K à une énergie de photon de 50 eV. Les structures montrent une nette coupure d'énergie à environ $0,87 \pm 0,03$ eV au-dessus du VBM, que nous identifions comme la position du niveau de Fermi. Cela montre que le WSe₂ déposé est légèrement dopé p, en accord avec les résultats issues de la structure de WSe₂/Gr étudiée précédemment et avec les rapports expérimentaux précédents [50,150].

Le profil EDC au point K permet la mesure de la valeur couplage spin-orbit $\Delta_{SOC} = 550 \pm 20$ meV. Au point Γ l'écart entre les bandes est d'environ 620 ± 20 meV. Les distances latérales et verticales entre les points Γ et K est directement extraites de ces données expérimentales et elles valent $\Delta\Gamma K_{//} = 1.26$ Å et $\Delta\Gamma K_{\perp} = 50 \pm 2$ meV. Les valeurs des masses effectives au point Γ pour les bandes supérieure et inférieure sont estimée à 0.76 ± 0.02 et 1.08 ± 0.02 m_e . Au point K, les masses effectives aux bandes supérieures et inférieures sont 0.47 ± 0.02 et 0.54 ± 0.02 m_e respectivement. Ces valeurs sont globalement en accord avec celles extraites de la hétérostructure WSe₂/Gr étudiée précédemment sachant que ces valeurs sont plus précises vu que les bandes sont plus visibles.

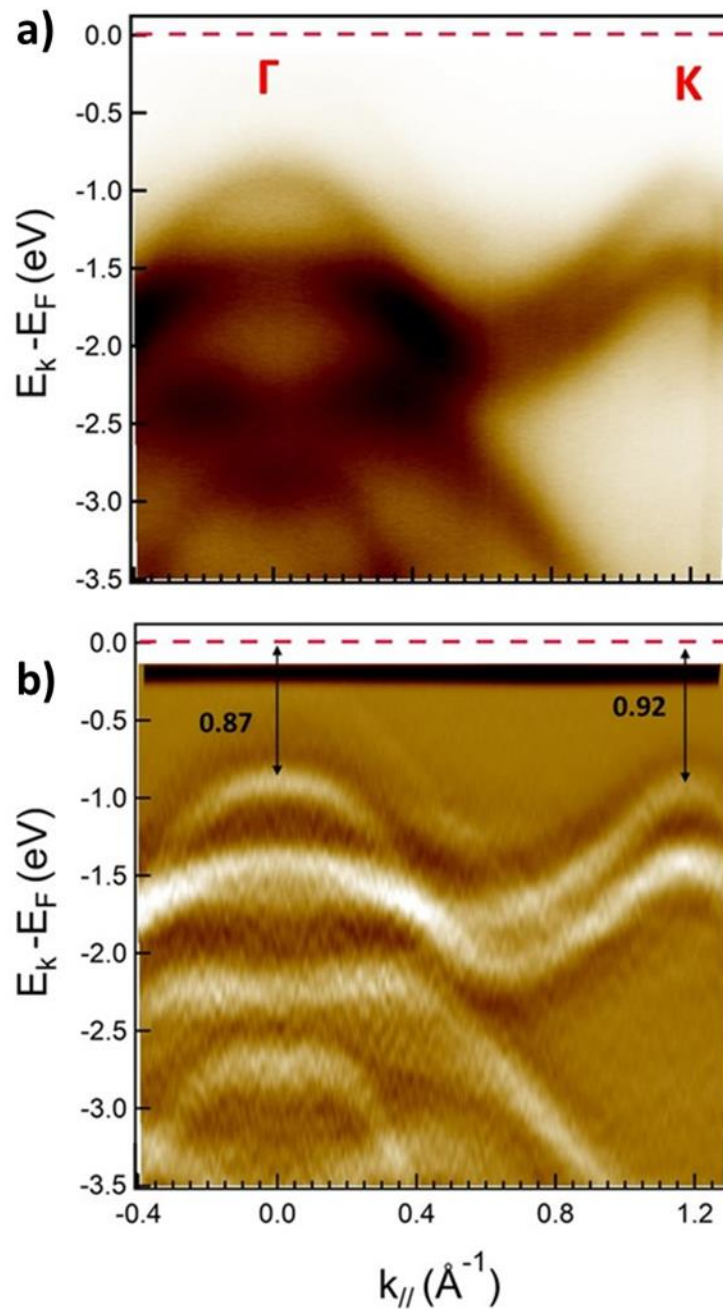


Figure 3.24: (a,b) Mesure ARPES selon la direction ΓK , acquise à une énergie d'excitation de 50 eV, et sa dérivée seconde correspondante

3.3.7.4 Identification de la phase de 2ML $WSe_2/GaP(111)$: comparaison ARPES/théorie

La Figure 3.25 montre la superposition des calculs théoriques des phases 3R et 2H (couleur rouge et bleu respectivement) avec les dérivées secondes des scans dans les directions $K\Gamma K'$ et KMK' acquises pour une énergie d'excitation de 50 eV. Les calculs sont faits pour des structures bicouches de WSe_2 sans tenir compte de l'effet du substrat sous les phases 3R et 2H. La structure électronique que nous avons mesurée est en accord avec celle calculée à partir de la théorie DFT.

Cependant, il reste à vérifier l'accord de la structure de bandes sondée avec le calcul issue de la phase rhomboédrique et pour cela, on se base sur les différences entre les deux structures de bandes qui peuvent être exploitées pour confirmer la nature de la phase 3R par la suite. La Figure 3.25 présente les données brutes suivant les directions $K\Gamma K'$ et KMK' et la superposition des calculs issues de deux phases avec les dérivées secondes des données brutes afin de comparer leur accord.

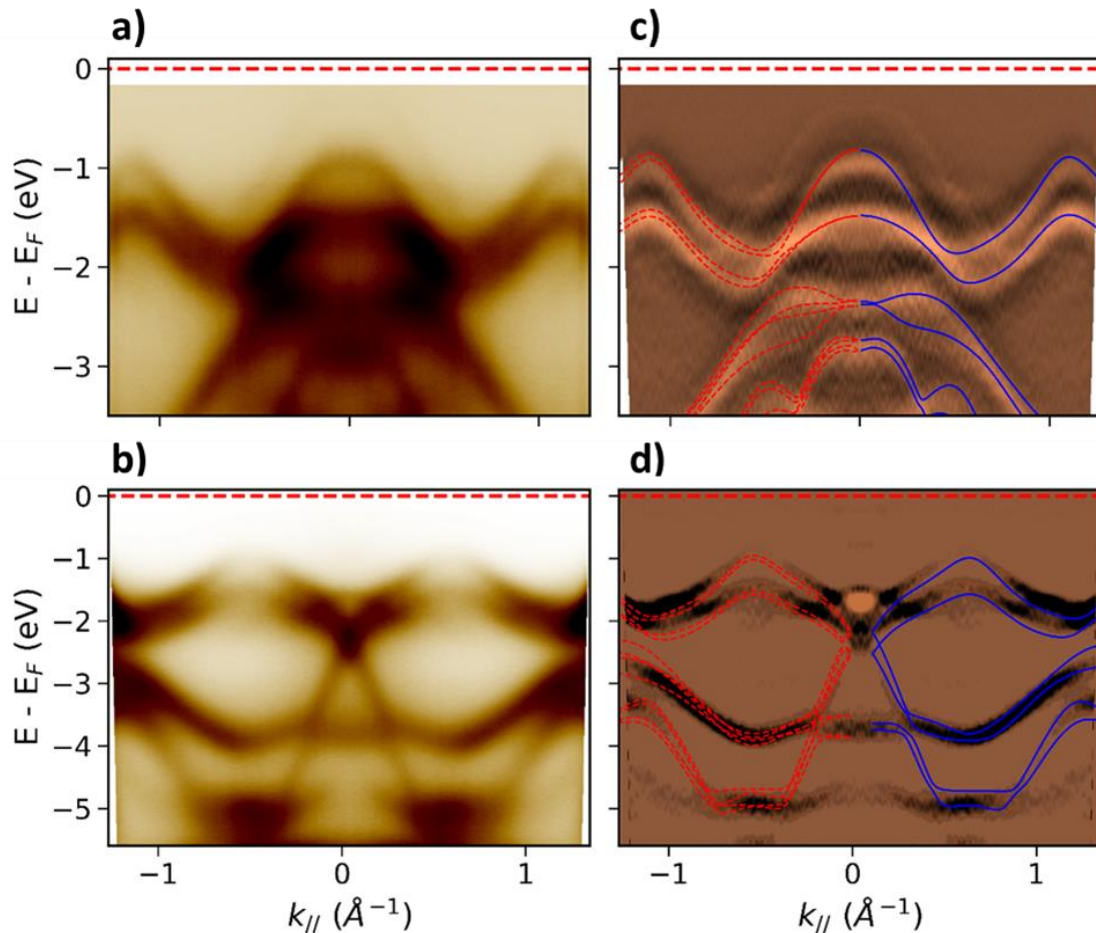


Figure 3.25: (a,b) Images ARPES selon les directions $K\Gamma K'$ et KMK' (obtenues par symétrisation) acquises pour une énergie d'excitation de 50 eV. (c,d) Les dérivées secondes des images (a, b) avec la superposition des calculs théoriques des phases 3R et 2H (en rouge et bleu respectivement).

Comparant les données théoriques issues de deux phases, deux différences principales sont mises en œuvre. La première est au niveau du scan selon $K\Gamma K'$ où la largeur expérimentale de la bande à $k = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ est plus importante pour la phase 3R. La deuxième est au niveau de la direction KMK' où la largeur de bande en M est aussi plus importante pour la phase 3R. Pour confirmer le type d'empilement du 2 ML $\text{WSe}_2/\text{GaP}(111)$, la Figure 3.26 présente les profils EDC expérimentaux extraits dans les deux positions pour les comparer avec les largeurs théoriques des deux phases. La comparaison montre que les largeurs théoriques extraites des données de la phase

3R sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales (voir le Tableau 4.1). Cette correspondance constitue une confirmation de plus - à côté des mesures optiques et la microscopie TEM - qu'il s'agit bien de la phase 3R obtenue avec la croissance MBE. La correspondance globale des données expérimentales avec ces données théoriques issues des calculs sur des bicouches libre confirme aussi la nature quasi-vdW de la structure.

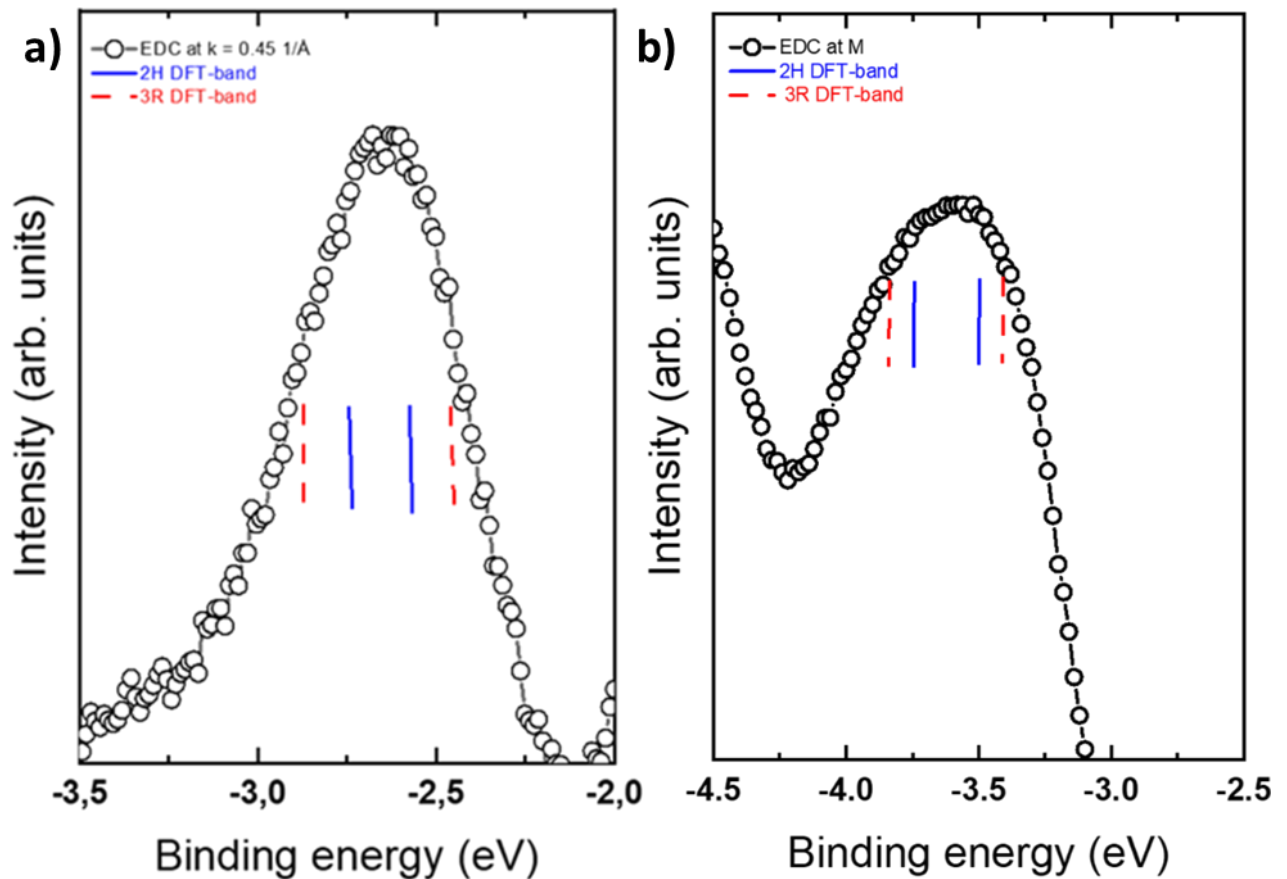


Figure 3.26: (a,b) Profils EDC donnant les largeurs des bandes en $k = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ et au point M respectivement. Les largeurs théoriques pour les phases 2H et 3R sont représentées respectivement par les traits bleu et rouge.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des largeurs à mi-hauteur extrait des profils de la Figure 3.26.

	Scan exp	Phase 3R	Phase 2H
Bande en $k = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$	470	414	150
Bande au point M	480	460	330

Tableau 3.1: Tableau des valeurs des largeurs des bandes en meV. Les incertitudes sont de 30 meV et 5 meV pour les valeurs expérimentales et théoriques respectivement.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié avec succès la structure des bandes électronique de la bicouche de WSe_2 empilé sous la configuration 3R issues de deux méthodes de croissances CVD et MBE. Les expériences de nano-XPS sur la première hétérostructure, nous a permis d'imager spatialement la structure 3R bicouche WSe_2 et nous avons sondé pour la première fois la structure de bande électronique via le nano-ARPES ce qui nous a permis d'extraire des propriétés physiques du haut de la BV à proximité des points Γ et K. La valeur de couplage spin-orbite en K ainsi que les masses effectives en Γ et K sont mesurés expérimentalement et elles sont en bon accord avec les calculs théoriques. En travaillant sur l'hétérostructure WSe_2/GaP , on a obtenu pour la première fois la structure bicouche en phase 3R stable de diséléniure de tungstène sur ce substrat III-V de phosphate de gallium (obtenu par épitaxie par jet moléculaire à basse température de 250°C). Une investigation de ces propriétés optiques via la spectroscopie Raman a dévoilé des contraintes mécaniques supplémentaires, dans le plan du TMD, sous l'effet du substrat. Par la suite, la caractérisation de l'interface via la microscopie TEM a confirmé le type d'empilement ainsi que la nature quasi-van der Waals de la structure obtenue. Finalement, on a pu sonder sa structure de bandes, en ARPES, ce qui a montré la conservation des propriétés de la structure de bandes et l'effet négligeable du substrat de croissance.

Cette étude sur les deux hétérostructures confirme la possibilité de stabiliser à basse température la phase rhomboédrique de la bicouche de WSe_2 avec une haute homogénéité. En plus, la comparaison de l'efficacité des deux techniques de croissance demeure possible. En effet, les deux méthodes ont bien permis l'obtention de la phase voulue - avec un faible taux de défaut - sous la forme des feuillets triangulaires ou sur une surface plus large avec une couverture totale. Tandis que la méthode CVD offre des feuillets avec une meilleure qualité cristalline, le substrat en croissance MBE est susceptible de légèrement affecter la morphologie du 2D en introduisant des contraintes de dilatations mécaniques et le procédé peut donner involontairement lieu à la croissance des petits domaines non 3R telle que la phase métallique $1\text{T}'$. Nos résultats sur les deux hétérostructures constituent certainement un point de départ pour de futures études sur les propriétés électroniques des bicouches de WSe_2 et leurs applications dans les dispositifs spintroniques et vallétroniques.

4 Transition de phase Topologique semi-conducteur dans une structure quasi-vdW WSe₂/GaP(111)B

Au cours du chapitre précédent, nous avons confirmé que les couches de 2 ML WSe₂ épitaxiées sur GaP(111)B présentaient une fraction majoritaire avec empilement de type 3R et une fraction minoritaire de type 1T'. Ces observations ont motivé une étude sur le lien entre les propriétés structurales et les propriétés électroniques de ce type d'échantillon après un recuit à 600 °C sous un flux de Se. Bien que plus fondamentale, cette étude présente un intérêt du point de vue applicatif car les transitions de phase influencent les propriétés électroniques et optoélectroniques.

Dans une première section, je vais montrer que le recuit thermique de 2ML WSe₂ peut induire une transition des phases topologique 1T' ou ferroélectrique 3R vers la phase semiconductrice 2H. Dans la deuxième section, je vais étudier les différents types d'empilements et les propriétés électriques de 3ML de WSe₂ / GaP(111) après recuit à 600°C sous un flux de Se. Nous utilisons la spectroscopie d'ARPES avec une taille de faisceau de l'ordre de 1 micron pour quantifier les propriétés intrinsèques de la couche de WSe₂.

Ce chapitre suit essentiellement la structure de la publication de Mahmoudi et al, Phys. Rev. B 109, 115437 [210], réalisée en collaboration avec le groupe IEMN à Lille.

4.1 Contexte

Des études précédentes sur les multicouches de graphène et de h-BN [211,212] ont démontré la modulation des propriétés électroniques et de transport par le nombre de couches du matériau. Plusieurs travaux sur les TMDs 3ML ont montré leur dépendance vis-à-vis des champs électriques [70,213–217]. Dans ce travail [215], Movva et al. ont réussi à modéliser la dépendance des bandes au points Γ et K sous l'effet du champ électrique via des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité pour le système tricouche 2H-WSe₂. Ces résultats confirment une sensibilité des propriétés physiques (masse effective, localisation spatiale etc.) des populations de trous de la vallée Γ - K dans la structure 3 ML WSe₂ aux champs électriques appliqués. Cette propriété peut être utilisée comme un moyen de manipulation efficace pour modifier les propriétés de transport électronique dans le 3 ML WSe₂, ce qui en fait un système intéressant pour l'électronique de vallée. Dans les papiers [157,217], les auteurs ont réussi à synthétiser en CVD des structures tricouches de MoSe₂ et MoS₂ sous les 3 empilements principales. La distinction entre les empilements est possible optiquement dans ce cas via les orientations des feuillets monocouches triangulaires et l'ampleur de contraste.

Pour toutes les épaisseurs plus importantes que la monocouche, la structure des bandes des TMDs à 2 et 3 ML devient plus complexe. La littérature montre que la qualité des couches de TMD de 1, 2 et 3 ML obtenue par MBE peut être améliorée par un recuit thermique [218–220]. La majorité des approches utilisent des recuits sous un flux de chalcogène à haute température (200 à 900 °C)⁷. Cependant, peu d'études s'attardent sur les changements induits par ces recuits sur les propriétés de ces empilements. En particulier l'étude expérimentale de la structure de bande de ces empilements avant et après recuit n'a pas été rapportée. Nous nous intéressons donc à l'exploration des propriétés électroniques de 2 et 3 ML de WSe₂ / GaP (111) après un recuit à 600°C sous un flux de Se.

Les TMDs issus de la croissance par MBE sont obtenus sous la forme d'un film mince. L'absence de larges monocristaux bien séparés nous prive des méthodes optiques de distinction entre les phases, qui sont basées sur les orientations des bords des monocouches empilés. Cela nous oblige à utiliser d'autres méthodes, comme la microscopie électronique ou bien la combinaison des mesures d'ARPES avec des calculs théoriques afin de confirmer la nature de la phase mise en jeu.

4.2 Transition de phase entre état topologique et semi-conducteur dans la bicouche de WSe₂

4.2.1 *Comparaison entre les structures cristalline des phases 1H et 1T'*

La Figure 4.1 montre 3 structures cristallines connues pour les monocouches de TMD de type MX₂. Toutes les structures sont constituées par une unité tricouche X-M-X liée de manière covalente, dans laquelle l'atome de métal de transition est en sandwich entre les atomes de chalcogène. Les deux phases conventionnelles sont la structure prismatique trigonale avec une symétrie hexagonale (phase 1H, groupe D_{3h}) et la phase octaédrique avec une symétrie tétragonale (phase 1T, groupe D_{3d}) [221,222]. Dans le cas de la monocouche 1H, les atomes de chalcogène sont alignés verticalement le long de l'axe z et la séquence d'empilement peut être décrite comme AbA, où A et b désignent respectivement les couches de chalcogène et d'élément métallique de transition. Cependant, dans le cas de la monocouche 1T, l'une des couches de chalcogène est décalée horizontalement par rapport aux autres, ce qui produit la séquence d'empilement AbC.

La phase 1T' n'est autre qu'une variante de la phase 1T déformée, avec une dimérisation de deux métaux pour former des chaînes zigzag 1D. Ce changement est principalement induit par le réarrangement des électrons dans les orbitales du

⁷ Le recuit à basse température est souvent utilisé pour éliminer les contaminants adsorbés et celui à haute température est utilisé pour réduire les défauts améliorer la cristallinité globale.

métal de transition [223,224]. Duerloo et al. [224] ont montré par des calculs DFT que la phase 1H du monocouche de MoTe₂ est toujours plus stable et que le gain d'énergie associée à la relaxation de 1T à 1T' est considérable, ce qui favorise la phase déformée 1T' par rapport à la phase 1T.

Il est à noter que pour les TMD basé sur des métaux du groupe IV (Ti, Zr, Hf), la phase 1T est la plus stable, et la phase 1T' n'existe pas à l'état naturel. Lorsque l'atome du métal passe dans les groupes V (V, Nb, Ta) et VI (Mo, W), la phase 1T' apparaît et la phase 2H devient la phase de plus basse énergie (pour la plupart des TMDs) [225]. Les trois phases peuvent cependant coexister dans certains TMDs du groupe VI. Dans la suite je me concentre sur la stabilité de ces différentes phases (2H, 1T et 1T') dans les bicouches 2 ML WSe₂ obtenues par croissance MBE sur GaP(111)B.

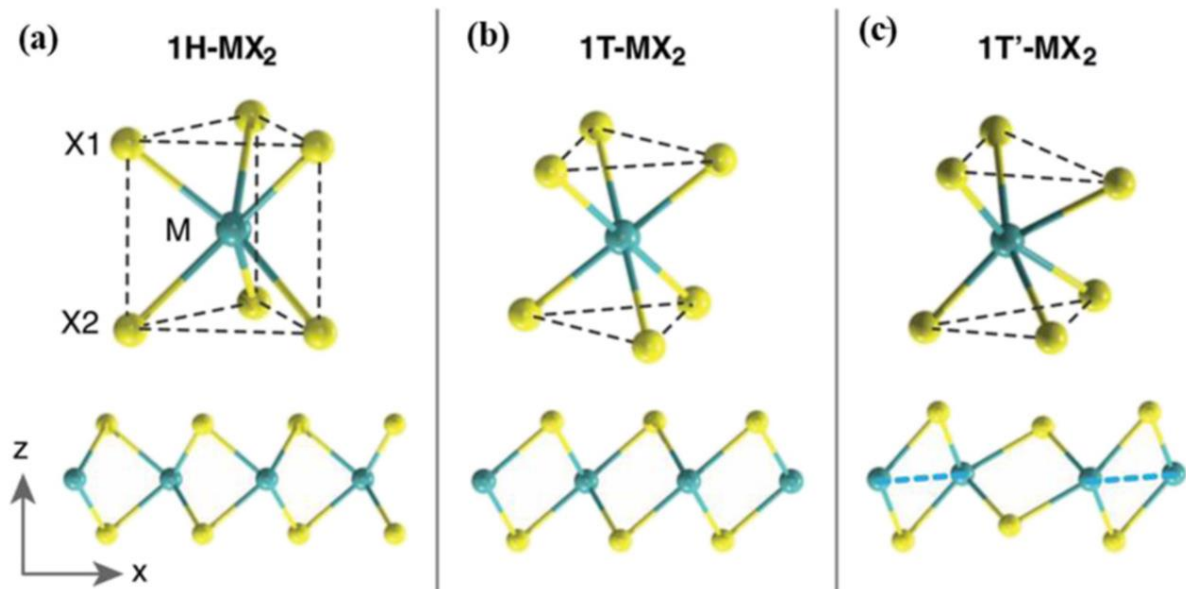


Figure 4.1: Schéma de comparaison des structures cristallines des phases 1ML 2H, 1T et 1T' des TMDs. a) Phase 1H avec une coordination prismatique trigonale. b) Phase 1T avec une coordination octaédrique. c) Phase distordue 1T' avec une coordination octaédrique déformée.

Adaptée de [222]

4.2.2 Etude de la transition de phase par RHEED/XPS pour les bicouches de WSe₂

Nous avons étudié l'influence de la température de recuit sous un flux de Se sur l'empilement de 2ML de WSe₂ par RHEED. Deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions de croissance (250°C) dont un a été recuit (600°C) sous un flux de Se. La Figure 4.2 compare le analyses RHEED et XPS pour ces deux échantillons.

Sans recuit, l'image RHEED est celle d'un film mince bidimensionnel avec la coexistence de deux surfaces : la reconstruction (1x1) de la phase 3R 2ML et (1x1) de la phase 1T'. Le recuit à 600°C sous un flux de Se entraîne une disparition de la phase 1T' (Figure 4.2 a).

Les spectres XPS du bas et du haut de la Figure 4.2 b) montrent les niveaux de cœurs W-4f avant et après recuit respectivement. On constate que les contributions supplémentaires au doublets W-4f_{5/2} et W-4f_{7/2} à 33.8 et 31.7 eV relatives à la phase 1T' disparaissent totalement sous l'effet de recuit à 600°C. La déconvolution du spectre après le recuit ne donne lieu qu'à un seul doublet du tungstène à 33.4 et 35.6 eV. Ces spectres XPS sont en accord avec les mesures RHEED. La référence [206] reporte des résultats similaires en analysant les spectres XPS des niveaux de cœurs du sélénium 3d avant et après recuit sous un flux de Se. Ils ont démontré que la température de transition est de l'ordre de 400 °C. Guo et al. [226] ont recuit 1T'-MoS₂ à 300 °C dans une atmosphère d'Argon, il s'est transformé en 2H-MoS₂ avec une stabilité jusqu'à 1200 °C avant qu'il s'est transformé en Mo₂S₃.

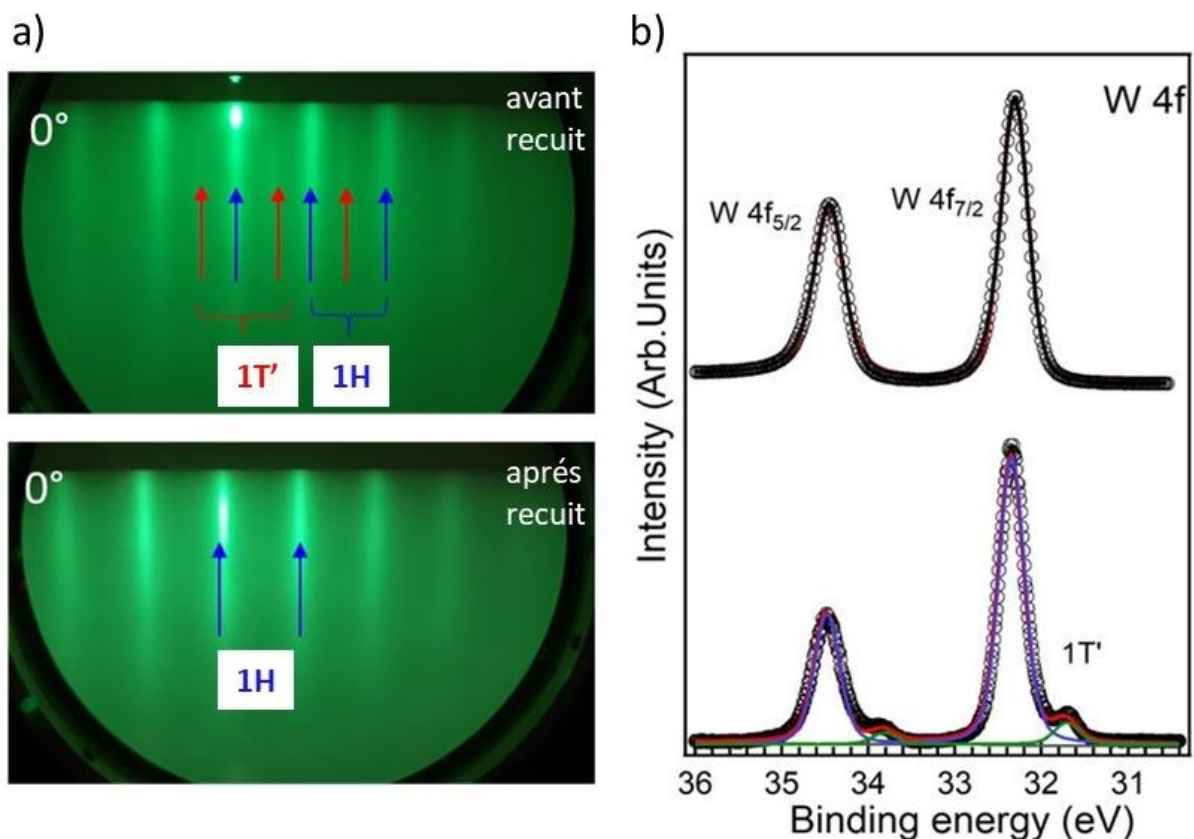


Figure 4.2: a) Données RHEED de la structure 2ML de WSe₂, obtenue par une croissance à 250°C avant et après le recuit. b) Comparaison des spectres XPS des niveaux de cœurs 4f du tungstène avant et après le recuit issu de la même structure

4.2.3 Transition de phase observée par ARPES pour la structure bicouche de WSe_2

La Figure 4.3 montre l'évolution des plans isoénergétique entre deux échantillons (sans et avec recuit). Les deux images a et b montrent les coupes à 1 eV au-dessous du niveau de Fermi. Dans les deux cas, on identifie le point Γ ainsi que les points K et K' relatifs au réseau hexagonal. Cependant, pour l'échantillon non recuit, le point Γ est entouré par des taches supplémentaires. Les images c et d montrent des coupes au VBM. L'image c permet une bonne visibilité des 6 points supplémentaires autour du point Γ . Dans l'image d, seul le point Γ est visible.

Ces taches confirment la contribution de la phase $1T'$ avec la présence de trois domaines $1T'$ d'orientation à $\pm 120^\circ$ dans le plan. La zone de Brillouin relative à la phase monoclinique $1T'$ possède une forme rectangulaire avec les points de hautes symétries Γ , X, S, et Y (présentée en vert dans la Figure 4.3 e). La coexistence des trois domaines $1T'$ avec la phase hexagonale $1H$ aboutit à la superposition de toutes zones de Brillouin représentée dans la Figure 4.3 e). Deux formes hexagonales sont identifiables : celles construites par les points K, issue du WSe_2 $1H$ et celles construites par les points Λ provenant des 3 domaines $1T'$. Le positionnement des états supplémentaires Λ jusqu'au niveau de Fermi confirme le caractère métallique de cette structure $1T'$.

Dans les références [205,227], les auteurs ont reporté des bandes calculées pour la phase $1T'$ du WSe_2 monocouche le long des directions de haute symétrie. Ces calculs montrent que le point Λ constitue le VBM. Nos données ARPES démontrent la formation d'un pseudo-réseau hexagonale avec une périodicité plus large qui coexistera avec la périodicité plus courte de la phase $1H$. Néanmoins, la résolution ne nous permet pas d'estimer exactement la distance $\Gamma\Lambda$ et le paramètre de mailles de la structure $1T'$. Néanmoins, la référence [227] présente une situation similaire et conclut sur un paramètre de maille associé au pseudo-hexagone, estimé à 5.8 Å.

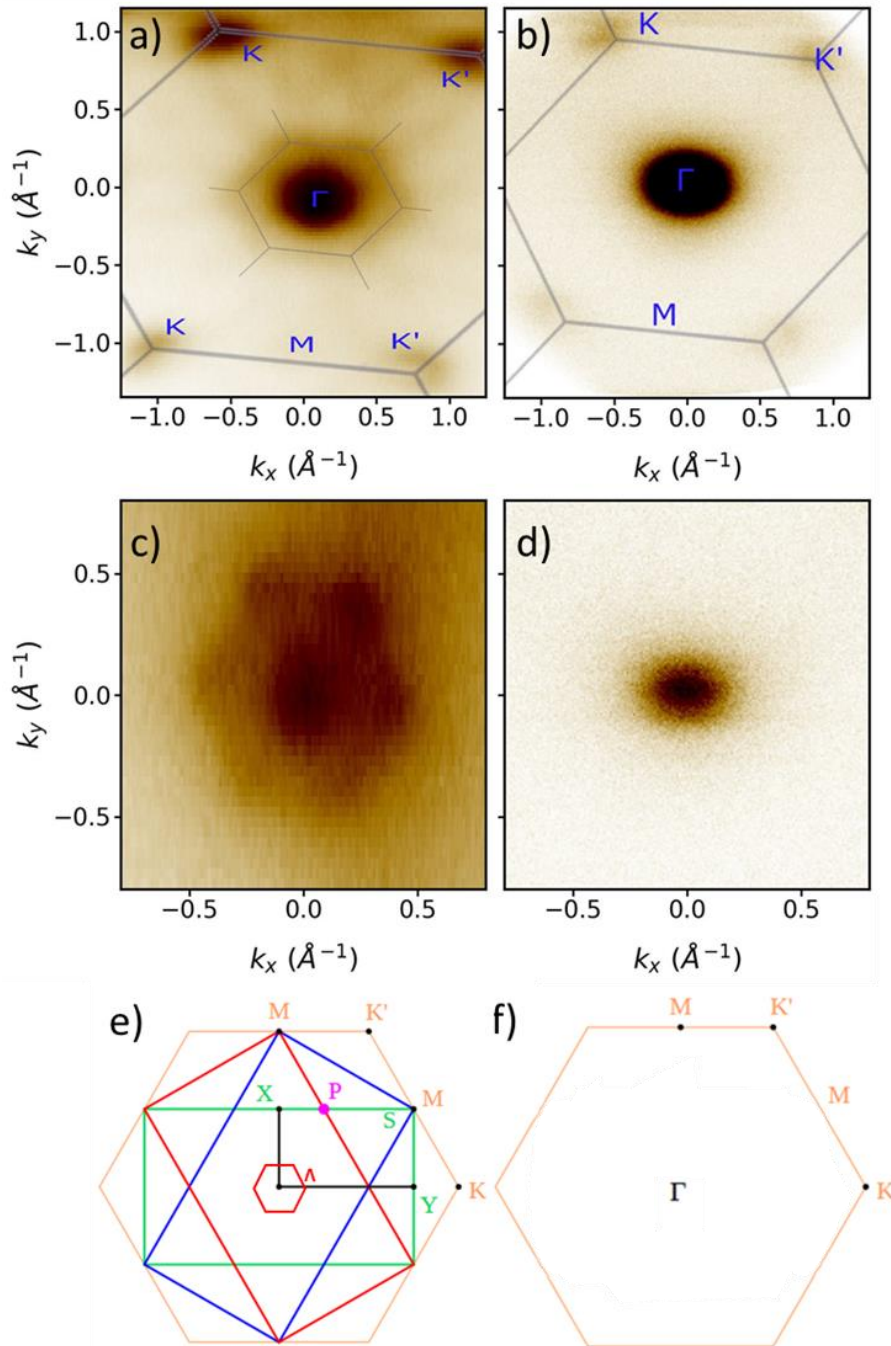


Figure 4.3: Comparaison des données ARPES avant et après le recuit. a et b) plans isoénergétiques (k_x, k_y) autour du point Γ avant et après le recuit à 1 eV au-dessous du niveau de Fermi. c et d) plans isoénergétiques (k_x, k_y) autour du point Γ avant et après le recuit au VBM. Les données sont représentées sous les mêmes paramètres de contrastes. e et f) Présentation des zones de Brillouin tri et mono-domaine de la structure mixte des phases 1H et 1T' et de la structure de phase 2H. Les points de haute symétrie pertinents sont indiqués

La Figure 4.4 montre une comparaison de la structure de bande de $\text{WSe}_2/\text{GaP}(111)$ avant et après un recuit selon la direction ΓK . La Figure 4.4 a) montre la présence d'une bande supplémentaire relative à la phase $1\text{T}'$ en haut de la valence au point Γ qui disparaît dans l'image ARPES après le recuit (Figure 4.4 b). La Figure 4.4 (c et d) présente la superposition des calculs théoriques des phases $1\text{T}'$, 3R et 2H qui sont représentés par des contours vert, bleu et en noir respectivement. La bande supplémentaire qui s'approche du niveau de Fermi est visible pour la phase $1\text{T}'$ avec une bande interdite de 120 meV. Contrairement aux données ARPES avant le recuit, l'image après le recuit est en accord avec le calcul DFT issu de la phase 2H de 2 ML WSe_2 (Figure 4.4 d).

Nos résultats ARPES montrent une transition de la phase $1\text{T}'$ et 3R vers la phase 2H . Ces résultats sont en bon accord avec les mesures XPS et RHEED concernant la disparition de la phase $1\text{T}'$ après le recuit à 600°C sous un flux de Se.

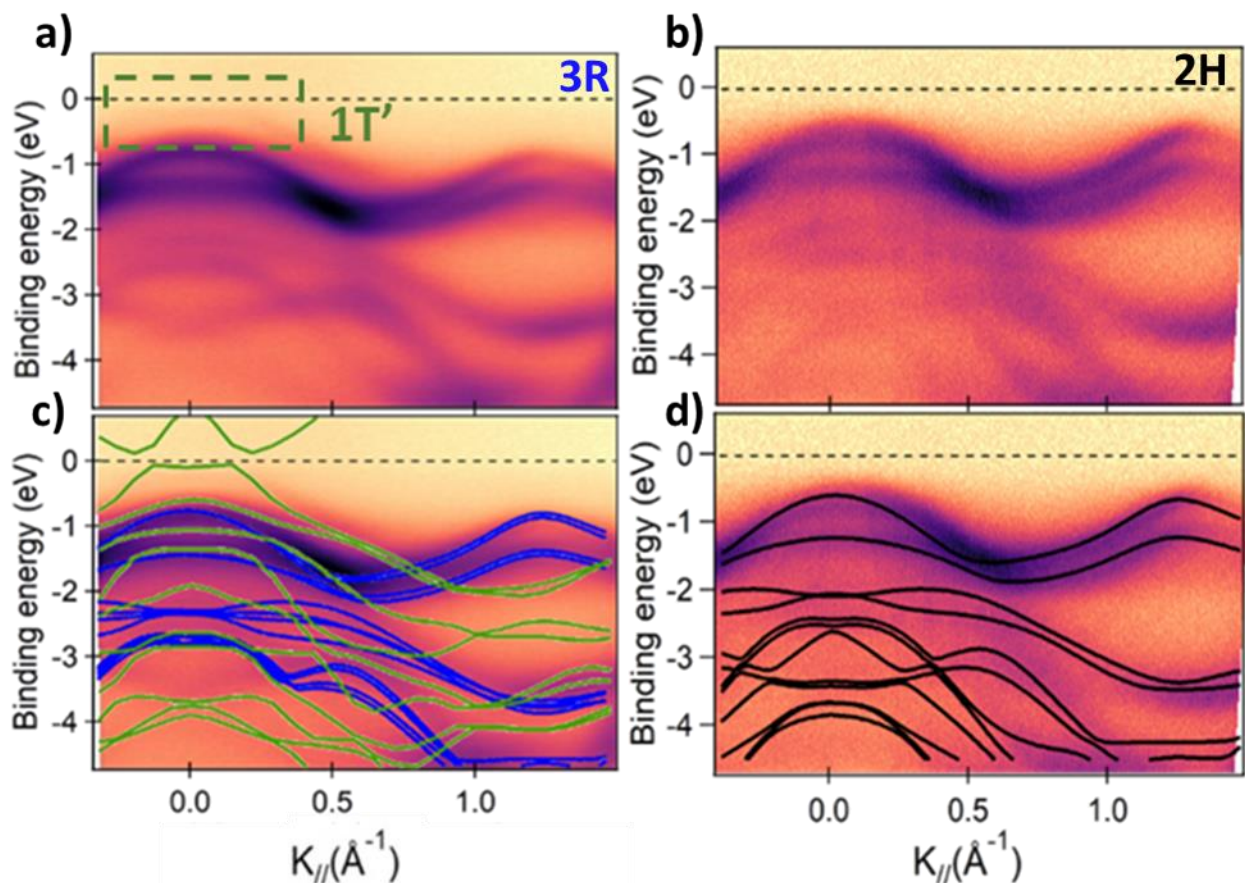


Figure 4.4: a,b) Spectres ARPES suivant la direction de haute symétrie ΓK avant et après le recuit. c,d) comparaison avec les calculs théoriques issues des bicouches de WSe_2 en empilement 2H et 3R . Les données sont représentées sous les mêmes paramètres de contrastes

4.3 Structure de bandes et stabilité des différents empilements 3 ML WSe₂

L'empilement des échantillons de TMD de groupe VI après croissance par MBE à basse température est très complexe et présente souvent un mélange de différentes phases [225], comme nous avons étudié dans la section précédente.

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés des tricouches (3 ML) de WSe₂ obtenue par MBE, après un recuit à 600°C sous un flux de Se. Comme les domaines sont de petite taille, nous avons opté pour l'utilisation de nano-ARPES afin de sonder les propriétés intrinsèques du matériau, plutôt qu'une statistique globale.

Pour le cas de graphène ou bien du h-BN, la superposition de trois couches peut aboutir seulement à deux configurations cristallines [211,212]. En effet, on obtient la séquence d'empilement ABA (hexagonal, appelé Bernal, P6₃/mmc) ou la séquence d'empilement ABC (rhomboédrique, R1/3m) [228]. Pour la superposition de trois couches d'un TMD hexagonal, 6 empilements à haute symétrie sont théoriquement possibles [157,229]. Cette diversité est due à la présence de trois types de plans dans une monocouche de TMD. La Figure 4.5, présente les 6 empilements en représentant les positions relatives au niveau de chaque arrangement. Pour la configuration 2H-2H, les couches inférieure/médiane et médiane/supérieure ont un empilement de type 2H. Pour le 2H-3R, les couches inférieure/médiane ont un empilement de 2H et les couches médiane/supérieure ont un empilement de 3R [229]. Pour les empilements 3R-3R-1(2, 3, 4), les couches inférieure/médiane et médiane/supérieure sont empilées dans l'ordre 3R, mais avec des orientations relatives différentes entre les couches voisines. Les empilements 3R-3R-1/3R-3R-4 et 3R-3R-2/3R-3R-3 ont la même configuration des couches inférieure/médiane. Néanmoins, la couche supérieure dans le cas 3R-3R-1/3R-3R-2 est décalée d'un tiers de paramètre de la maille par rapport à la couche médiane et tournée de 60° par rapport à la couche inférieure. Pour le cas 3R-3R-3/3R-3R-4, la couche supérieure est équivalente à la couche inférieure.

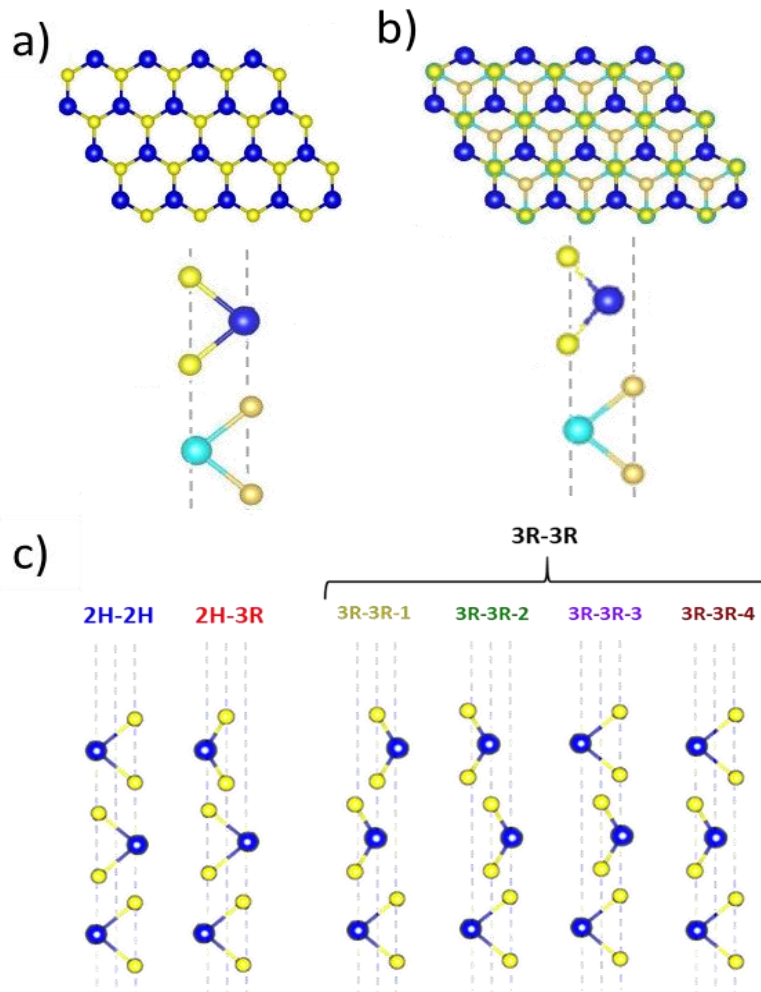


Figure 4.5: (a,b) *Vu de dessus et de côté des structures cristallines bicouches sous les phases 2H et 3R.* (c) *Vu de côté des 6 configurations cristallines possibles pour une structure de 3 ML d'un TMD hexagonale*

La Figure 4.6 présente les différentes structures de bandes théoriques obtenues par calcul DFT (HSE06) des 6 configurations décrites précédemment en tenant compte du couplage spin-orbite. Les 6 structures présentent de fortes similarités : 3 bandes au point Γ , une bande interdite de nature indirecte (1.37 à 1.48 eV). Le bas de la bande de conduction est localisé au point Q pour tous les empilements. Il faut noter que l'écart en énergie entre les deux vallées Γ et K est très faible. Toutes les configurations sauf la 2H-2H présentent des dédoublements supplémentaires au VBM. Cette différence énergétique entre les bandes qui est de l'ordre de quelques dizaines de meV (voir Tableau 4.1) peut être distinguée au niveau des données théoriques mais la résolution de ces bandes sur les données expérimentales sera très délicate car les intensités issues des différentes bandes vont se chevaucher. Autour du point M pour l'énergie de -4 eV, une différence claire existe et permet de bien distinguer la phase 2H-2H.

On retrouve cette signature spectrale de manière un peu moins prononcée pour la configuration 3R-3R-4. Elle est par contre totalement absente de toutes les autres configurations (cercles noir).

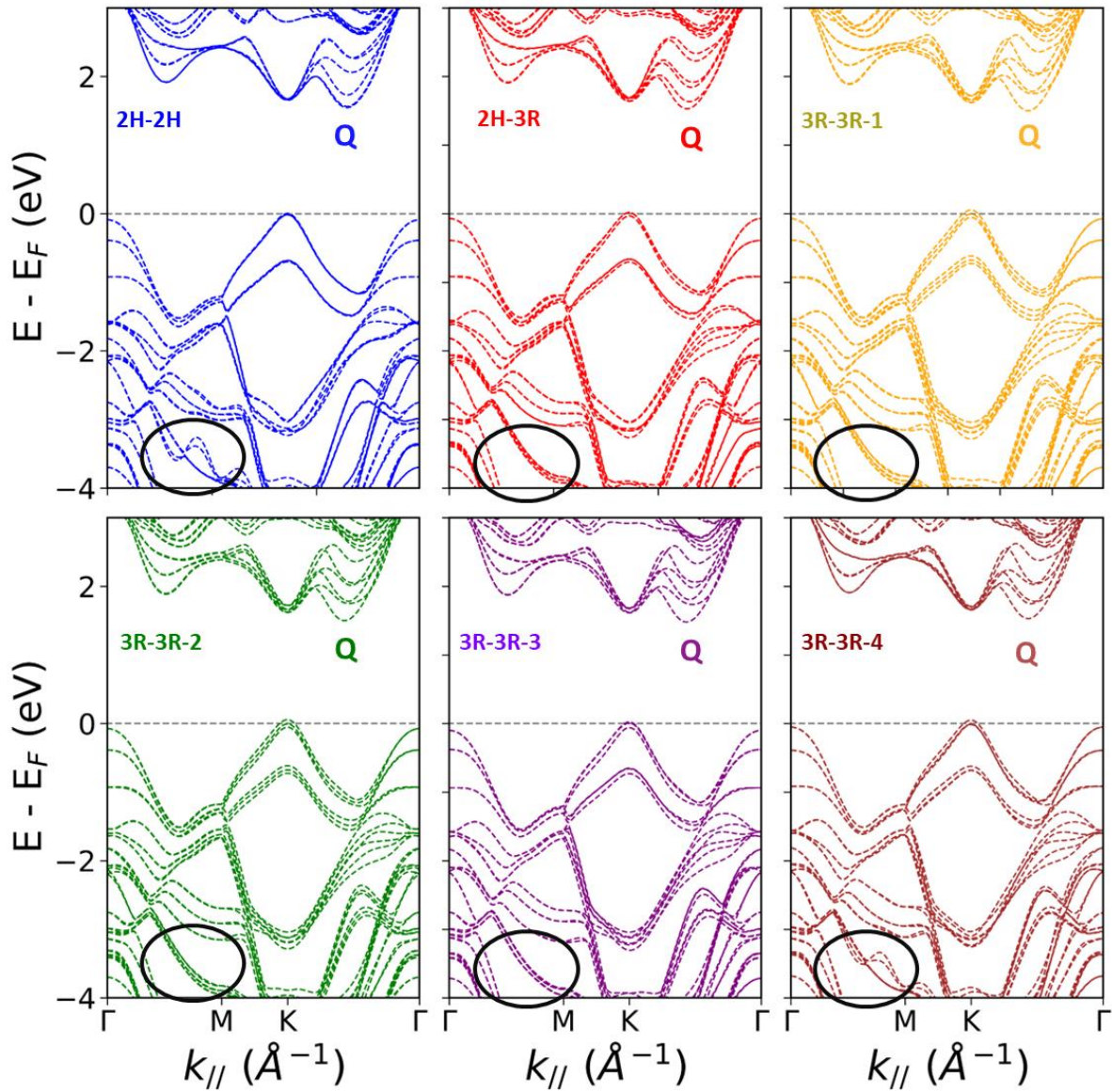


Figure 4.6: Comparaison des structures de bandes de 6 phases suivant la direction $\Gamma MK\Gamma$ issues de calculs DFT (fonctionnels HSE06)

Nous avons aussi calculé les énergies de stabilisation de chaque phase. Le tableau 4.1 ci-dessous résume les données théoriques obtenues pour les 6 types d'empilements. La première colonne représente les distances inter-planaires optimisées pour chaque empilement. On constate que la valeur minimale est celle de l'empilement 2H-2H, qui renferme donc le moins de force répulsives. Dans le cas de l'empilement 2H-3R, on constate une augmentation globale de 0.03%. Cette valeur passe à 0.06% pour le reste des empilements respectivement. Les valeurs des bandes interdites varient de 1.37 à 1.48 eV pour l'empilement 2H-2H. La troisième colonne reporte les valeurs de

couplage spin-orbite au point K qui correspondent à la séparation entre les bandes de valence au point K. Comme l'empilement 2H-2H ne présente pas de dédoublements, seule la première valeur est non nulle. Pour les empilements 3R-3R-1 et 3R-3R-2, la bande en K se scinde en trois bandes ce qui donne trois valeurs non nulles. Pour les empilements 3R-3R-3 et 3R-3R-4, la bande en K se scinde en deux bandes ce qui donne une troisième valeur nulle. La dernière colonne présente les énergies de liaison, ce qui traduit la stabilité générale de chaque empilement. Le 2H-2H est l'empilement le plus stable (pris comme référence), il est suivi par 2H-3R qui reste le plus stable par rapport au reste des empilements. Il est à noter que le 3R-3R-4 est le plus stable parmi les 4 variétés de 3R-3R. Dans la référence [229], Wang et al. ont étudié une hétérostructure de 3 TMD différents. Pour l'ordre MoS₂/MoSe₂/WSe₂, leur calcul théorique des énergies de liaison aboutit également à la plus forte stabilité pour la structure 2H-2H.

Stacking	d (Å)	Gap (eV)	Δ_{SOC}^k (eV)	E_b (meV)
2H-2H	3.214 – 3.214	1.48	0.66 – 0.00 – 0.00	0.0
2H-3R	3.215 – 3.214	1.43	0.70 – 0.05 – 0.00	4.0
3R-3R-1	3.215 – 3.215	1.37	0.76 – 0.07 – 0.03	7.0
3R-3R-2	3.215 – 3.215	1.37	0.75 – 0.06 – 0.05	7.1
3R-3R-3	3.215 – 3.215	1.39	0.73 – 0.07 – 0.00	7.3
3R-3R-4	3.215 – 3.215	1.41	0.70 – 0.06 – 0.00	5.8

Tableau 4.1: Paramètres géométriques et propriétés électroniques des hétérostructures tricouches pour les différents ordres d'empilement. d est la distance inter-planaire entre les couches inférieure/médiane et médiane/supérieure respectivement. E_b est l'énergie de liaison correspondante pour chaque ordre (les valeurs sont normalisées par rapport à l'énergie de la configuration 2H-2H). Δ_{SOC} indique la division des bandes au point K dans les couches inférieure, médiane et supérieure respectivement. Le paramètre de maille dans le plan est optimisé à 3,32 Å pour tous les cas.

4.4 Étude de l'interface et l'empilement de 3 ML WSe₂ / GaP(111) par STEM :

Ces couches de 3ML de WSe₂ sont élaborées par MBE à une température de croissance de 400°C sous une pression de Se de 1.5 10⁻⁷ Torr. Ensuite elles subissent un recuit à 600°C sous un flux de Se pendant 10 min. La Figure 4.7 a) présente une image STEM de WSe₂/GaP(111)B. Nous constatons que la couche de 3 ML WSe₂ est entièrement monocristalline et fortement orientée sur la surface de GaP(111)B. L'espacement entre les deux différents plan de WSe₂ peut être estimé à 6,45 ± 0,10 Å, ce qui correspond à l'espacement vdW entre des couches consécutives de WSe₂ dans sa forme massive [230]. L'interface WSe₂/GaP(111)B est plate, continue et sans

interdiffusion entre les deux matériaux. La séparation verticale entre les atomes W centraux de la première couche de WSe₂ et l'atome Ga inférieur est de $6.20 \pm 0,20$ Å. Cette distance est aussi du même ordre de grandeur que la distance entre deux plans de WSe₂ massif. On peut donc conclure que cette distance est compatible avec une épitaxie quasi-van der Waals entre WSe₂ et GaP(111). Afin de comparer les positions relatives des atomes dans les trois couches du WSe₂ avec les configurations des 6 empilements présentée dans la Figure 4.5, la Figure 4.7 b) présente un schéma qui reporte les positions expérimentales extraites des images STEM résolue atomiquement. On constate que l'arrangement correspond à l'empilement 2H-2H (le plan médian est tourné de 60° par rapport au plan inférieur et les plans supérieurs et inférieurs sont équivalents). L'absence de phase 3R ou 1T' confirme les résultats de la partie précédente sur les bicouches montre que le processus de transition de phase vers 2H est bien caractéristique du procédé de recuit.

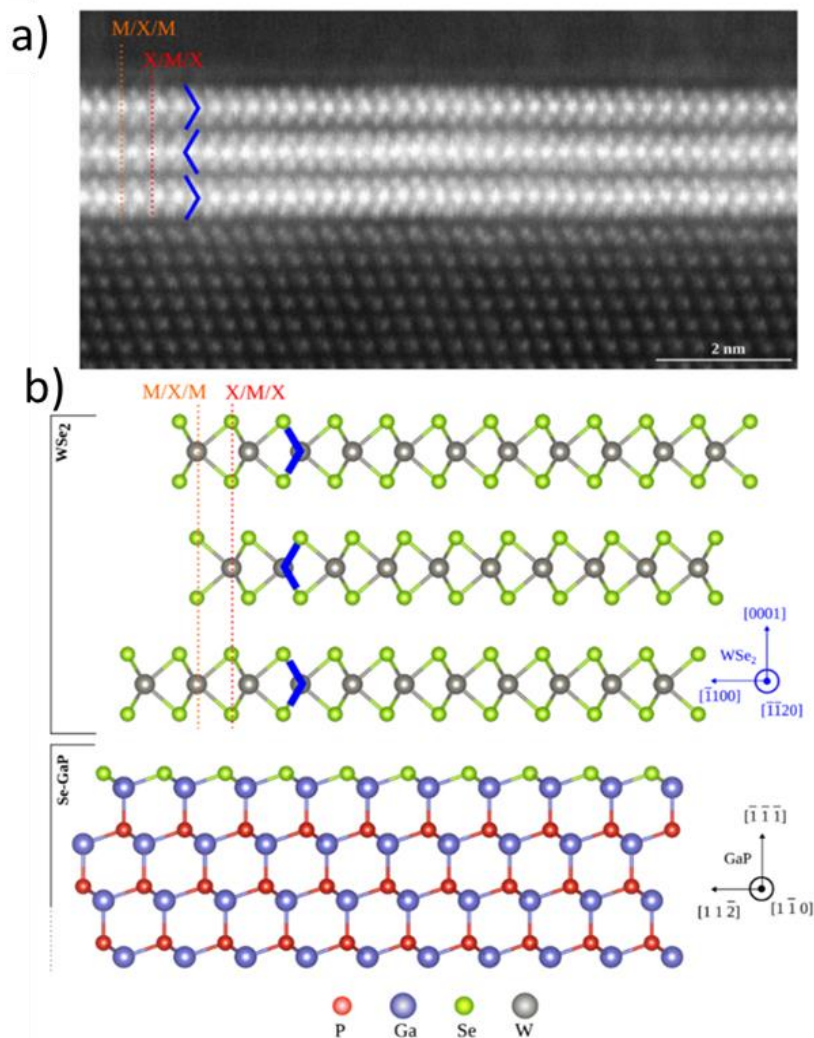


Figure 4.7: a) Image STEM au niveau de l'interface du TMD avec le substrat. b) Schéma de la structure observée via la microscopie STEM correspondant à l'arrangement 2H-2H

4.5 Étude des propriétés électronique par XPS/ARPES

Nous avons choisi d'effectuer les mesures XPS/ARPES sur la ligne Antares. Cette ligne de lumière offre un faisceau focalisé de diamètre de 600 à 1000 nm [174,175,231] ce qui sera utile pour obtenir les propriétés intrinsèques de 3 ML. Des cartographies sur de grandes surfaces de l'échantillon, couvrant plus de 300 μm , ont été réalisées à une énergie de 95 eV et à une température de $T = 70$ K. La Figure 4.8 b) montre des cartographies obtenues en intégrant sur des fenêtres d'énergies placées autour des niveaux de cœur Se-3d et W-4f ainsi qu'en haut du niveau du valence (-1 eV). Ces mesures permettent d'obtenir une vue d'ensemble sur l'état de l'échantillon, fournissant des informations sur l'homogénéité à une grande échelle et donne une première idée sur la taille latérale des domaines, qui ne dépasse donc pas 1 μm (diamètre maximal du faisceau).

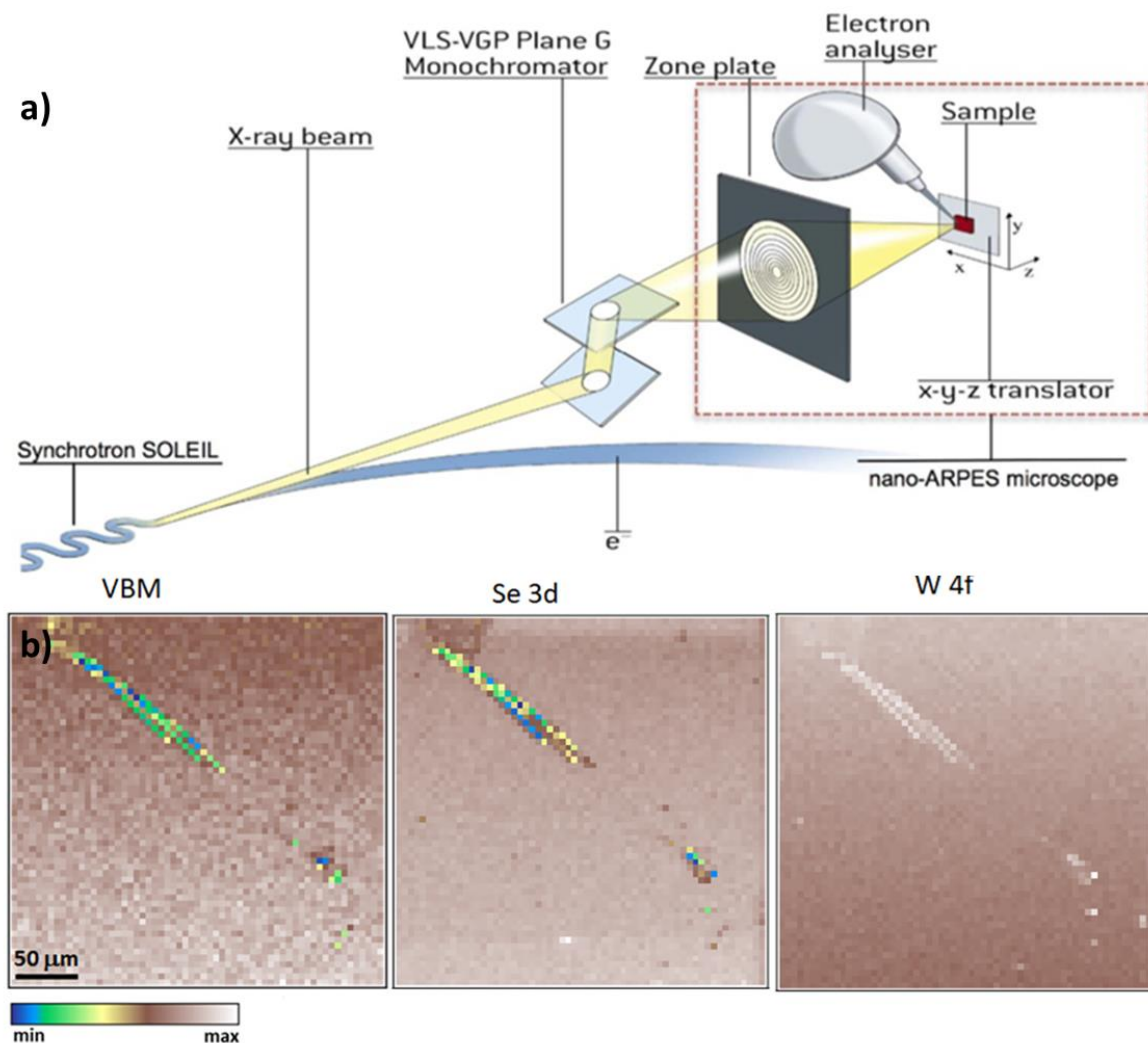


Figure 4.8: a) schéma de l'équipement nano-ARPES, connecté à une ligne de faisceau optique équipée d'une FZP. b) Cartographie d'intégration d'intensité ARPES à une énergie de liaison de -1 eV par rapport au haut de la bande de valence au point Γ . b et c) Cartographie d'intégration d'intensité ARPES à une énergie de liaison de -1 eV par rapport au haut de la bande de valence au point Γ .

d'intensité ARPES aux niveaux de cœurs Se 3d et W 4f. Le défaut est une rayure intentionnelle faite par pointe de diamant sur la surface homogène de l'échantillon.

La Figure 4.9 a et b) présente deux spectres XPS des niveaux de cœurs Se-3d et W-4f. Les doublets issus de tungstène et de sélénium sont situés respectivement à 32.3 / 34.4 et 54.3 / 55.2 eV. On constate l'absence d'interdiffusion entre WSe₂ et le substrat GaP(111). Cette absence d'interdiffusion et l'absence d'autres liaisons confirme l'interface abrupte entre le TMD et les atomes de substrat, comme observé par les mesures STEM. La Figure 4.9 c) montre une image d'ARPES selon la direction $\Gamma\text{KMK}'\Gamma$ à une énergie d'excitation de 96 eV. Ce spectre donne une présentation complète de la structure de bandes. On observe 3 bandes au point Γ et le haut de la valence est situé à 0.8 eV en dessous du niveau de Fermi. Pour confirmer l'épaisseur de l'échantillon et la structure de l'empilement de l'échantillon, nous avons effectué des mesures à plus haute résolution selon les deux directions ΓKM et KMK .

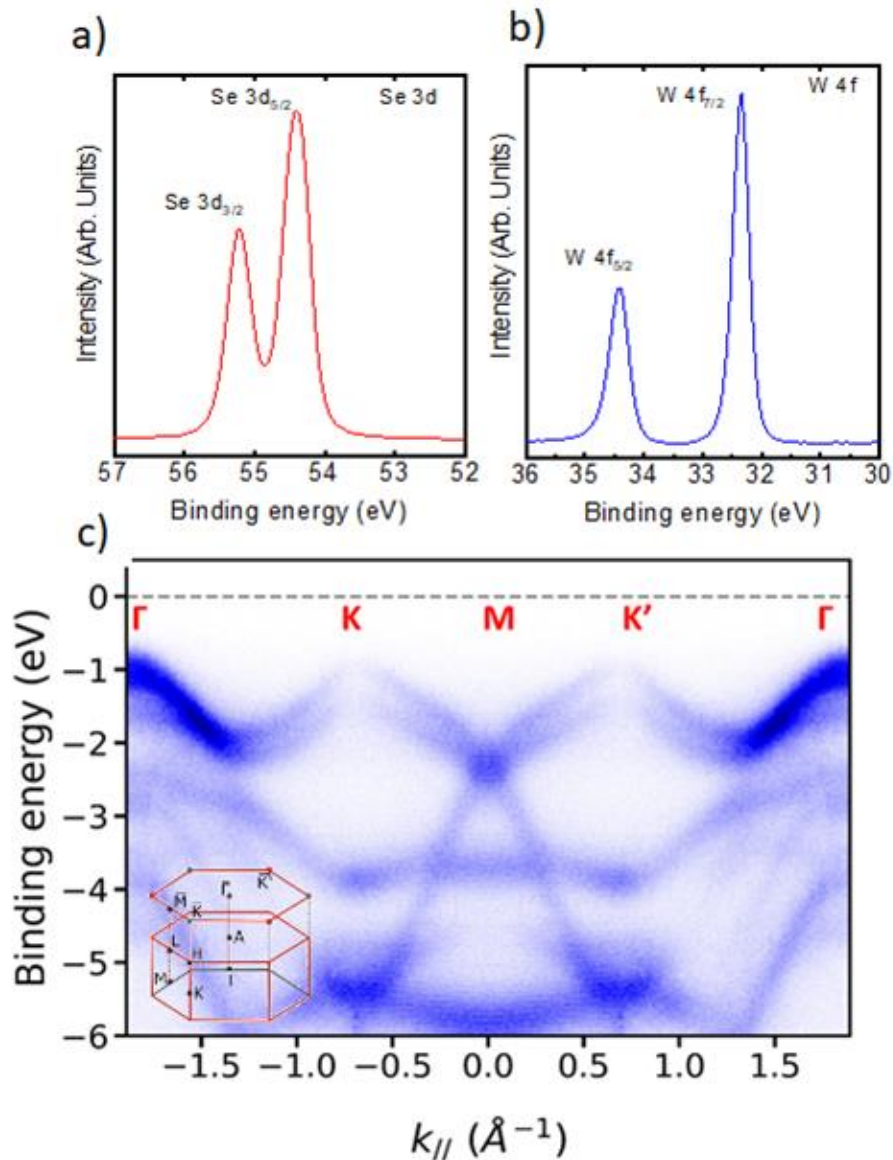


Figure 4.9: (a,b) Spectres XPS ($h\nu = 96$ eV) du niveau de cœur de Se 3d et W 4f respectivement. (c) Spectre large de la structure de bandes selon la direction Γ KM Γ de 3 ML WSe₂/GaP(111)B

4.5.1 Structure de bandes électroniques de la tricouche (3ML) WSe₂

Les mesures de la structure de bandes par nano-ARPES sont réalisées sur la même ligne à 96 eV et une température de 70 K. La Figure 4.10 a) montre une présentation 3D de la zone de Brillouin de WSe₂ massifs où les points de haute symétrie sont directement identifiables. Dans la Figure 4.10 b) on observe une unique répartition hexagonale régulière, ce qui montre la bonne homogénéité de la structure obtenue ainsi que son caractère mono-domaine. La Figure 4.10 c) illustre l'évolution de la structure de bande pour des énergies différentes.

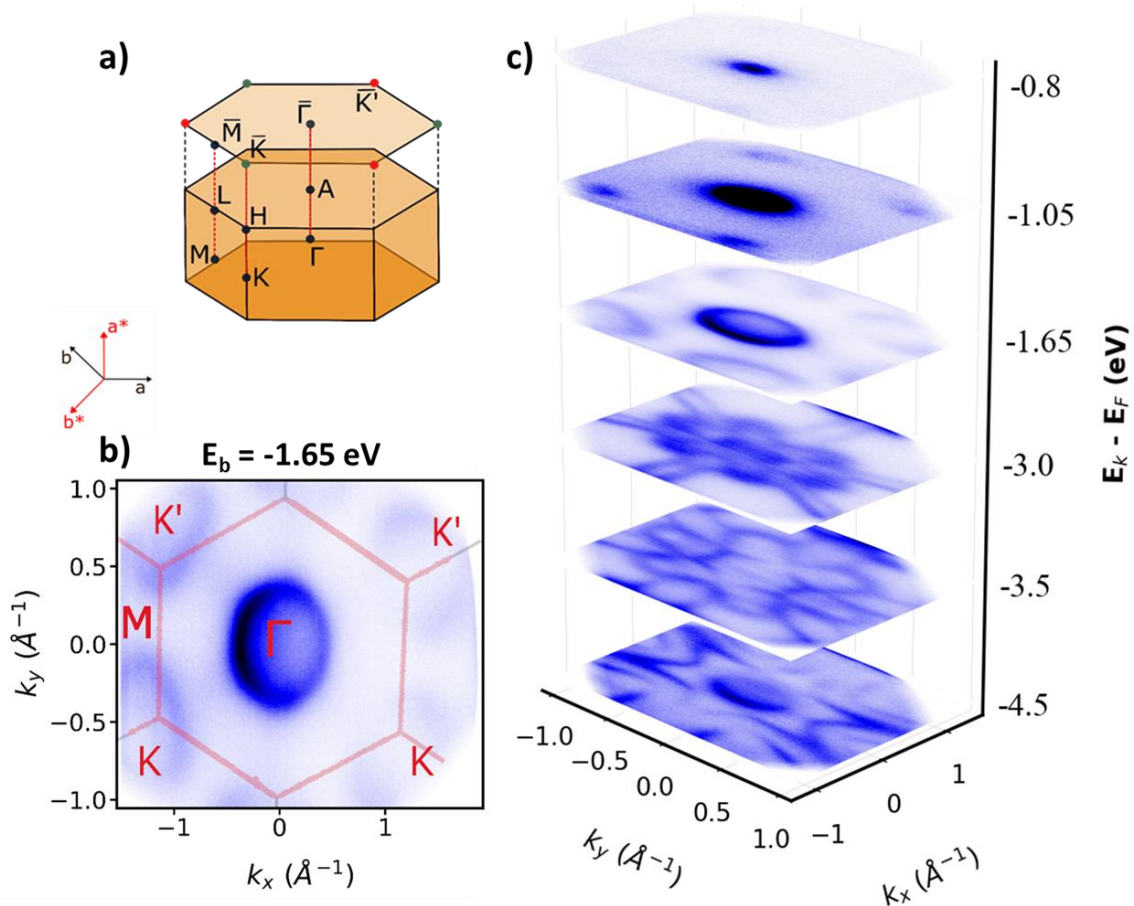


Figure 4.10: a) Modèle 3D de la BZ, b) Coupe isoénergétique à 1.65 eV au-dessous du niveau de Fermi montrant les points de haute symétrie, c) L'évolution de la surface de Fermi pour différentes énergies.

La Figure 4.11 a et b) montre deux images ARPES selon les deux directions $K\Gamma K'$ et KMK' . L'allure générale est comparable aux données de la bicouche (Figure 3.24), avec une position du haut de la valence à -0.8 eV par rapport au niveau de Fermi. Cependant, on observe bien trois bandes au point Γ : 0.8 ± 0.02 , 0.11 ± 0.02 et 0.125 ± 0.02 eV au-dessous du niveau de Fermi, ce qui est caractéristique de la tricouche (3ML) de WSe_2 .

Dans la Figure 4.11 c et d), la structure des bandes relative à la phase 2H-2H est recalculée avec la fonctionnelle HSE06 et projetée sur les orbitales. Ces données nous permettent d'identifier les contributions des différentes orbitales atomiques à chaque état électronique. Au point Γ , proche du niveau de Fermi, on remarque que l'orbital Wd_{z^2} est dominante. Au point K , une combinaison des orbitales Wd_{z^2} et $Wd_{x^2-y^2}/d_{xy}$ est imposée. Au niveau de la vallée entre ces deux points de haute symétrie, on trouve un mélange entre les $Wd_{x^2-y^2}/d_{xy}$, Wd_{z^2} et $Se p_{xyz}$.

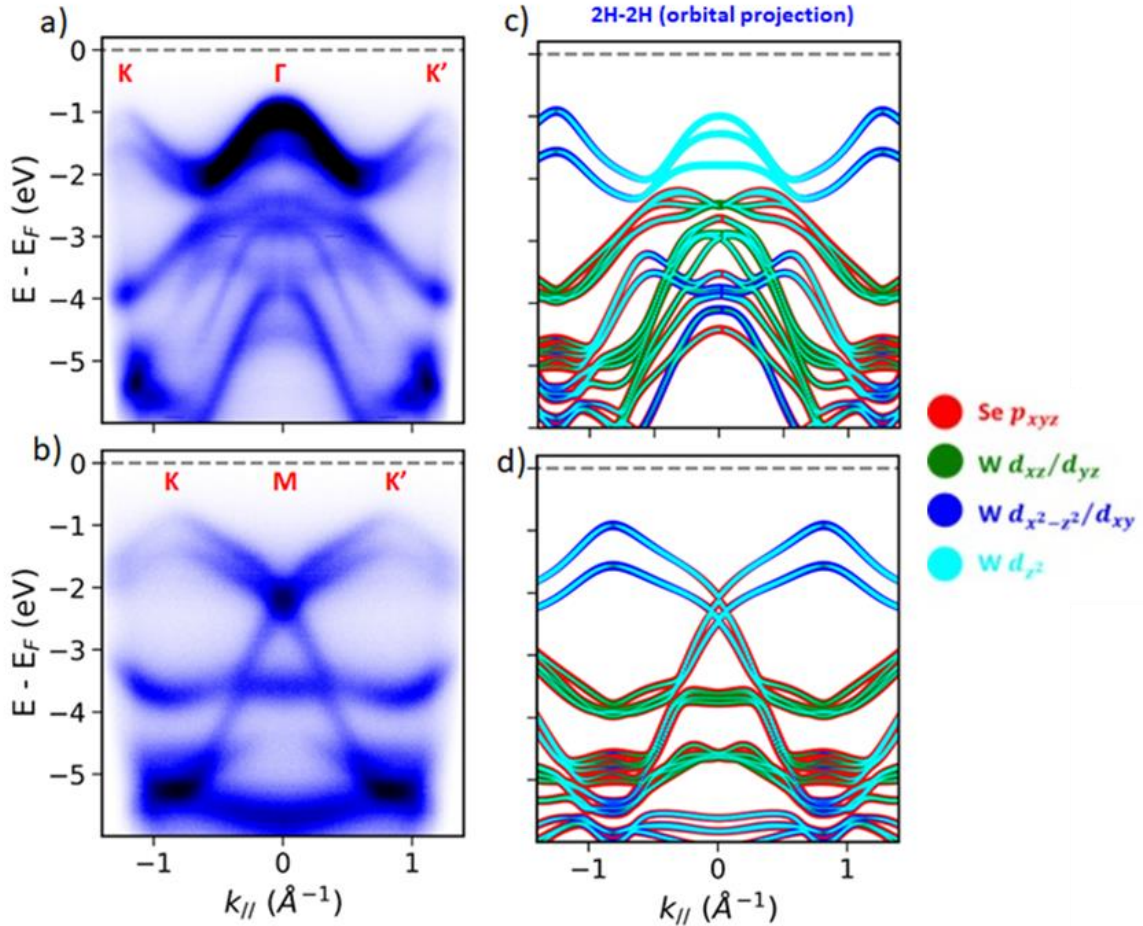


Figure 4.11: (a,b) Sonde de la structure de bandes selon les directions de haute symétrie $\Gamma K\Gamma'$ et KMK' et $\Gamma KMK'\Gamma$ respectivement. (c,d) Structure de bande orbitale projetée de la tricouche 2H-2H WSe_2 suivant les mêmes directions de hautes symétrie

La différence en énergie entre les deux vallées peut être mesurée directement, $\Gamma K_{\perp} = 115 \pm 20$ meV. Pour la monocouche, la vallée en K est plus haute dans la bande de valence qu'en Γ . Pour la bicouche, on a trouvé 40 et 50 meV pour les structures WSe_2 sur graphène et sur le GaP respectivement [150,158]. Cette valeur de ΓK_{\perp} significativement plus importante confirme une fois de plus que l'échantillon est essentiellement formé de trois plans de WSe_2 . Une tendance similaire pour l'augmentation de l'écart ΓK_{\perp} avec l'épaisseur a été observée sur $MoSe_2$ [232] comme le montre la Figure 4.12

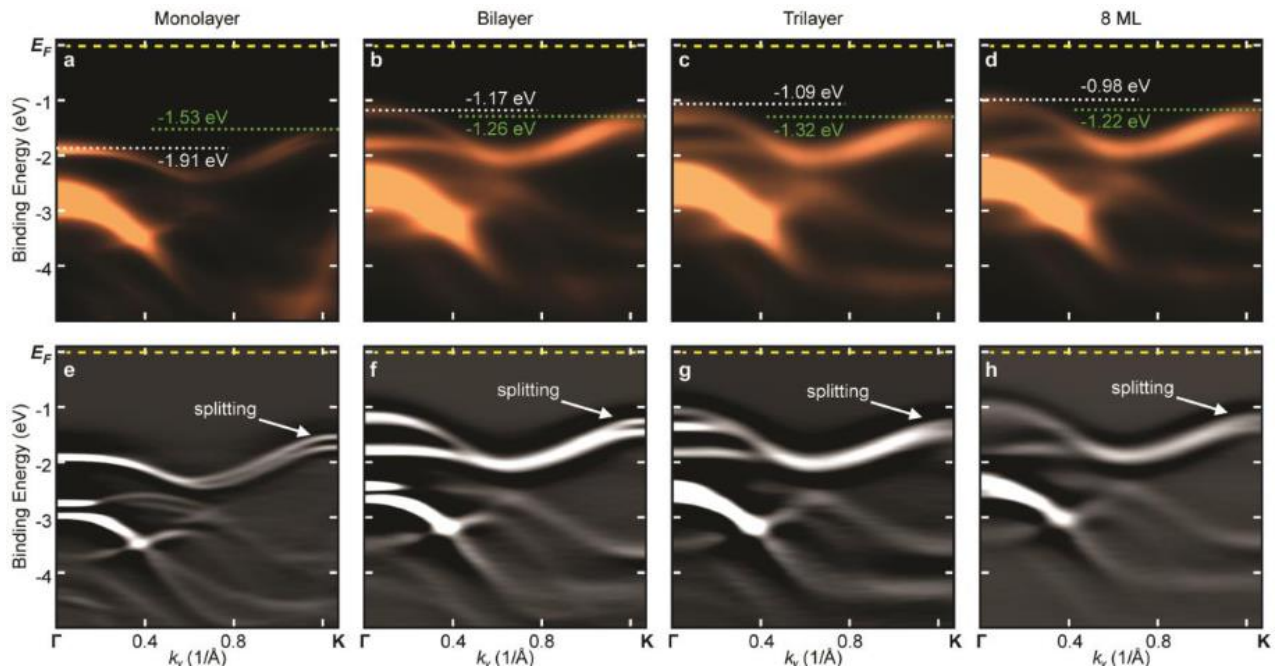


Figure 4.12: Évolution du l'écart énergétique ΓK_{\perp} avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces de MoSe_2 . Adaptée de [232]

4.5.2 Identification de la phase 2H-2H par la comparaison ARPES/Théorie

Nous avons comparé les données nano-ARPES avec les calculs théoriques DFT pour confirmer la nature de l'empilement 2H-2H de la structure 3 ML WSe_2 . Dans un premier temps nous avons utilisé la théorie des deux phases les plus stables obtenue dans les calculs de DFT (2H-2H en bleu et 2H-3R en rouge).

La Figure 4.13 présente les données ARPES selon les deux directions $K\Gamma K$ et KMK ainsi que la superposition des calculs théoriques relatifs aux empilements les plus stables (2H-2H et 2H-3R). La dérivé seconde des images ARPES permet une meilleure visibilité des bandes en K et une estimation plus précise de la valeur de couplage spin-orbite qui s'élève à 520 ± 20 meV. On remarque que les deux structures de bande théorique reproduisent globalement les données ARPES selon les deux directions. Une comparaison approfondie montre que la largeur de la bande au point M à l'énergie -4.5 eV est mieux couverte par les calculs théorique résultant de l'empilement 2H-2H.

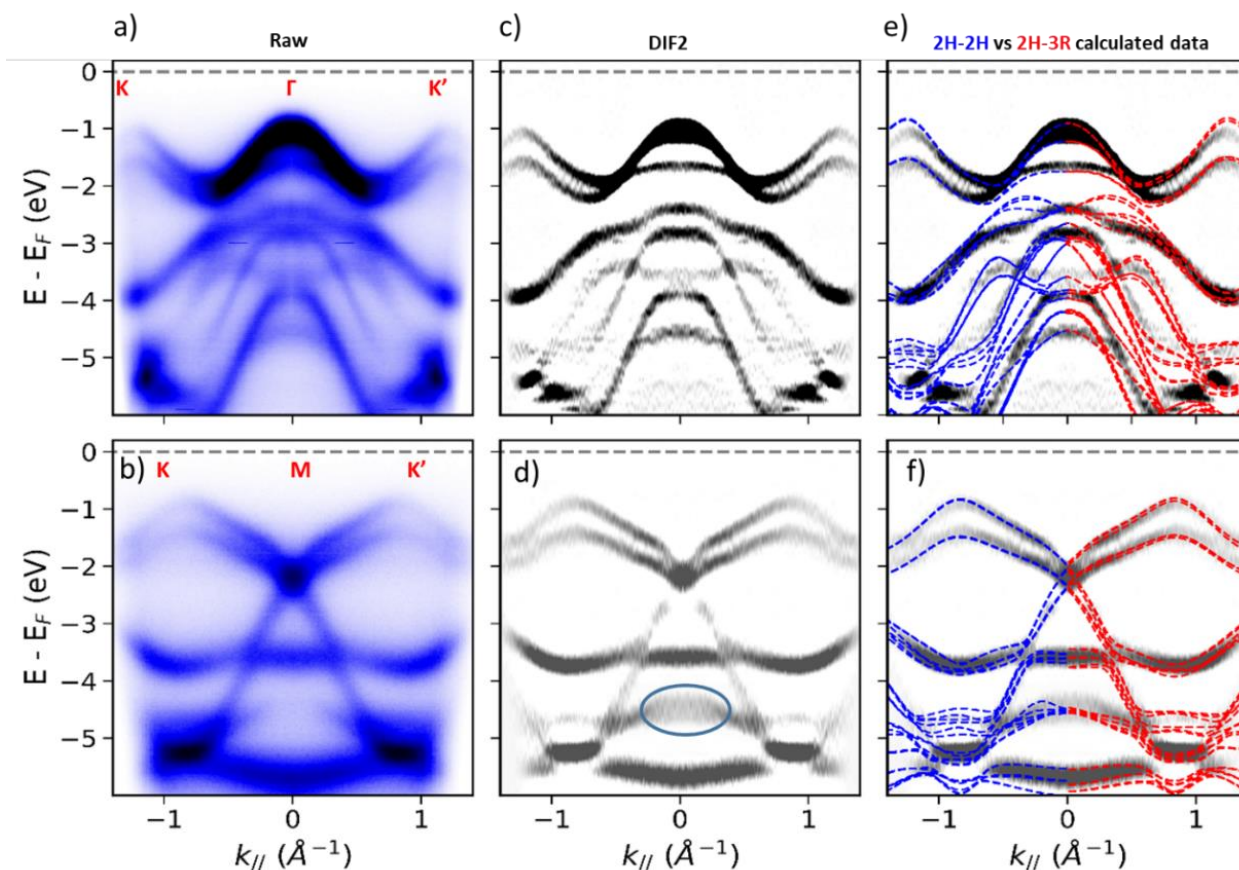


Figure 4.13: Comparaison avec les 2H et 3R : (a,b) Image ARPES de WSe2 selon les directions $K\Gamma K'$ et KMK' . (c,d) Dérivation seconde correspondante. (e,f) Comparaison des données expérimentales avec les calculs issues des empilements 2H-2H et 2H-3R

J'ai aussi comparé les mesures ARPES avec la théorie issue des calculs DFT sur les différentes configurations stable et non stable (Figure 4.14). On remarque que l'allure globale de tous les calculs théoriques correspond avec la structure de bande mesurée. Les calculs DFT sur tous les empilements 3ML (Figure 4.6) avait montré des structures de bandes très comparables. On remarque que selon la direction $K\Gamma K'$, les différences entre les structures sont minimales et ne peuvent pas être détectées expérimentalement à cause de la faible différence des structures des différentes phases. Cependant, on remarque une différence claire selon la direction KMK' au point M et à une énergie de 4.5 eV en dessous du niveau de Fermi qui permet d'affirmer que la tricouche a une structure 2H-2H ou 3R-3R₄. En effet, les calculs relatifs à la phase 3R-3R₄ couvrent partiellement le poids spectral non négligeable autour du point M à l'énergie -4.5 eV mais la largeur de la bande à l'énergie -3.5 eV est toujours mal estimée. Pour les empilements 3R-3R₁, 3R-3R₂ et 3R-3R₃, ce poids spectral n'est pas couvert et la largeur de la bande à l'énergie -3.5 eV ne correspond pas aux largeurs théoriques.

Pour différencier entre les phases 2H-2H et 3R-3R₄, on doit faire appel aux mesures par microscopie électronique STEM (Figure 4.7), qui confirment que l'empilement de l'échantillon mesurée est de type 2H-2H. En effet, nos différentes mesures STEM dans différentes zones n'ont jamais montré la présence de l'empilement 3R-3R₄. De plus, la stabilité de la phase 3R-3R₄ (Tableau 4.1) n'est que la troisième plus stable, ce qui la rend beaucoup moins probable que la structure 2H-2H.

Par rapport aux empilements 3ML obtenus par CVD, pour lesquels on peut utiliser les bords de marche pour identifier les empilements [157,233], les échantillons MBE demande des investigations plus poussées. Ici il demeure difficile de déterminer la nature de l'empilement, vu la présence de défauts intrinsèques et des bandes ARPES plus larges que celles obtenues par CVD.

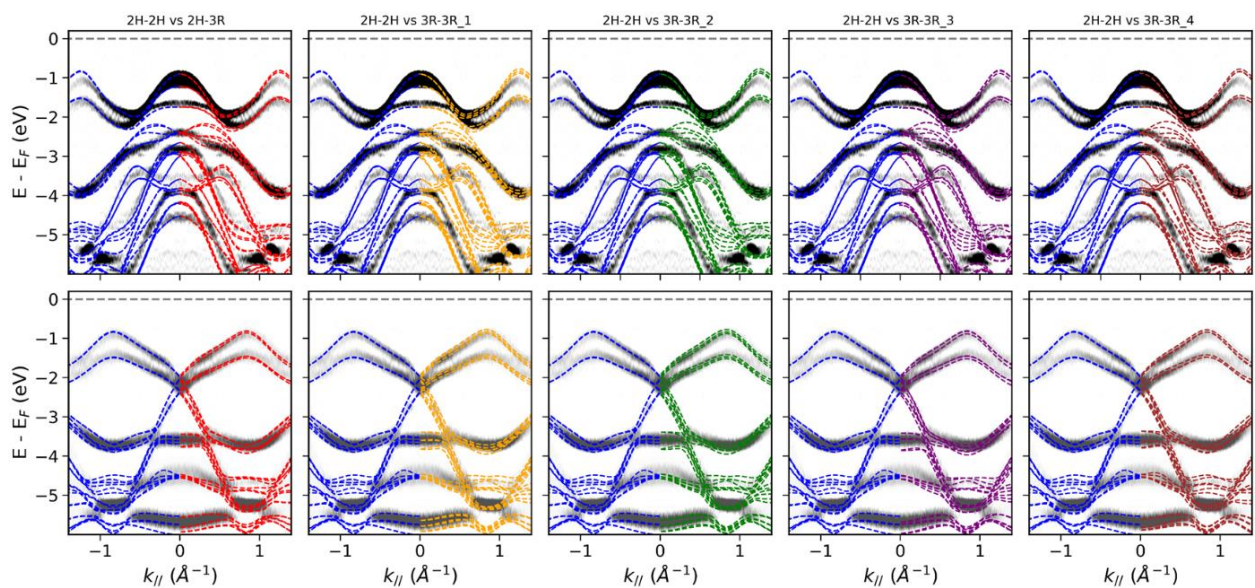


Figure 4.14: Superposition des calculs DFT issues de toutes les configurations sur les scans expérimentaux suivant les directions de haute symétrie KTK et KMK

4.6 Conclusion

Le recuit thermique est un outil important pour la synthèse et le post-traitement des matériaux 2D obtenu par MBE. Ce type de procédé peut être utilisé pour nettoyer la surface [234], améliorer la qualité cristalline [218] ou encore pour augmenter la taille des grains [235]. Néanmoins, il peut y avoir aussi des effets sur la nature des empilements pour les structures mono- et multi-feuillets. Dans cette étude, j'ai mis en lumière l'effet de recuit sur des structures de bicouches et tricouches de WSe₂ en étudiant la transition de phase introduite après un recuit à 600°C.

Dans ce chapitre, j'ai étudié la structure de bandes de 2 et 3 ML de de WSe₂ après un recuit sous un flux de Se. Cette étude m'a permis de confirmer la nature de l'empilement, d'étudier la position des deux vallées à Γ et K ainsi que d'extraire la

valeur du couplage spin-orbite au point K. J'ai commencé par la compréhension de la structure cristallines des différents empilements ainsi que leur ordre de stabilité.

Pour les échantillons obtenus par croissance MBE, la combinaison des mesures XPS/ARPES et DFT montre que la croissance à basse température de 2 ML est formée de deux phases 3R et 1T'. Le recuit à haute température favorise la formation de la phase 2H et 2H-2H pour 2 et 3 ML de WSe₂.

Les mesures en spectroscopie nano-ARPES ont permis de sonder la structure des bandes électroniques des différents empilements. Des bandes bien résolues ont été observées et permettent une différenciation de trois bandes distinctes au point Γ - ce qui confirme l'épaisseur tricouche de la structure. Les deux bandes au point K permette de fixer la valeur du SOC à 520 ± 20 meV. Cette valeur, ainsi que la structure générale de la dispersion des bandes, sont en bon accord avec les calculs réalisés. Grâce à la combinaison de ces mesures expérimentales et des calculs DFT, l'association de la structure obtenue avec l'empilement 2H-2H a été établie.

Conclusion générale

Ce travail de thèse présente une étude des propriétés structurales et optoélectroniques des hétérostructures formées par le diséléniure de tungstène (WSe_2) d'une part, et de matériaux lamellaires (graphène) ou massifs (III-V GaP) d'autre part. La compréhension des phénomènes physiques dans ces hétérostructures est importante pour les applications opto-électroniques de demain.

Je me suis particulièrement concentré sur l'étude fondamentale des empilements bicouches WSe_2 (2ML) de type rhomboédrique (3R) obtenus par croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou épitaxie par jet moléculaire (MBE). Cette étude des différents empilements de bicouche WSe_2 a commencé par des analyses optiques sur des cristaux obtenus par CVD. La combinaison des mesures de spectroscopie de micro-photoluminescence (PL), de micro-Raman, et celle de la génération de seconde harmonique (SHG) avec des calculs ab-initio (DFT) a mis en évidence des différences essentielles entre les propriétés structurales et électroniques de chaque type d'empilement phases. La phase rhomboédrique (3R) est remarquable par son absence de symétrie centrale, ce qui donne lieu à une polarisation électrique permanente hors-plan.

Deux hétérostructures à base WSe_2 ont été étudiées. La première est formée par un feuillet bicouche de WSe_2 de type 3R (croissance CVD) reporté sur un substrat de graphène/SiC via transfert humide. La deuxième est obtenue par croissance MBE directe de WSe_2 sur un substrat massif GaP(111)B. À l'aide de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS), l'environnement chimique dans ces deux hétérostructures a été bien caractérisé à travers les mesures des niveaux de cœurs 4f et 3d du tungstène et du sélénium. L'absence de liaisons chimiques autres que celles attendues dans la structure WSe_2 lamellaire a confirmé la nature van der Waals de l'interface avec le graphène ou la surface GaP(111)B décorée par Se. Les mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) ont permis de sonder la structure de bandes électroniques. L'observation montre des bandes ARPES bien résolues vers le maximum de la bande de valence (VBM) aux points Γ et K. Au point K, une forte division des bandes de valence est estimée à 550 ± 20 meV et les masses effectives au points Γ et K sont extraites. Cette première mesure de la structure électronique de la bicouche WSe_2 rhomboédrique (3R) obtenue par CVD donne ainsi accès à ses paramètres physiques intrinsèques et confirme son existence expérimentale.

Pour les bicouches (2ML) 3R de WSe_2 obtenues par MBE, les mesures optiques par spectroscopie Raman ont permis une comparaison directe avec les échantillons 2ML obtenus par CVD. On observe une forte similarité structurale entre les deux cristaux mais aussi des contraintes de dilatation supplémentaires dans l'échantillon MBE. Des analyses par microscopie électronique en transmission (STEM) ont confirmé la nature

de la phase rhomboédrique sur plusieurs centaines de nanomètre de longueur. En combinant, les mesures XPS, ARPES et des calculs DFT, nous avons démontré que la structure de bandes expérimentale correspond bien à celle de la phase 3R majoritairement attendue. Néanmoins, on trouve aussi une petite fraction (quelques pourcent) d'une phase distordue de type 1T'. Grâce à des mesures d'ARPES comparatives avant et après un recuit à 600°C sous un flux de Se, nous observons la suppression totale de cette phase 1T' résiduelle ainsi qu'une transition de la bicouche 3R vers la structure 2H centrosymétrique.

Enfin nous avons étudié l'hétérostructure formée par une tricouche (3 ML) de WSe₂ sur GaP(111)B obtenue par MBE, après recuit à 600°C sous un flux de Se. Une étude DFT sur les différentes configurations possibles a été entreprise pour explorer la stabilité de chaque empilement et déterminer la structure de bande électronique associée. L'épitaxie quasi-van der Waals de WSe₂ sur le substrat GaP(111)B a été étudiée par ex situ par microscopie STEM et in situ par diffraction d'électron à haute énergie en réflexion (RHEED). Les mesures ARPES ont mis en évidence trois bandes bien distinctes au point Γ , avec une séparation de 520 ± 20 meV entre les bandes au point K. La combinaison des données ARPES et des calculs DFT permet d'identifier un type d'empilement 2H-2H pour cette tricouche de WSe₂ sur GaP(111)B.

Liste de Publications

Publications liées aux hétérostructures étudiées dans ce travail :

- Aymen Mahmoudi, Meryem Bouaziz, Anis Chiout, Gaia Di Berardino, Nathan Ullberg, Geoffroy Kremer, Pavel Dudin, José Avila, Mathieu Silly, Vincent Derycke, Davide Romanin, Marco Pala, Iann C. Gerber, Julien Chaste, Fabrice Oehler, and Abdelkarim Ouerghi, *Electronic properties of rhombohedrally stacked bilayer WSe₂ obtained by chemical vapor deposition*. Phys. Rev. B **108**, 045417 (2023)
- Aymen Mahmoudi, Meryem Bouaziz, Niels Chapuis, Geoffroy Kremer, Julien Chaste, Davide Romanin, Marco Pala, François Bertran, Patrick Le Fèvre, Iann C. Gerber, Gilles Patriarche, Fabrice Oehler, Xavier Wallart, and Abdelkarim Ouerghi. *Quasi van der Waals Epitaxy of Rhombohedral-Stacked Bilayer WSe₂ on GaP(111) Heterostructure*. ACS Nano 2023 17 (21), 21307-21316 (2023)
- Aymen Mahmoudi, Meryem Bouaziz, Niels Chapuis, Fabrice Oehler, Pavel Dudin, Davide Romanin, Gilles Patriarche, Julien Chaste, Fausto Sirotti, Xavier Wallart, Jose Avila, and Abdelkarim Ouerghi, *Stacking order and electronic band structure in MBE-grown trilayer WSe₂ films*. Phys. Rev. B **109**, 115437 (2024)
- Aymen Mahmoudi, Meryem Bouaziz, Davide Romani, Marco Pala, Thibault Brulé, Julien Chaste, Fabrice Oehler, Abdelkarim Ouerghi. *Distinguishing different stackings in WSe₂ bilayers grown Using Chemical Vapor Deposition*. Phys. Rev. B **110**, 165418 (2024)
- Niels Chapuis, Aymen Mahmoudi, Christophe Coinon, David Troadec, Dominique Vignaud, Gilles Patriarche, Pascal Roussel, Abdelkarim Ouerghi, Fabrice Oehler and Xavier Wallart. *Van der Waals epitaxial growth of few layers WSe₂ on GaP(111)B*. 2D Mater. 11 035031 (2024)

Publications obtenues sur d'autres hétérostructures :

- Geoffroy Kremer, Aymen Mahmoudi, Adel M'Foukh, Meryem Bouaziz, Mehrdad Rahimi, Maria Luisa Della Rocca, Patrick Le Fèvre, Jean-Francois Dayen, François Bertran, Sylvia Matzen, Marco Pala, Julien Chaste, Fabrice Oehler, and Abdelkarim Ouerghi. ***Quantum Confinement and Electronic Structure at the Surface of van der Waals Ferroelectric α -In₂Se₃***. ACS Nano 2023, 17, 19, 18924–18931
- Geoffroy Kremer, Aymen Mahmoudi, Meryem Bouaziz, Cléophanie Brochard-Richard, Lama Khalil, Debora Pierucci, François Bertran, Patrick Le Fèvre, Mathieu G Silly, Julien Chaste, Fabrice Oehler, Marco Pala, Federico Bisti, Abdelkarim Ouerghi, ***Direct observation of highly anisotropic electronic and optical nature in indium telluride***. Phys. Rev. Materials 7, 074601 (2023)
- Meryem Bouaziz, Aymen Mahmoudi, Geoffroy Kremer, Julien Chaste, César González, Yannick J. Dappe, François Bertran, Patrick Le Fèvre, Marco Pala, Fabrice Oehler, Jean-Christophe Girard, and Abdelkarim Ouerghi. ***Intrinsic defects and mid-gap states in quasi-one-dimensional indium telluride***. Phys. Rev. Research 5, 033152 (2023)
- Mohamed Soliman, Krishna Maity, Arnaud Gloppe, Aymen Mahmoudi, Abdelkarim Ouerghi, Bernard Doudin, Bohdan Kundys, and Jean-Francois Dayen. ***Photoferroelectric All-van-der-Waals Heterostructure for Multimode Neuromorphic Ferroelectric Transistors***. ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 12, 15732–15744 (2023)
- Ankita Ram, Krishna Maity, Cédric Marchand, Aymen Mahmoudi, Aseem Rajan Kshirsagar, Mohamed Soliman, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Bernard Doudin, Abdelkarim Ouerghi, Sven Reichardt, Ian O'Connor*, and Jean-Francois Dayen. ***Reconfigurable Multifunctional van der Waals Ferroelectric Devices and Logic Circuits***. ACS Nano 2023, 17, 21, 21865–21877 (2023)
- Debora Pierucci, Aymen Mahmoudi, Mathieu Silly, Federico Bisti, Fabrice Oehler, Gilles Patriarche, Frédéric Bonell, Alain Marty, Céline Vergnaud, Matthieu Jamet, Hervé Boukari, Emmanuel Lhuillier, Marco Pala, and Abdelkarim Ouerghi. ***Evidence for highly p-type doping and type II band alignment in large scale monolayer WSe₂/Se-terminated GaAs heterojunction grown by molecular beam epitaxy***. Nanoscale, 2022, 14, 5859 (2022)

Bibliographie

- [1] G. R. Bhimanapati et al., Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene, *ACS Nano* **9**, 11509 (2015).
- [2] S. Z. Butler et al., Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
- [3] M.-Y. Li, C.-H. Chen, Y. Shi, and L.-J. Li, Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications, *Mater. Today* **19**, 322 (2016).
- [4] M. C. Lemme, Current Status of Graphene Transistors, *Solid State Phenom.* **156–158**, 499 (2009).
- [5] L. Britnell et al., Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures, *Science* **335**, 947 (2012).
- [6] T. Georgiou et al., Vertical field-effect transistor based on graphene–WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 100 (2013).
- [7] W. Wu, D. De, S.-C. Chang, Y. Wang, H. Peng, J. Bao, and S.-S. Pei, High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS₂ grains, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 142106 (2013).
- [8] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- [9] W. Deng et al., Electrically tunable two-dimensional heterojunctions for miniaturized near-infrared spectrometers, *Nat. Commun.* **13**, 4627 (2022).
- [10] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts, *Nano Lett.* **12**, 3788 (2012).
- [11] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, and L.-J. Li, Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Monolayers and Device Applications, *ACS Nano* **8**, 923 (2014).
- [12] A. Rawat, N. Jena, D. Dimple, and A. De Sarkar, A comprehensive study on carrier mobility and artificial photosynthetic properties in group VI B transition metal dichalcogenide monolayers, *J. Mater. Chem. A* **6**, 8693 (2018).
- [13] S. H. Mir, V. K. Yadav, and J. K. Singh, Recent Advances in the Carrier Mobility of Two-Dimensional Materials: A Theoretical Perspective, *ACS Omega* **5**, 14203 (2020).
- [14] L. Cheng and Y. Liu, What Limits the Intrinsic Mobility of Electrons and Holes in Two Dimensional Metal Dichalcogenides?, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 17895 (2018).
- [15] J. Pack et al., Charge-transfer contacts for the measurement of correlated states in high-mobility WSe₂, *Nat. Nanotechnol.* (2024).
- [16] J. Zhao et al., Ultra-high mobility semiconducting epitaxial graphene on silicon carbide, (n.d.).

- [17] X. Cao, J. Shi, M. Zhang, X. Jiang, H. Zhong, P. Huang, Y. Ding, and M. Wu, Band Gap Opening of Graphene by Forming Heterojunctions with the 2D Carbonitrides Nitrogenated Holey Graphene, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, and $g\text{-CN}$: Electric Field Effect, *J. Phys. Chem. C* **120**, 11299 (2016).
- [18] H. Abbasian, Gap Opening in Graphene via Locally Introduced Electric Field, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **17**, 2200302 (2023).
- [19] B. Zribi, A.-M. Haghiri-Gosnet, A. Bendounan, A. Ouerghi, and H. Korri-Youssoufi, Charge transfer and band gap opening of a ferrocene/graphene heterostructure, *Carbon* **153**, 557 (2019).
- [20] Kyung Ho Kim, Sung Eun Seo, Dr. Chul Soon Park, Soomin Kim, Soohyun Lee, Dr. Choong-Min Ryu, Prof. Dongeun Yong, Dr. Yoo Min Park, Dr. Oh Seok Kwon, *Angew Chem Int Ed - 2022 - Kim - Open-Bandgap Graphene-Based Field-Effect Transistor Using Oligo phenylene-ethynylene .pdf*, (2022).
- [21] C. Jeon et al., Opening and reversible control of a wide energy gap in uniform monolayer graphene, *Sci. Rep.* **3**, 2725 (2013).
- [22] P. Li, Y. Wen, X. He, Q. Zhang, C. Xia, Z.-M. Yu, S. A. Yang, Z. Zhu, H. N. Alshareef, and X.-X. Zhang, Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe_2 , *Nat. Commun.* **8**, 2150 (2017).
- [23] Y. Fei, Z. Wu, W. Zhang, and Y. Yin, Understanding the Mott insulating state in 1T-TaS_2 and 1T-TaSe_2 , *AAPPS Bull.* **32**, 20 (2022).
- [24] M. S. El-Bana, D. Wolverson, S. Russo, G. Balakrishnan, D. M. Paul, and S. J. Bending, Superconductivity in two-dimensional NbSe_2 field effect transistors, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 125020 (2013).
- [25] N. Alidoust et al., Observation of monolayer valence band spin-orbit effect and induced quantum well states in MoX_2 , *Nat. Commun.* **5**, 4673 (2014).
- [26] A. Chaves et al., Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials, *Npj 2D Mater. Appl.* **4**, 29 (2020).
- [27] G.-H. Lee et al., Flexible and Transparent MoS_2 Field-Effect Transistors on Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures, *ACS Nano* **7**, 7931 (2013).
- [28] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [29] E. A. Marseglia, Transition Metal Dichalcogenides and Their Intercalates, *Int. Rev. Phys. Chem.* **3**, 177 (1983).
- [30] L. Yang, T. Shen, Y. V. Lim, M. E. Pam, L. Guo, Y. Shi, and H. Y. Yang, Design of Black Phosphorous Derivatives with Excellent Stability and Ion-Kinetics for Alkali Metal-Ion Battery, *Energy Storage Mater.* **35**, 283 (2021).
- [31] Y. Sui, J. Zhou, X. Wang, L. Wu, S. Zhong, and Y. Li, Recent advances in black-phosphorus-based materials for electrochemical energy storage, *Mater. Today* **42**, 117 (2021).
- [32] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).

- [33] R. A. B. Villaos, C. P. Crisostomo, Z.-Q. Huang, S.-M. Huang, A. A. B. Padama, M. A. Albao, H. Lin, and F.-C. Chuang, Thickness dependent electronic properties of Pt dichalcogenides, *Npj 2D Mater. Appl.* **3**, 2 (2019).
- [34] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam, Two-dimensional material nanophotonics, *Nat. Photonics* **8**, 899 (2014).
- [35] H. J. Liu, L. Jiao, L. Xie, F. Yang, J. L. Chen, W. K. Ho, C. L. Gao, J. F. Jia, X. D. Cui, and M. H. Xie, Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer WSe₂: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy, *2D Mater.* **2**, 034004 (2015).
- [36] M. Okada, N. Okada, W.-H. Chang, T. Endo, A. Ando, T. Shimizu, T. Kubo, Y. Miyata, and T. Irisawa, Gas-Source CVD Growth of Atomic Layered WS₂ from WF₆ and H₂S Precursors with High Grain Size Uniformity, *Sci. Rep.* **9**, 17678 (2019).
- [37] S. Bertolazzi, J. Brivio, and A. Kis, Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂, *ACS Nano* **5**, 9703 (2011).
- [38] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. Van Der Zant, N. Agrait, and G. Rubio-Bollinger, Elastic Properties of Freely Suspended MoS₂ Nanosheets, *Adv. Mater.* **24**, 772 (2012).
- [39] K. Liu et al., Elastic Properties of Chemical-Vapor-Deposited Monolayer MoS₂, WS₂, and Their Bilayer Heterostructures, *Nano Lett.* **14**, 5097 (2014).
- [40] W. J. Schutte, J. L. De Boer, and F. Jellinek, Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide, *J. Solid State Chem.* **70**, 207 (1987).
- [41] T. Brumme, M. Calandra, and F. Mauri, First-principles theory of field-effect doping in transition-metal dichalcogenides: Structural properties, electronic structure, Hall coefficient, and electrical conductivity, *Phys. Rev. B* **91**, 155436 (2015).
- [42] E. A. Fajardo and R. Winkler, Effective dynamics of two-dimensional Bloch electrons in external fields derived from symmetry, *Phys. Rev. B* **100**, 125301 (2019).
- [43] P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, and K. Yamashita, Chalcogen Bonding in the Molecular Dimers of WCh₂ (Ch = S, Se, Te): On the Basic Understanding of the Local Interfacial and Interlayer Bonding Environment in 2D Layered Tungsten Dichalcogenides, *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 1263 (2022).
- [44] R. G. Dickinson and L. Pauling, THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1466 (1923).
- [45] X. Yao, Y. Wang, X. Lang, Y. Zhu, and Q. Jiang, Thickness-dependent bandgap of transition metal dichalcogenides dominated by interlayer van der Waals interaction, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **109**, 11 (2019).
- [46] W. Zhao, R. M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A. H. Castro Neto, and G. Eda, Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS₂, WS₂, and WSe₂, *Nano Lett.* **13**, 5627 (2013).
- [47] W.-T. Hsu et al., Evidence of indirect gap in monolayer WSe₂, *Nat. Commun.* **8**,

- 929 (2017).
- [48] V. Galitski and I. B. Spielman, Spin-orbit coupling in quantum gases, *Nature* **494**, 49 (2013).
- [49] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors, *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011).
- [50] D. Pierucci et al., Evidence for highly p-type doping and type II band alignment in large scale monolayer WSe₂/Se-terminated GaAs heterojunction grown by molecular beam epitaxy, *Nanoscale* **14**, 5859 (2022).
- [51] D. Le, A. Barinov, E. Preciado, M. Isarraraz, I. Tanabe, T. Komesu, C. Troha, L. Bartels, T. S. Rahman, and P. A. Dowben, Spin-orbit coupling in the band structure of monolayer WSe₂, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 182201 (2015).
- [52] K. Gong, L. Zhang, D. Liu, L. Liu, Y. Zhu, Y. Zhao, and H. Guo, Electric control of spin in monolayer WSe₂ field effect transistors, *Nanotechnology* **25**, 435201 (2014).
- [53] J. Dang, T. Wu, S. Yan, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Lei, and X.-X. Zhang, Electrical switching of spin-polarized light-emitting diodes based on a 2D CrI₃/hBN/WSe₂ heterostructure, *Nat. Commun.* **15**, 6799 (2024).
- [54] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors, *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011).
- [55] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [56] D. Braga, I. Gutiérrez Lezama, H. Berger, and A. F. Morpurgo, Quantitative Determination of the Band Gap of WS₂ with Ambipolar Ionic Liquid-Gated Transistors, *Nano Lett.* **12**, 5218 (2012).
- [57] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S₂, *Phys. Rev. B* **83**, 245213 (2011).
- [58] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts, *Nano Lett.* **12**, 3788 (2012).
- [59] G. H. Yousefi, Optical properties of mixed transition metal dichalcogenide crystals, *Mater. Lett.* **9**, 38 (1989).
- [60] B. Liu et al., Pressure Induced Semiconductor-Semimetal Transition in WSe₂, *J. Phys. Chem. C* **114**, 14251 (2010).
- [61] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- [62] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, and G. Eda, Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂, *ACS Nano* **7**, 791 (2013).
- [63] H. Terrones, F. López-Urías, and M. Terrones, Novel hetero-layered materials with

- tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides, *Sci. Rep.* **3**, 1549 (2013).
- [64] X. Hu, L. Yan, L. Ding, N. Zheng, D. Li, T. Ji, N. Chen, and J. Hu, Structural regulation and application of transition metal dichalcogenide monolayers: Progress and challenges, *Coord. Chem. Rev.* **499**, 215504 (2024).
- [65] C. Ernandes et al., Indirect to direct band gap crossover in two-dimensional WS₂(1-x)Se_{2x} alloys, *Npj 2D Mater. Appl.* **5**, 7 (2021).
- [66] M. Yankowitz, D. McKenzie, and B. J. LeRoy, Local Spectroscopic Characterization of Spin and Layer Polarization in WSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 136803 (2015).
- [67] P. V. Nguyen et al., Visualizing electrostatic gating effects in two-dimensional heterostructures, *Nature* **572**, 220 (2019).
- [68] S. B. Desai, G. Seol, J. S. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, J. W. Ager, J. Guo, and A. Javey, Strain-Induced Indirect to Direct Bandgap Transition in Multilayer WSe₂, *Nano Lett.* **14**, 4592 (2014).
- [69] P. V. Nguyen et al., Visualizing electrostatic gating effects in two-dimensional heterostructures, *Nature* **572**, 220 (2019).
- [70] M. Kang, B. Kim, S. H. Ryu, S. W. Jung, J. Kim, L. Moreschini, C. Jozwiak, E. Rotenberg, A. Bostwick, and K. S. Kim, Universal Mechanism of Band-Gap Engineering in Transition-Metal Dichalcogenides, *Nano Lett.* **17**, 1610 (2017).
- [71] Y. Zhang et al., Electronic Structure, Surface Doping and Optical Response in Epitaxial WSe₂ Thin Films, (n.d.).
- [72] B. S. Kim, J.-W. Rhim, B. Kim, C. Kim, and S. R. Park, Determination of the band parameters of bulk 2H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Sci. Rep.* **6**, 36389 (2016).
- [73] Y. K. Kim, O. Krupin, J. D. Denlinger, A. Bostwick, E. Rotenberg, Q. Zhao, J. F. Mitchell, J. W. Allen, and B. J. Kim, Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet, *Science* **345**, 187 (2014).
- [74] T. M. G. Mohiuddin et al., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- [75] A. Castellanos-Gomez, R. Roldán, E. Cappelluti, M. Buscema, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS₂, *Nano Lett.* **13**, 5361 (2013).
- [76] Y. K. Ryu, F. Carrascoso, R. López-Nebreda, N. Agrait, R. Frisenda, and A. Castellanos-Gomez, Microheater Actuators as a Versatile Platform for Strain Engineering in 2D Materials, *Nano Lett.* **20**, 5339 (2020).
- [77] P. Hernández López et al., Strain control of hybridization between dark and localized excitons in a 2D semiconductor, *Nat. Commun.* **13**, 7691 (2022).
- [78] C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis, H. L. Stormer, T. F. Heinz, and J. Hone, Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 861 (2009).
- [79] A. Chiout et al., High Strain Engineering of a Suspended WSe₂ Monolayer

- Membrane by Indentation and Measured by Tip-Enhanced Photoluminescence, *Adv. Opt. Mater.* **12**, 2302369 (2024).
- [80] H. Henck, Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure, Paris-Saclay, n.d.
- [81] Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures, *Chem. Rev.* **118**, 6091 (2018).
- [82] K. Ariga, Q. Ji, J. P. Hill, Y. Bando, and M. Aono, Forming nanomaterials as layered functional structures toward materials nanoarchitectonics, *NPG Asia Mater.* **4**, e17 (2012).
- [83] M. Osada and T. Sasaki, Two-Dimensional Dielectric Nanosheets: Novel Nanoelectronics From Nanocrystal Building Blocks, *Adv. Mater.* **24**, 210 (2012).
- [84] Y. Li, G. Kuang, Z. Jiao, L. Yao, and R. Duan, Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides, *Mater. Res. Express* **9**, 122001 (2022).
- [85] L. Sun, G. Yuan, L. Gao, J. Yang, M. Chhowalla, M. H. Gharahcheshmeh, K. K. Gleason, Y. S. Choi, B. H. Hong, and Z. Liu, Chemical vapour deposition, *Nat. Rev. Methods Primer* **1**, 5 (2021).
- [86] S. K. Chakraborty, B. Kundu, B. Nayak, S. P. Dash, and P. K. Sahoo, Challenges and opportunities in 2D heterostructures for electronic and optoelectronic devices, *iScience* **25**, 103942 (2022).
- [87] Z. Zeng, X. Sun, D. Zhang, W. Zheng, X. Fan, M. He, T. Xu, L. Sun, X. Wang, and A. Pan, Controlled Vapor Growth and Nonlinear Optical Applications of Large-Area 3R Phase WS_2 and WSe_2 Atomic Layers, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1806874 (2019).
- [88] Y. Yu et al., Strain-Induced Growth of Twisted Bilayers during the Coalescence of Monolayer MoS_2 Crystals, *ACS Nano* **15**, 4504 (2021).
- [89] X. Zhang, Z. Ao, X. Lan, and W. Li, Photodetector based on 2H- WSe_2 grown by physical vapor deposition method, *Mater. Lett.* 136580 (2024).
- [90] X. Wang, Y. Li, L. Zhuo, J. Zheng, X. Peng, Z. Jiao, X. Xiong, J. Han, and W. Xiao, Controllable growth of two-dimensional WSe_2 using salt as co-solvent, *CrystrEngComm* **20**, 6267 (2018).
- [91] R. Dujardin, Epitaxie Par Jets Moléculaires de Nanostructures Isolées de Germanium Sur Silicium, n.d.
- [92] J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, and P. I. Cohen, Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.* **1**, 741 (1983).
- [93] J. H. Neave, B. A. Joyce, and P. J. Dobson, Dynamic RHEED observations of the MBE growth of GaAs: Substrate temperature and beam azimuth effects, *Appl. Phys. Solids Surf.* **34**, 179 (1984).
- [94] C. T. Foxon and B. A. Joyce, INTERACTION KINETICS OF As_4 AND Ga ON {100} GaAs SURFACES USING A MODULATED MOLECULAR BEAM TECHNIQUE, (n.d.).
- [95] C. Vergnaud, Optimisation de La Croissance de $MoSe_2$ - WSe_2 Par Épitaxie de Van Der Waals Pour La Valleytronique, Université Grenoble Alpes, 2020.

- [96] Natural Sciences - 2023 - Xia - Wafer-scale single-crystalline MoSe₂ and WSe₂ monolayers grown by molecular-beam epitaxy at-1.pdf, (n.d.).
- [97] Advanced Science - 2021 - Lin - Controllable Thin-Film Approaches for Doping and Alloying Transition Metal Dichalcogenides.pdf, (n.d.).
- [98] K. E. Aretouli, D. Tsoutsou, P. Tsipas, J. Marquez-Velasco, S. Aminalragia Giamini, N. Kelaidis, V. Psycharis, and A. Dimoulas, Epitaxial 2D SnSe₂ / 2D WSe₂ van der Waals Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 23222 (2016).
- [99] H. C. Diaz, R. Chaghi, Y. Ma, and M. Batzill, Molecular beam epitaxy of the van der Waals heterostructure MoTe₂ on MoS₂: phase, thermal, and chemical stability, *2D Mater.* **2**, 044010 (2015).
- [100] S. Vishwanath et al., Comprehensive structural and optical characterization of MBE grown MoSe₂ on graphite, CaF₂ and graphene, *2D Mater.* **2**, 024007 (2015).
- [101] L. A. Walsh et al., WTe₂ thin films grown by beam-interrupted molecular beam epitaxy, *2D Mater.* **4**, 025044 (2017).
- [102] R. Yue et al., HfSe₂ Thin Films: 2D Transition Metal Dichalcogenides Grown by Molecular Beam Epitaxy, *ACS Nano* **9**, 474 (2015).
- [103] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, Tightly bound trions in monolayer MoS₂, *Nat. Mater.* **12**, 207 (2013).
- [104] P. H. Tan et al., The shear mode of multilayer graphene, *Nat. Mater.* **11**, 294 (2012).
- [105] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757 (2015).
- [106] X. Cong, X.-L. Liu, M.-L. Lin, and P.-H. Tan, Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials, *Npj 2D Mater. Appl.* **4**, 13 (2020).
- [107] G. Kremer et al., Direct observation of highly anisotropic electronic and optical nature in indium telluride, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 074601 (2023).
- [108] F. Veliev, Interfacing Neurons with Nanoelectronics: From Silicon Nanowires to Carbon Devices, n.d.
- [109] BWTEK, Metrohm company group, *Raman Diagramme*, <https://bwtek.com/what-is-resonance-raman/>.
- [110] Y. Zhao et al., Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂, *Nano Lett.* **13**, 1007 (2013).
- [111] X. Ling, L. Liang, S. Huang, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, B. G. Sumpter, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus, Low-Frequency Interlayer Breathing Modes in Few-Layer Black Phosphorus, *Nano Lett.* **15**, 4080 (2015).
- [112] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, and P. H. Tan, Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **87**, 115413 (2013).
- [113] C. H. Lui and T. F. Heinz, Measurement of layer breathing mode vibrations in

- few-layer graphene, *Phys. Rev. B* **87**, 121404 (2013).
- [114] L. Zhou, H. Fu, T. Lv, C. Wang, H. Gao, D. Li, L. Deng, and W. Xiong, *Nonlinear Optical Characterization of 2D Materials*, *Nanomaterials* **10**, 2263 (2020).
- [115] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Generation of Optical Harmonics*, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [116] H. Zeng et al., *Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides*, *Sci. Rep.* **3**, 1608 (2013).
- [117] D. Li et al., *Multimodal Nonlinear Optical Imaging of MoS₂ and MoS₂-Based van der Waals Heterostructures*, *ACS Nano* **10**, 3766 (2016).
- [118] Y. Song, S. Hu, M.-L. Lin, X. Gan, P.-H. Tan, and J. Zhao, *Extraordinary Second Harmonic Generation in ReS₂ Atomic Crystals*, *ACS Photonics* **5**, 3485 (2018).
- [119] Q. Hao et al., *Phase Identification and Strong Second Harmonic Generation in Pure ϵ -InSe and Its Alloys*, *Nano Lett.* **19**, 2634 (2019).
- [120] Y. Song, R. Tian, J. Yang, R. Yin, J. Zhao, and X. Gan, *Second Harmonic Generation in Atomically Thin MoTe₂*, *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1701334 (2018).
- [121] S. T. Yang, C. C. Pohalski, E. K. Gustafson, R. L. Byer, R. S. Feigelson, R. J. Raymakers, and R. K. Route, *6.5-W, 532-nm radiation by cw resonant external-cavity second-harmonic generation of an 18-WNd:YAG laser in LiB3O5*, (n.d.).
- [122] A. W. Bruch, X. Liu, X. Guo, J. B. Surya, Z. Gong, L. Zhang, J. Wang, J. Yan, and H. X. Tang, *17,000 %/W Second Harmonic Conversion Efficiency in Single Crystalline Aluminum Nitride Microresonators*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 131102 (2018).
- [123] M. Galletti, H. Pires, V. Hariton, C. P. João, S. Künzel, M. Galimberti, and G. Figueira, *High efficiency second harmonic generation of nanojoule-level femtosecond pulses in the visible based on BiBO*, *High Power Laser Sci. Eng.* **7**, e11 (2019).
- [124] S. Dhara and S. A. Lynch, *Second Harmonic Generation in ZnO Nanowires*, in *Nanowires - New Insights*, edited by K. Maaz (InTech, 2017).
- [125] M.-C. Schanne-Klein and M. Strupler, *Génération de second harmonique optique par le collagène fibrillaire*, (n.d.).
- [126] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [127] V. G. Nikitaev, A. N. Pronichev, T. K. Markov, and N. Esaulov, *Application of atomic force microscopy in biology and medicine*, *J. Phys. Conf. Ser.* **2058**, 012029 (2021).
- [128] R. N. Jagtap and A. H. Ambre, *Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization*, *At. FORCE Microsc.* (2006).
- [129] Technical cell, S. N. Bose National Centre for Basic Sciences, *Atomic Force Microscopy (AFM)*, https://www.bose.res.in/facilities/Technical_Cell/afm.html.
- [130] Z. Chen, J. Caillaux, J. Zhang, E. Papalazarou, J. Dong, J.-P. Rueff, A. Taleb-Ibrahimi, L. Perfetti, and M. Marsi, *Ultrafast dynamics with time-resolved ARPES: photoexcited electrons in monochalcogenide semiconductors*, *Comptes Rendus*

- Phys. **22**, 103 (2021).
- [131] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung, *Ann. Phys. Chem.* **267**, 983 (1887).
- [132] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* **322**, 132 (1905).
- [133] I. Cucchi et al., Microfocus Laser–Angle-Resolved Photoemission on Encapsulated Mono-, Bi-, and Few-Layer 1T'-WTe₂, *Nano Lett.* **19**, 554 (2019).
- [134] Z. K. Liu et al., Discovery of a Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal, Na₃Bi, *Science* **343**, 864 (2014).
- [135] M. Li et al., Quantization of the band at the surface of charge density wave material 2H-TaSe₂, *Chin. Phys. B* **30**, 047305 (2021).
- [136] G. Kremer and A. Mahmoudi, Quantum Confinement and Electronic Structure at the Surface of van der Waals Ferroelectric α -In₂Se₃, *ACS Nano* **17**, 18924 (2023).
- [137] H. Henck et al., Evidence of direct electronic band gap in two-dimensional van der Waals indium selenide crystals, *Phys Rev Mater* **3**, 034004 (2019).
- [138] T. Hiroyuki, *Fundamentals of X-Ray Imaging (X-Ray CT: Hardware and Software Techniques)* (Springer Singapore, 2021).
- [139] B. Lv, T. Qian, and H. Ding, Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 609 (2019).
- [140] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, and G. Eda, Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂, *ACS Nano* **7**, 791 (2013).
- [141] H. Zeng et al., Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides, *Sci. Rep.* **3**, 1608 (2013).
- [142] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts, *Nano Lett.* **12**, 3788 (2012).
- [143] A. Ram et al., Reconfigurable Multifunctional van der Waals Ferroelectric Devices and Logic Circuits, *ACS Nano* **17**, 21865 (2023).
- [144] K.-H. Kim et al., High-Efficiency WSe₂ Photovoltaic Devices with Electron-Selective Contacts, *ACS Nano* **16**, 8827 (2022).
- [145] P. M. Pataniya, C. K. Zankat, M. Tannarana, A. Patel, S. Narayan, G. K. Solanki, K. D. Patel, P. K. Jha, and V. M. Pathak, Photovoltaic activity of WSe₂/Si hetero junction, *Mater. Res. Bull.* **120**, 110602 (2019).
- [146] X. Li, X. Shi, D. Marian, D. Soriano, T. Cusati, G. Iannaccone, G. Fiori, Q. Guo, W. Zhao, and Y. Wu, Rhombohedral-stacked bilayer transition metal dichalcogenides for high-performance atomically thin CMOS devices, *Sci. Adv.* **9**, eade5706 (2023).
- [147] P. K. Barman, P. Upadhyay, R. Rajarapu, S. K. Yadav, L. K. V. P., M. N., and P. K. Nayak, Twist-Dependent Tuning of Excitonic Emissions in Bilayer WSe₂, *ACS Omega* **7**, 6412 (2022).

- [148] I. Paradisanos et al., Controlling interlayer excitons in MoS₂ layers grown by chemical vapor deposition, *Nat. Commun.* **11**, 2391 (2020).
- [149] K. M. McCreary, M. Phillips, H.-J. Chuang, D. Wickramaratne, M. Rosenberger, C. S. Hellberg, and B. T. Jonker, [32] Kathleen_2021, *Nanoscale* **14**, 147 (2022).
- [150] A. Mahmoudi et al., Electronic properties of rhombohedrally stacked bilayer WSe₂ obtained by chemical vapor deposition, *Phys. Rev. B* **108**, 045417 (2023).
- [151] J. He, K. Hummer, and C. Franchini, Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂, *Phys. Rev. B* **89**, 075409 (2014).
- [152] Y. Zhang et al., Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 111 (2014).
- [153] H. Terrones et al., New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides, *Sci. Rep.* **4**, 4215 (2014).
- [154] Z. Li, J. Förste, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Urbaszek, A. S. Baimuratov, I. C. Gerber, A. Högele, and I. Bilgin, Stacking-dependent exciton multiplicity in WSe₂ bilayers, *Phys. Rev. B* **106**, 045411 (2022).
- [155] K. L. Seyler, J. R. Schaibley, P. Gong, P. Rivera, A. M. Jones, S. Wu, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, Electrical control of second-harmonic generation in a WSe₂ monolayer transistor, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 407 (2015).
- [156] Y. Zhao et al., Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂, *Nano Lett.* **13**, 1007 (2013).
- [157] A. A. Puretzy et al., Low-Frequency Raman Fingerprints of Two-Dimensional Metal Dichalcogenide Layer Stacking Configurations, *ACS Nano* **9**, 6333 (2015).
- [158] A. Mahmoudi et al., Quasi van der Waals Epitaxy of Rhombohedral-Stacked Bilayer WSe₂ on GaP(111) Heterostructure, *ACS Nano* **17**, 21307 (2023).
- [159] H. Yuan et al., Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field, *Nat. Phys.* **9**, 563 (2013).
- [160] A. Kormányos, V. Zólyomi, V. I. Fal'ko, and G. Burkard, Tunable Berry curvature and valley and spin Hall effect in bilayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **98**, 035408 (2018).
- [161] X. Wang, K. Yasuda, Y. Zhang, S. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, L. Fu, and P. Jarillo-Herrero, Interfacial ferroelectricity in rhombohedral-stacked bilayer transition metal dichalcogenides, *Nat. Nanotechnol.* **17**, 367 (2022).
- [162] A. Weston et al., Interfacial ferroelectricity in marginally twisted 2D semiconductors, *Nat. Nanotechnol.* **17**, 390 (2022).
- [163] C. Chang, Remote epitaxy of single-crystal rhombohedral WS₂ bilayers, *Nat. Commun.* (2024).
- [164] F. Chassot et al., Persistence of Structural Distortion and Bulk Band Rashba Splitting in SnTe above Its Ferroelectric Critical Temperature, *Nano Lett.* **24**, 82 (2024).
- [165] H. Wang, Y. Bai, X. Ning, and Z. Wang, Enhanced electrical properties in ferroelectric thin films on conductive Au–LaNiO₃ nanocomposite electrodes via modulation of Schottky potential barrier, *RSC Adv.* **5**, 104203 (2015).

- [166] J. Y. Kim, M.-J. Choi, and H. W. Jang, Ferroelectric field effect transistors: Progress and perspective, *APL Mater.* **9**, 021102 (2021).
- [167] S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder, and T. Mikolajick, Incipient Ferroelectricity in Al-Doped HfO₂ Thin Films, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2412 (2012).
- [168] S. Wan et al., Nonvolatile Ferroelectric Memory Effect in Ultrathin α -In₂Se₃, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1808606 (2019).
- [169] W. Wang, Y. Meng, W. Wang, Y. Zhang, B. Li, Y. Yan, B. Gao, and J. C. Ho, 2D ferroelectric materials: Emerging paradigms for next-generation ferroelectronics, *Mater. Today Electron.* **6**, 100080 (2023).
- [170] D. Pierucci et al., Evidence for Flat Bands near the Fermi Level in Epitaxial Rhombohedral Multilayer Graphene, *ACS Nano* **9**, 5432 (2015).
- [171] S. H. Safeer, T. L. Vasconcelos, B. S. Oliveira, B. S. Archanjo, M. Nazarkovsky, C. Vilani, F. L. Freire, and V. Carozo, Etching-Free Transfer and Nanoimaging of CVD-Grown MoS₂ Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **125**, 21011 (2021).
- [172] A. J. Watson, W. Lu, M. H. D. Guimarães, and M. Stöhr, Transfer of large-scale two-dimensional semiconductors: challenges and developments, *2D Mater.* **8**, 032001 (2021).
- [173] Y. Sheng et al., Photoluminescence Segmentation within Individual Hexagonal Monolayer Tungsten Disulfide Domains Grown by Chemical Vapor Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 15005 (2017).
- [174] J. Avila, S. Lorcy, and P. Dudin, ANTARES: space-resolved electronic structure, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 147362 (2023).
- [175] A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Avila, and M. C. Asensio, Zooming in on Electronic Structure: NanoARPES at SOLEIL and ALS, *Synchrotron Radiat. News* **25**, 19 (2012).
- [176] J. P. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, X. Marie, and I. C. Gerber, Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. B* **93**, 121107 (2016).
- [177] B. Aslan, M. Deng, M. L. Brongersma, and T. F. Heinz, Strained bilayer WSe₂ with reduced exciton-phonon coupling, *Phys. Rev. B* **101**, 115305 (2020).
- [178] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂: Influence of interlayer van der Waals interactions, *Phys. Rev. B* **64**, 205416 (2001).
- [179] K. E. Aretouli, P. Tsipas, D. Tsoutsou, J. Marquez-Velasco, E. Xenogiannopoulou, S. A. Giamini, E. Vassalou, N. Kelaidis, and A. Dimoulas, Two-dimensional semiconductor HfSe₂ and MoSe₂/HfSe₂ van der Waals heterostructures by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143105 (2015).
- [180] E. Xenogiannopoulou et al., High-quality, large-area MoSe₂ and MoSe₂/Bi₂Se₃ heterostructures on AlN(0001)/Si(111) substrates by molecular beam epitaxy, *Nanoscale* **7**, 7896 (2015).
- [181] *Adv Funct Materials - 2021 - Lee - Design of p-WSe₂ n-Ge Heterojunctions for*

- High-Speed Broadband Photodetectors.pdf, (n.d.).
- [182] V. Kumar, E. V. Shah, and D. R. Roy, *Electronic Properties of Hexagonal Gallium Phosphide: A DFT Investigation*, in (Uttar Pradesh, India, 2016), p. 120026.
- [183] D. E. Aspnes and A. A. Studna, 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 (1983).
- [184] K.-A. N. Duerloo, M. T. Ong, and E. J. Reed, Intrinsic Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2871 (2012).
- [185] M. T. Ong and E. J. Reed, Engineered Piezoelectricity in Graphene, *ACS Nano* **6**, 1387 (2012).
- [186] W. Wu et al., Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics, *Nature* **514**, 470 (2014).
- [187] T. H. Choudhury, X. Zhang, Z. Y. A. Balushi, M. Chubarov, and J. M. Redwing, Epitaxial Growth of 2D Layered Transition Metal Dichalcogenides, (n.d.).
- [188] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HETEROSTRUCTURES WITH SUBNANOMETER THICKNESS, (n.d.).
- [189] A. Koma, K. Saiki, and Y. Sato, Heteroepitaxy of a two-dimensional material on a three-dimensional material, *Appl. Surf. Sci.* **41–42**, 451 (1990).
- [190] P. Tsipas et al., Observation of Surface Dirac Cone in High-Quality Ultrathin Epitaxial Bi₂Se₃ Topological Insulator on AlN(0001) Dielectric, *ACS Nano* **8**, 6614 (2014).
- [191] N. Bansal et al., Epitaxial growth of topological insulator Bi₂Se₃ film on Si(111) with atomically sharp interface, *Thin Solid Films* **520**, 224 (2011).
- [192] N. Chapuis, A. Mahmoudi, C. Coinon, D. Troadec, D. Vignaud, G. Patriarche, P. Roussel, A. Ouerghi, F. Oehler, and X. Wallart, Van der Waals epitaxial growth of few layers WSe₂ on GaP(111)_B, *2D Mater.* **11**, 035031 (2024).
- [193] Q. Xiong, R. Gupta, K. W. Adu, E. C. Dickey, G. D. Lian, D. Tham, J. E. Fischer, and P. C. Eklunda, Raman Spectroscopy and Structure of Crystalline Gallium Phosphide Nanowires, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 335 (2003).
- [194] S. H. Abdullayeva, N. N. Musayeva, R. B. Jabbarov, C. Pelosi, G. Attolini, M. Bosi, B. Clerjaud, P. Benalloul, and C. Barthou, GaInPN/Si HETEROSTRUCTURE GROWTH BY METAL-ORGANIC VAPOUR PHASE EPITAXY, (n.d.).
- [195] M. K. R. Rahman, B. Riscob, R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, N. Vijayan, G. Bhagavannarayana, A. K. Karnal, and L. Nair, Investigations on Crystalline Perfection, Raman Spectra and Optical Characteristics of Transition Metal (Ru) Co-Doped Mg:LiNbO₃ Single Crystals, *ACS Omega* **6**, 10807 (2021).
- [196] N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov, V. T. Gabrielyan, P. G. Chufyrev, and V. T. Kalinnikov, Raman spectra and structural perfection of nominally pure lithium niobate crystals, *Inorg. Mater.* **43**, 60 (2007).
- [197] X. Cong, X.-L. Liu, M.-L. Lin, and P.-H. Tan, Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials, *Npj 2D Mater.*

- Appl. **4**, 13 (2020).
- [198] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* **12**, 3925 (2012).
- [199] R. Leiter, Y. Li, and U. Kaiser, In-situ formation and evolution of atomic defects in monolayer WSe₂ under electron irradiation, *Nanotechnology* **31**, 495704 (2020).
- [200] C. Rice, R. J. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, and K. S. Novoselov, Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **87**, 081307 (2013).
- [201] M. Yang, X. Cheng, Y. Li, Y. Ren, M. Liu, and Z. Qi, Anharmonicity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂: A Raman study under high pressure and elevated temperature, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 093108 (2017).
- [202] Y. Cai, J. Lan, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **89**, 035438 (2014).
- [203] M. E. Pam et al., Effects of precursor pre-treatment on the vapor deposition of WS₂ monolayers, *Nanoscale Adv.* **1**, 953 (2019).
- [204] F. Werner, B. Veith-Wolf, C. Spindler, M. R. Barget, F. Babbe, J. Guillot, J. Schmidt, and S. Siebentritt, Oxidation as Key Mechanism for Efficient Interface Passivation in Cu (In, Ga) Se₂ Thin-Film Solar Cells, *Phys. Rev. Appl.* **13**, 054004 (2020).
- [205] P. Chen, W. W. Pai, Y.-H. Chan, W.-L. Sun, C.-Z. Xu, D.-S. Lin, M. Y. Chou, A.-V. Fedorov, and T.-C. Chiang, Large quantum-spin-Hall gap in single-layer 1T' WSe₂, *Nat. Commun.* **9**, 2003 (2018).
- [206] M. S. Sokolikova, P. C. Sherrell, P. Palczynski, V. L. Bemmer, and C. Mattevi, Direct solution-phase synthesis of 1T' WSe₂ nanosheets, *Nat. Commun.* **10**, 712 (2019).
- [207] H. Henck et al., Evidence of direct electronic band gap in two-dimensional van der Waals indium selenide crystals, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 034004 (2019).
- [208] J. A. Miwa, M. Dendzik, S. S. Grønberg, M. Bianchi, J. V. Lauritsen, P. Hofmann, and S. Ulstrup, Van der Waals Epitaxy of Two-Dimensional MoS₂-Graphene Heterostructures in Ultrahigh Vacuum, *ACS Nano* **9**, 6502 (2015).
- [209] J. M. Riley et al., Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-symmetric semiconductor, *Nat. Phys.* **10**, 835 (2014).
- [210] A. Mahmoudi et al., Stacking order and electronic band structure in MBE-grown trilayer WSe₂ films, *Phys. Rev. B* **109**, 115437 (2024).
- [211] C. Coletti et al., Revealing the electronic band structure of trilayer graphene on SiC: An angle-resolved photoemission study, *Phys. Rev. B* **88**, 155439 (2013).
- [212] D. Pierucci, T. Brumme, J.-C. Girard, M. Calandra, M. G. Silly, F. Sirotti, A. Barbier, F. Mauri, and A. Ouerghi, Atomic and electronic structure of trilayer graphene/SiC(0001): Evidence of Strong Dependence on Stacking Sequence and

- charge transfer, *Sci. Rep.* **6**, 33487 (2016).
- [213] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, and E. Towe, Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* **84**, 205325 (2011).
- [214] T. Chu, H. Ilatikhameneh, G. Klimeck, R. Rahman, and Z. Chen, Electrically Tunable Bandgaps in Bilayer MoS₂, *Nano Lett.* **15**, 8000 (2015).
- [215] H. C. P. Movva, T. Lovorn, B. Fallahazad, S. Larentis, K. Kim, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, A. H. MacDonald, and E. Tutuc, Tunable $\Gamma - K$ Valley Populations in Hole-Doped Trilayer WSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 107703 (2018).
- [216] J. Klein, J. Wierzbowski, A. Regler, J. Becker, F. Heimbach, K. Müller, M. Kaniber, and J. J. Finley, Stark Effect Spectroscopy of Mono- and Few-Layer MoS₂, *Nano Lett.* **16**, 1554 (2016).
- [217] J. Yan, J. Xia, X. Wang, L. Liu, J.-L. Kuo, B. K. Tay, S. Chen, W. Zhou, Z. Liu, and Z. X. Shen, Stacking-Dependent Interlayer Coupling in Trilayer MoS₂ with Broken Inversion Symmetry, *Nano Lett.* **15**, 8155 (2015).
- [218] D. Ma, Q. Wang, T. Li, C. He, B. Ma, Y. Tang, Z. Lu, and Z. Yang, Repairing sulfur vacancies in the MoS₂ monolayer by using CO, NO and NO₂ molecules, *J. Mater. Chem. C* **4**, 7093 (2016).
- [219] R. Wang, N. Koch, J. Martin, and S. Sadofev, Recrystallization of MBE-Grown MoS₂ Monolayers Induced by Annealing in a Chemical Vapor Deposition Furnace, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **17**, 2200476 (2023).
- [220] D. Fu et al., Molecular Beam Epitaxy of Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulfide on Hexagonal Boron Nitride, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9392 (2017).
- [221] D. Voiry, A. Mohite, and M. Chhowalla, Phase engineering of transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2702 (2015).
- [222] Z. Li, Y. Song, and S. Tang, Quantum spin Hall state in monolayer 1T' -TMDCs, *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 333001 (2020).
- [223] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, and M. Chhowalla, Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS₂, *ACS Nano* **6**, 7311 (2012).
- [224] K.-A. N. Duerloo, Y. Li, and E. J. Reed, Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers, *Nat. Commun.* **5**, 4214 (2014).
- [225] K. Chen, J. Deng, Y. Yan, Q. Shi, T. Chang, X. Ding, J. Sun, S. Yang, and J. Z. Liu, Diverse electronic and magnetic properties of CrS₂ enabling strain-controlled 2D lateral heterostructure spintronic devices, *Npj Comput. Mater.* **7**, 79 (2021).
- [226] C. Guo et al., Observation of superconductivity in 1T'-MoS₂ nanosheets, *J Mater Chem C* **5**, 10855 (2017).
- [227] M. M. Ugeda et al., Observation of topologically protected states at crystalline phase boundaries in single-layer WSe₂, *Nat. Commun.* **9**, 3401 (2018).
- [228] S. Yuan, R. Roldán, and M. I. Katsnelson, Landau level spectrum of ABA - and ABC -stacked trilayer graphene, *Phys. Rev. B* **84**, 125455 (2011).

- [229] H. Wang, W. Wei, F. Li, B. Huang, and Y. Dai, Step-like band alignment and stacking-dependent band splitting in trilayer TMD heterostructures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 25000 (2018).
- [230] W. J. Schutte, J. L. De Boer, and F. Jellinek, Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide, *J. Solid State Chem.* **70**, 207 (1987).
- [231] G. Feraco et al., Nano-ARPES investigation of twisted bilayer tungsten disulfide, (2023).
- [232] Y. Zhang et al., *Direct Observation of the Transition from Indirect to Direct Bandgap in Atomically Thin Epitaxial MoSe₂*.
- [233] X. Wang, X. Shi, C. Gu, Q. Guo, H. Liu, X. Li, and Y. Wu, High-performance n-type transistors based on CVD-grown large-domain trilayer WSe₂, *APL Mater.* **9**, 071109 (2021).
- [234] Y. Ahn, J. Kim, S. Ganorkar, Y.-H. Kim, and S.-I. Kim, Thermal annealing of graphene to remove polymer residues, *Mater. Express* **6**, 69 (2016).
- [235] F. A. Lavergne, A. Curran, D. G. A. L. Aarts, and R. P. A. Dullens, Dislocation-controlled formation and kinetics of grain boundary loops in two-dimensional crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 6922 (2018).