NNT/NL : 0000AIXM0000/000ED000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 27/02/24

Ilan BOULET

Propriétés physiques des hétérostructures hybrides Quinones Zwitterioniques / Matériaux bidimensionnels

Discipline
Physique et sciences de la matière

Spécialité
Matière Condensée et Nanosciences

École doctorale
ED 352

Laboratoire/Partenaires de recherche
Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille Cinam

Composition du jury

Christophe Chaubet — Rapporteur
Université de Montpellier

Clément Faugeras — Rapporteur
Université Grenoble Alpes

Stéphane Berciaud — Examinateur
Université de Strasbourg

Fabienne Michelini — Présidente du jury
Aix Marseille Université

Claudio Attaccalite — Directeur de thèse
Aix Marseille Université

Romain Parret — Co-directeur de thèse
Aix Marseille Université

Igor Ozerov — Invité
Aix Marseille Université

Matthieu Paillet — Invité
Université de Montpellier

Affidavit

Je soussigné, Ilan Boulet, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Claudio Attaccalite et Romain Parret, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille ..... , le 1er décembre 2023



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste des publications et participations aux conférences

Publication:

Boulet, I.; Pascal, S.; Bedu, F.; Ozerov, I.; Ranguis, A.; Leoni, T.; Becker, C.; Masson, L.; Matkovic, A.; Teichert, C.; Siri, O.; Attaccalite, C.; Huntzinger, J.-R.; Paillet, M.; Zahab, A.; Parret, R. Electrical Monitoring of Organic Crystal Phase Transition Using MoS2 Field Effect Transistor. *Nanoscale Adv.* **2023**, *5* (6), 1681– 1690, DOI: 10.1039/D2NA00817C

Conférences :

1- Journées Scientifiques de Porquerolles (C'NANO PACA) Sept. 2021, (Poster)
2- Journées Scientifiques de Porquerolles (C'NANO PACA) Sept. 2022, (Présentation)
3- E-MRS 2022 Fall Meeting Varsovie, Nov. 2022 (Présentation).
4- Journées Scientifiques de Porquerolles (C'NANO PACA) Mai 2023, (Présentation)
5- NT23, Arcachon, Juin 2023 (Présentation)

Résumé

Les hétérostructures hybrides, composées d'un empilement de matériaux 2D et de molécules organiques, sont des systèmes originaux, innovants et prometteurs pour des applications dans le domaine de l'électronique. En effet, le nombre de molécules organiques étant infinies, le nombre de combinaisons d'hétérostructures hybrides et de nouvelles propriétés associées le sont également. Parmi tous les nouveaux dispositifs déjà étudiés, nombreux visent des applications en électronique dans l'objectif de découvrir de nouveaux composants plus efficaces, moins chers à produire et plus écologiques. C'est dans cette philosophie que s'inscrit le travail de ce manuscrit, dans lequel nous proposons de nouveaux matériaux de type hétérostructures réalisées à partir de trois matériaux 2D (graphène, MoS_2 et WSe_2) et de quatre molécules de type quinone zwitterionique (QZ) possédant différents substituants. Le premier système étudié est une hétérostructure MoS_2 / QZ-C_4. En combinant des mesures de transport électroniques et des images de microscopie à force atomique, nous sommes parvenus à utiliser la sensibilité du MoS_2 pour sonder les changements de phase de la couche organique déposée sur la surface. Par la suite, nous avons élargi notre étude à 12 systèmes également obtenus par combinaisons de matériaux 2D et de molécules QZ. En nous appuyant sur des mesures de transport électroniques, de spectroscopie Raman et de microscopie à force atomique, nous avons étudié et mesuré les transferts de charges qui se produisent entre les molécules et les matériaux 2D. Nous avons également investigué la morphologie des couches organiques sur les surfaces des différents matériaux 2D et mesuré les contraintes qu'elles exercent sur les matériaux bidimensionnels.

Mot clés : hétérostructures ; graphène ; MoS_2 ; WSe_2 ; transistor ; transport ; spectroscopie Raman

Abstract

Hybrid heterostructures, composed of a stack of 2D materials and organic molecules, are original, innovative and promising systems for applications in electronics. Indeed, as the number of organic molecules is infinite, so are the number of hybrid heterostructure combinations and associated new properties. Many of the new devices already being studied are aimed at applications in electronics, with the aim of discovering new components that are more efficient, cheaper to produce and more environmentally friendly. This is the philosophy behind the work in this manuscript, in which we propose new heterostructure materials based on three 2D materials (graphene, MoS_2 and WSe_2) and four quinoidal zwitterions (QZ) molecules with different substituents. The first system studied is a MoS_2 / QZ-C_4 heterostructure. By combining electronic transport measurements and atomic force microscopy images, we were able to use the sensitivity of MoS_2 to probe the phase changes of the organic layer deposited on the surface. Subsequently, we extended our study to 12 systems obtained by combining 2D materials / QZ molecules. Using electronic transport measurements, Raman spectroscopy and atomic force microscope imaging, we studied and measured the charge transfers occurring between the molecules and the 2D materials. We have also investigated the morphology of organic layers on the surfaces of the various 2D materials, and measured the stresses they exert on them.

Key words: heterostructures ; graphene ; MoS_2 ; WSe_2 ; transistor ; transport ; Raman spectroscopy

Remerciements

Je voudrais remercier dans un premier temps Dr. Romain Parret, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de vivre cette expérience. Merci pour ta pédagogie, ta patience, et tout ce que tu m'as appris, sur le point scientifique et sur le reste. Merci pour avoir rendu ces 3 années si agréables et instructives. Merci d'avoir su trouver les justes mots et d'avoir cru en moi jusqu'au bout.

Un grand merci également à Claudio Attaccalite, mon directeur de thèse, pour son encadrement durant ces trois années, ces discussions scientifiques et le coup de main donné pour les simulations.

Je remercie également le CINaM de m'avoir accueilli durant ces 3 années, l'équipe de Planète et particulièrement les talentueux ingénieurs qui la composent. Merci Emmanuel, Romain, merci Igor pour toutes ces discussions, et merci Fred pour m'avoir épaulé durant les manips en salle blanche et en lithographie électronique (même si l'élève était proche de dépasser le maître). Merci à Alain pour son expertise en AFM et pour la qualité des images qui sont présentées dans ce manuscrit.

Merci à mon équipe, 2D ASAP, Laurence, Conrad et Thomas pour leur aide. Merci à tous les copains doctorants, Alex, Céline, Gaëlle, Anna, Pierre et Diego pour les pauses gouters.

Merci aux chercheurs du L2C de Montpellier, Matthieu et Ahmed, pour leur patience, leur aide, les discussions, et pour m'avoir permis d'utiliser le spectromètre Raman dernier cri.

Merci à monsieur Alain Prévost, mon professeur de physique-chimie de terminale, pour avoir pris le temps de répondre à mes interrogations après les cours et pour avoir partagé sa passion avec moi. Merci à tous les enseignants dans mon parcours qui ont su attiser ma curiosité.

Le plus gros des mercis à ma famille, papa et maman, pour m'avoir permis d'aller aussi loin. Vous m'avez offert l'opportunité de faire ce qui me plaît, vous avez été d'un soutien sans faille, et pour ça je vous serai toujours reconnaissant. Merci à mon frère, qui doit surement profiter du soleil tahitien pendant que j'écris ces lignes.

Enfin, merci à ma compagne, Luna, pour avoir traversé tout cela avec moi. Tu verras, le meilleur reste à venir.

CHAPITRE 1: Approche théorique et état de l'art 16

1-1 – Structure et propriétés des matériaux 2D 16

1-1-1 – Graphène 16

Cristallographie 16

Structure de bandes électroniques 17

Phonons et spectres Raman 19

Propriétés remarquables 20

1-2-2 – Dichalcogénures de métaux de transition 23

Cristallographie 23

Structure de bandes électroniques 25

Phonon et spectres Raman des TMDCs 26

Propriétés remarquables 27

1-2 – Techniques de préparation des matériaux 2D 29

1-3 – Spectroscopie Raman des matériaux 2D 31

Détermination de l'épaisseur des feuillets 31

Signature du dopage du graphène en spectroscopie Raman 33

Extraction des contraintes 35

1-4 Transport électronique dans les transistors à base de matériaux 2D 36

1-4-1 - Généralités 36

1-4-2 - Transistors à effet de champ à base de matériaux bidimensionnels 37

Transistor à effet de champ en graphène 37

Transistor à effet de champ en TDMC 39

1-5 Hétérostructures de van der Waals 42

Hétérostructures de van der Waals 42

Hétérostructures hybrides 43

Croissance moléculaire sur matériaux 2D 45

1-6 – Présentation des Quinones Zwitterioniques 47

Intérêt des molécules dans le cadre de cette étude 48

Spectre Raman des molécules QZ étudiées 53

CHAPITRE 2: Matériaux et méthodes expérimentales 54

2-1 Matériaux 54
2-1-1- Préparation des feuillets 54
Exfoliation mécanique 54
Identification des feuillets et détermination du nombre de couches 55
2-1-1- Fabrication des transistors à effet de champ 58
Fabrication des repères 59
Gravure 60
Fabrication des contacts 62
2-2 – Développements expérimentaux de mesures 63
2-2-1 – Assemblage hétérostructures de van der Waals 63
2-2-2 - Dispositifs de mesures in situ 65
Evaporateur et mesures de transport 65
Transport 67
Spectroscopie Raman 68
Protocole expérimental 69
2-2-3 – Microscopie à force atomique (AFM) 70
2-3 - Traitements des données 71
Transport 71
Simulations numériques 74
Chapitre 3: Suivi électrique *in situ* de transition de phase de cristaux organiques avec un transistor à base de MoS_2 75
3-1 – Transport 76
3-1-1 - Evolution du courant pendant la croissance et le recuit des films organiques 76
Evolution du courant au cours du temps 76
Caractéristiques de transfert 77
Dépendance en épaisseur 78
3-1-3 – Caractéristiques de transfert des premiers stades de croissance 79
3-2 – Croissance 81
3-2-1 – Premières étapes de croissance 81
Principe et images optiques 81
Images AFM des stades de croissance cristalline 82

3-2-2 – Structure de la couche moléculaire complète....84
3-3 – Discussion....85
Chapitre 4: Etude comparative des systèmes hybrides matériaux 2D/ Quinones Zwitterioniques....87
3-1 Morphologie des couches moléculaires....87
Topographie des surfaces....88
Orientation des microcristaux de QZ-C_4 et de QZPh....89
Analyse des phases recuites....90
3-2 Transport....91
3-3-1 Transport du graphène....92
3-4 Dépendance du substrat....93
3-3-2 Transport des TDMCs....95
Transport du MoS_2....95
Transport du WSe_2....97
Comparaison des résultats....99
3-3 Spectroscopie Raman....102
3-3-1 Analyse Raman du graphène....102
Spectres Raman du graphène....102
Contribution du dopage et de la contrainte....105
Contraintes mécaniques....107
Cas d'une tri couche de graphène....108
Extraction du dopage....109
Asymétrie des pics....111
3-3-2 Analyse Raman du MoS_2....112
Spectres Raman du MoS_2....112
Contribution du dopage et de la contrainte....115
Contraintes mécaniques....116
Extraction du dopage....117
Asymétrie des pics....120
3-3-3 Analyse Raman du WSe_2....121
3-5 Discussion....124

Conclusion générale **129**

Perspectives..... **130**

Annexes..... **132**

References..... **134**

Introduction

La course aux technologies pousse à imaginer et concevoir des appareils toujours plus petits, plus rapides et performants que les précédents. Les limites de l'électronique à base de silicium ont de plus en plus de mal à être repoussées. Le silicium est à la base de l'électronique moderne, puisqu'il est le semi-conducteur dont la filière est la plus développée, depuis sa synthèse jusqu'à la fabrication de composants (transistors, MOSFET, LED et circuits intégrés), clés de voute de la grande majorité des appareils électroniques modernes. Ce matériau présente une grande versatilité dans son utilisation, une stabilité sur une grande plage de température ; il est si ancré dans l'industrie que la plupart des procédés de conception lui sont adaptés, augmentant grandement sa rentabilité. Alors, si le matériau fonctionne, que tout est adapté à sa production et qu'il est rentable, pourquoi lui chercher des alternatives ?

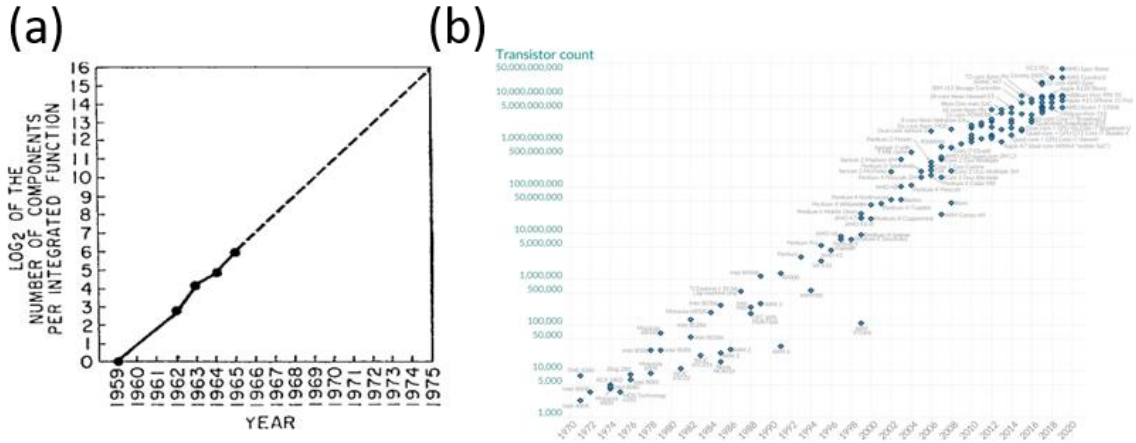


Figure 1: (a): Evolution de la densité de composants sur une puce comme introduit par Moore en 1965; (b): Nombre de transistors par puce de 1970 à 2020.

Tout d'abord, parce que cette technologie suit la loi empirique de Moore, postulant un doublement du nombre de transistors présent sur une puce de microprocesseurs tous les deux ans, comme montré figure 1.a et b pour divers processeurs jusqu'en 2020[1,2]. Entre 1971 et 2001, la densité de transistors a bel et bien doublé toutes les 1.96 années. Cela est dû à la miniaturisation des appareils électroniques, devant être de moins en moins couteux à produire et de plus en plus performants. Depuis quelques années, la loi de Moore atteint un plafond, d'abord technologique, puisque la miniaturisation des appareils en silicium dépend de la précision des motifs pouvant être réalisés par les procédés de lithographie et de gravure. Ensuite et surtout, elle atteint un plafond économique. En effet, le coût pour adapter la production de cette électronique aux demandes du marché augmente drastiquement avec le développement de la technologie. De plus, la production et l'utilisation de puces à base de silicium ne vont pas dans la direction du développement durable de l'industrie. En effet, son processus de fabrication nécessite de larges quantités de produits chimiques, produit des gaz à effet de serre à très longue durée de vie comme les perfluorocarbures, et nécessite des besoins en eau et en énergie

grandissants. Par exemple, la société TSMC (*Taiwan Semiconductor Manufacturing Company)* consommerait environ 156 000 tonnes d'eau par jour[3]. Plus subtilement, le doublement périodique de la puissance de calcul que suivent les technologies à base de silicium entraînent une diminution de la durée de vie de ces équipements, entrainant un problème de gestion des déchets.

Cette problématique est bien connue de la communauté scientifique et des industriels, qui se mobilisent, depuis des années, pour trouver des alternatives viables et des technologies plus durables. Parmi elles, on notera l'électronique organique qui, dès les années 1990[4], utilisait les propriétés de polymères π-conjugués pour la fabrication de LED. Depuis, de nombreux composants innovants, utilisant une grande variété de molécules organiques ont été étudiées, permettant la création d'un grand nombre de transistors et même la potentielle création de réseaux de neurones[5–7]. Les hétérojonctions permettant de jouer sur les différences de propriétés de divers matériaux à leur interface, ont également une grande place dans l'industrie. Elles sont notamment à la base de lasers, de LED[8–10] ou de transistors[11,12]. Enfin, le domaine d'études des isolants topologiques propose d'utiliser certains types de matériaux, isolants dans le bulk, mais disposant d'états conducteurs sur leurs bords, grâce à certaines propriétés de symétrie structurale. C'est un champ d'étude qui apparait particulièrement prometteur pour de potentielles applications en magnétisme et supraconductivité[13–15].

Récemment, l'avènement des matériaux bidimensionnels ouvre de nouveaux horizons dans cette nouvelle ère de l'électronique. Ils possèdent des propriétés nouvelles : de très grandes mobilités électroniques[16–21], la possibilité d'un nouveau type de transistors performants, les 2D-FET[22–24], des propriétés optiques uniques[25–29] et une consommation énergétique potentiellement plus faible[30,31]. Certains de ces matériaux, classés selon leur gap d'énergie, sont présentés Figure 2.

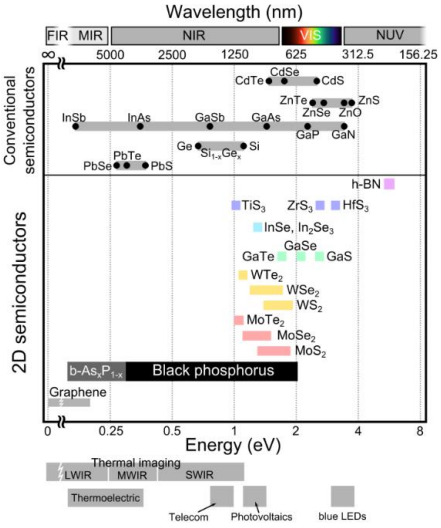


Figure 2: Comparaison des valeurs de gap de différents matériaux 2D[32].

Ces propriétés peuvent être modifiées en combinant ces matériaux entre eux, pour créer des « hétérostructures », augmentant drastiquement les possibilités offertes par ces systèmes. Cette versatilité donne lieu à de nouvelles utilisations, permettant par exemple, la création de jonctions pn[33–36], la réalisation de contacts moins résistifs[37–39], la protection de l'oxydation tout en améliorant les performances des composants[25,40,41] ou même le stockage de l'énergie[42].

En ajoutant des molécules organiques à ces hétérostructures, le nombre de combinaisons devient presque infini. Ces systèmes sont appelés « hétérostructures hybrides » et sont au cœur de nombreux enjeux actuels. En effet, ces hétérostructures ont montré leurs potentiels lorsqu'elles sont utilisées en tant que transistors[43–49] ou en tant que capteurs (optiques, électrochimiques et même biochimiques)[43,44,50–55]. De nombreuses molécules organiques ont déjà été combinées à des matériaux 2D, comme par exemple les sexiphenyls (6P) ou les fullerènes[47]. Dans ce manuscrit les molécules étudiées sont des quinones zwitterioniques (QZ), qui possèdent de nombreuses propriétés intéressantes pouvant être largement accordées par modification chimique des substituants. Les QZ ont la particularité de posséder un fort dipôle permanent et deux systèmes π indépendants d'électrons délocalisés. En fonction des substituants, les spectres d'absorption optique sont largement modifiés. Les propriétés d'autoassemblages le sont également. Il existe également plusieurs études qui montrent la compatibilité de ces molécules avec les matériaux 2D[49,56–62].

L'objectif de notre étude est de concevoir et d'étudier de nouvelles hétérostructures hybrides à base de graphène, de MoS_2 ou de WSe_2 sur lesquels sont déposées ces quinones zwitterioniques.

Pour cela, nous avons fabriqué des transistors à effet de champ (FET, pour *Field effect transistor*) à base de graphène, de MoS_2 et de WSe_2 en utilisant des techniques de microfabrication. Nous avons développé un évaporateur permettant de réaliser in situ et à tout moment du procédé, des mesures électriques et des mesures de spectroscopie optique. D'autres outils de caractérisations comme le microscope à force atomique (AFM) ou le microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour accéder à des informations structurales.

Ce manuscrit se présente en quatre chapitres.

Le premier chapitre est essentiellement bibliographique. Il décrit, dans un premier temps, les matériaux 2D étudiés, du point de vue de la cristallographie et de leurs propriétés électroniques et vibrationnelles. Les principales techniques de fabrication de ces matériaux sont brièvement présentées. On présente ensuite un état de l'art de la spectroscopie Raman spécifique aux matériaux 2D étudiés. On présente ensuite une étude bibliographique des transistors à effet de champs à base de matériaux bidimensionnels. Ce premier chapitre se conclut sur une présentation des hétérostructures de van der Waals, des hétérostructures hybrides et de leurs applications.

Le second chapitre décrit les méthodes utilisées pour effectuer et analyser les expériences de ce travail de thèse. Les méthodes de micro fabrication qui ont été utilisées pour produire les feuillets de matériaux 2D et les connecter électriquement en géométrie transistor à effet de champs sont détaillées dans un premier temps. Les molécules QZ utilisées dans ce travail sont ensuite introduites, en insistant particulièrement sur leur structure électronique et l'influence des substituants chimiques mis en jeu. On présente ensuite les deux principaux développements expérimentaux réalisés : i) le dispositif de transfert sec qui nous a permis de réaliser des hétérostructures de graphène sur du nitrure de bore héxagonal (hBN) et ii) l'évaporateur moléculaire, opérant sous vide secondaire, qui permet de réaliser in situ des mesures de transport électronique et de spectroscopie optique. Enfin, nous présentons les autres instruments de mesure utilisés : l'AFM (pour *Atomic force microscope* ou microscope à force atomique) avec lequel nous avons étudié la morphologie des films organiques et le spectromètre Raman qui nous a permis d'étudier les propriétés vibrationnelles des hétérostructures hybrides.

Le chapitre suivant présente une étude détaillée des propriétés électroniques des hétérostructures MoS_2 / QZ-C_4. Nous avons tout d'abord suivi l'évolution du courant circulant dans le canal des transistors en MoS_2, en fonction du temps et durant tout le procédé de fabrication. Ce procédé implique trois étapes principales : i) le recuit en température des transistors qui permet d'optimiser les performances des transistors et de nettoyer la surface du MoS_2, ii) le dépôt des molécules qui est réalisé par sublimation des molécules et condensation sur la surface du MoS_2 et iii) le recuit en température de l'hétérostructure qui induit une réorganisation du film organique. Nous avons également couplé à ces mesures électriques des mesures AFM, ce qui nous a permis d'établir des corrélations entre l'évolution du courant et les changements de morphologie de la couche organique au cours du procédé de fabrication. Afin d'évaluer la pertinence de ce système pour de potentielles applications, nous avons déterminé de manière quantitative plusieurs grandeurs physiques de référence : la densité et le type de porteurs de charges, la mobilité électronique et la profondeur de modulation des transistors. La modélisation par DFT de ce système a permis d'expliquer les modifications induites par les molécules dans MoS_2 par un effet de transfert de charges. Nous avons également étudié l'influence de plusieurs paramètres : l'épaisseur des feuillets de MoS_2, la température de recuit des hétérostructures ou encore la stabilité de leurs propriétés électroniques sous atmosphère ambiante.

Le dernier chapitre est une étude comparative des propriétés électroniques et vibrationnelles de 12 hétérostructures différentes réalisées à partir de 3 matériaux 2D (graphène, MoS_2 et WSe_2 et de 4 QZ, différant l'une de l'autre par leurs substituants (QZ-C_4, QZPhNMe$_2$, QZPh, QZPhOMe). Dans cette étude, nous avons cherché, dans un premier temps, à montrer dans quelles mesures l'efficacité du transfert de charges dépendait des substituants des QZ et de la nature des matériaux 2D. Notre stratégie expérimentale, qui a consisté à coupler des mesures *in situ* de transport électronique et de spectroscopie Raman a des mesures *ex situ* de microscopie

AFM, nous a permis, en plus d'identifier l'influence de la nature des molécules et du matériau 2D, de mettre en évidence la forte influence de la morphologie des couches organiques. Nous avons également pu déterminer d'autres grandeurs physiques modifiées par les molécules comme le taux de contraintes dans les matériaux 2D ou la présence d'inhomogénéités de dopage.

CHAPITRE 1: Approche théorique et état de l'art

1-1 – Structure et propriétés des matériaux 2D

Cette partie a pour but de présenter, pour chacun des trois matériaux 2D étudiés dans cette thèse (Graphène, MoS_2 et WSe_2), la structure cristallographique, les structures de bandes électroniques et vibrationnelles ainsi que certaines propriétés remarquables déjà mises en évidence.

1-1-1 – Graphène

Cristallographie

Le graphène est composé d'atomes de carbone, hybridés sp^2, organisés suivant un réseau cristallin hexagonal plan (Figure 3.a). La maille élémentaire contient deux atomes. La longueur d'une liaison entre deux atomes voisins est de 1.42 Å. La Figure 3.b présente la structure d'un empilement de couches de graphène. Les paramètres de maille sont, dans le plan $a = 2.46$ Å et hors du plan $c = 6.71$ Å.

Les vecteurs de translations élémentaires peuvent être définis suivant :

$$a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3) \qquad a_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3)$$

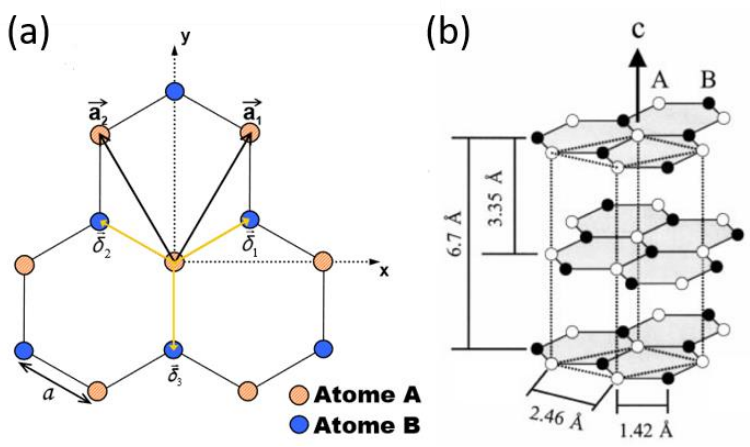


Figure 3: (a) représentation schématique de la structure du graphène. (b) représentation schématique d'un empilement de plans de graphène[63].

Dans l'espace réciproque, les vecteurs d'onde sont :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1) \qquad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1)$$

A partir de ces vecteurs, on peut construire la première zone de Brillouin du graphène dont le centre est noté Γ. Les points M et K sont des points de haute symétrie de ce réseau. On distingue, en bord de zone, les points K et K' étant donné qu'il sont inéquivalents par une simple relation de translation (Figure 4).

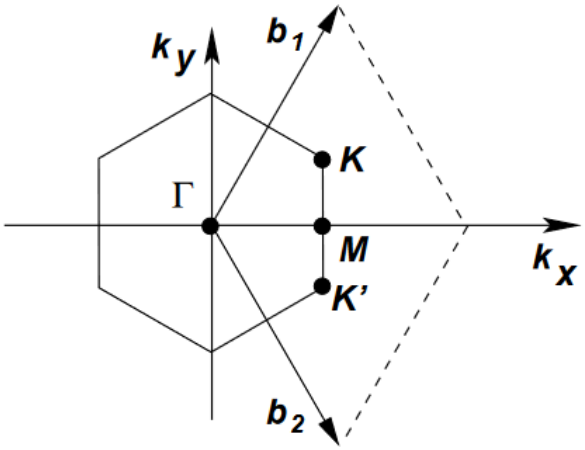


Figure 4: Schéma de la première zone de Brillouin du graphène.

Structure de bandes électroniques

L'atome de carbone isolé possède quatre électrons de valence, auxquels correspondent quatre orbitales atomiques : s, p_x, p_y, p_z. Dans le graphène, les atomes de carbone ont une hybridation sp^2. Les orbitales s, p_x et p_y donnent lieu à trois orbitales hybrides sp dans le plan formant entre elles un angle de 120°. Les orbitales p_z de chaque atome, dirigées hors du plan, forment un système d'électrons π délocalisés.

De nombreuses propriétés électroniques et optiques du graphène sont reliées à ces orbitales π et π* et plus particulièrement, impliquent des états électroniques situés autour du point K, où la structure de bande du graphène possède des bandes linéaires (Figure 5.a). Les porteurs de charges y sont décrits comme des fermions de Dirac.

Les premiers calculs de la structure de bande du graphène ont été effectués par P. R. Wallace en 1947, bien avant sa découverte matérielle en 2004. Ces calculs, par la méthode des liaisons fortes, faisaient l'approximation que la distance inter-plans était très grande par rapport aux distances mises en jeu dans le plan[16]. Considérant seulement les orbitales p_z limitées aux premiers atomes voisins, la relation de dispersion du graphène peut s'écrire :

$$E(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

Où γ_0 représente l'énergie d'interaction entre les orbitales p_z ($\gamma_0 = 3.16\ eV$)

Depuis, la structure de bandes a été calculée par différentes méthodes, notamment DFT (pour *théorie de la fonctionnelle de la* densité) et a été mesurée expérimentalement par ARPES (Angle resolved photoémission spectroscopy)[19,64,65]. La structure de bande obtenue par des calculs *ab inito* est présentée dans la Figure 5.a. On peut y voir que les bandes π et π* se rejoignent au point K (et K') de la première zone de Brillouin (Figure 5.b) qu'on appelle aussi le point de Dirac. L'absence de gap confère au graphène son comportement semi-métallique.

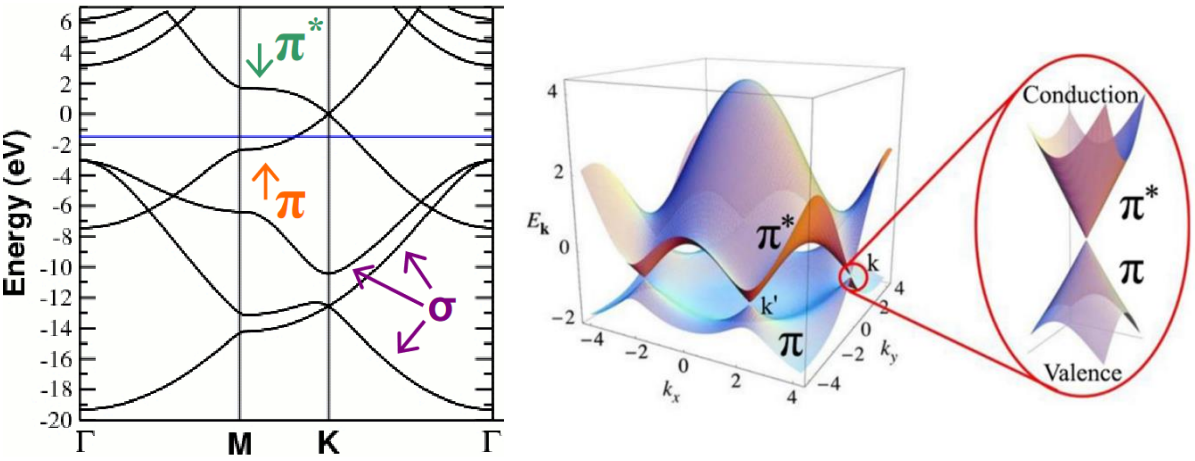


Figure 5: (a) structure de bande du graphène sur le chemin Γ-M-K-Γ[65] (b) structure de bande 3D du graphène. (en insert) zoom autour du point de Dirac[19].

La Figure 6 montre la linéarité des bandes dans le cas d'une monocouche (noir) autour du point K. Dans le cas d'une bicouche (vert), en empilement type AB, ou dans le cas du graphite (bleu), des sous-bandes π et π* apparaissent sous l'effet des interactions inter-feuillets. Elles sont séparées de 0.33 eV pour la bicouche et de 0.7 eV pour le graphite[65].

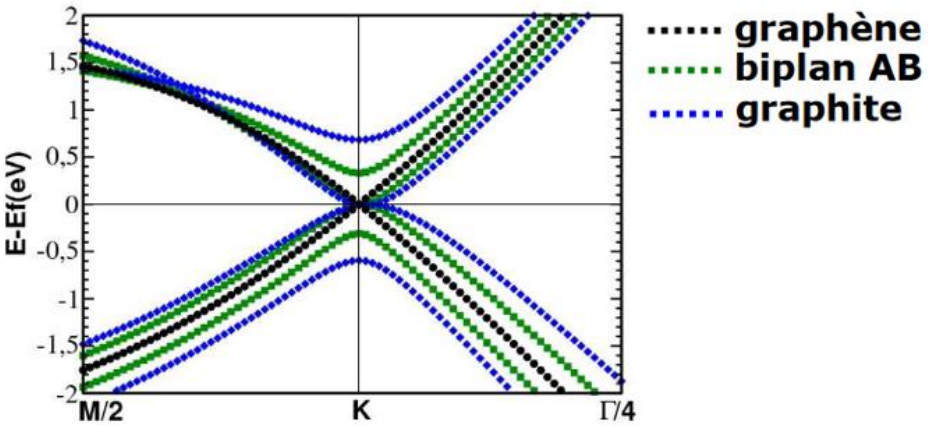


Figure 6 : Structure de bande du graphène, de la bicouche AB et du graphite, autour du point K[65].

Comme vu précédemment, le graphène a deux atomes par maille, donc six branches dans la relation de dispersion de phonon ω(q), comme montré dans la Figure 7.a[66]. Les modes longitudinaux acoustiques (LA), transversaux acoustiques (TA) et hors du plan acoustique (ZA) sont des translations du cristal et représentent des phonons ayant une fréquence qui tend vers zéro au point Γ. Contrairement au mode ZA, les modes LA et TA sont des vibrations dans le plan du graphène. Les trois modes de vibrations restants tendent vers des fréquences non-nulles lorsque le vecteur d'onde est différent de zéro: Il existe trois modes optiques: deux correspondent à des vibrations dans le plan, à savoir le mode optique longitudinal LO et le mode optique transverse iTO, dégénérés au point Γ, et sont associés aux modes de vibration E_{2g}. Le troisième, hors du plan, est le mode optique transverse oTO qui correspond au mode de vibration B_{2g} mais qui n'est pas actif en spectroscopie Raman.

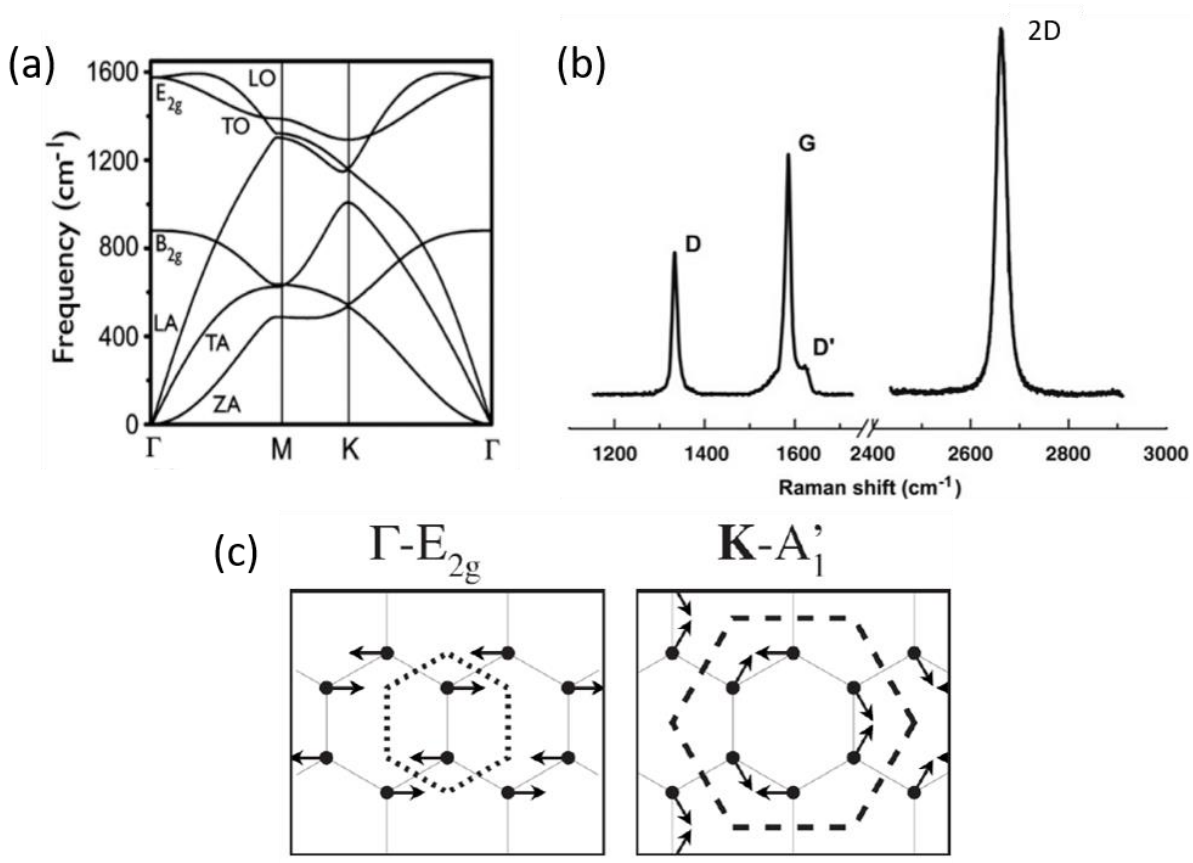


Figure 7: (a) Relation de dispersion du graphène. (b) Spectre Raman typique du graphène, mesuré sur les bords pour faire apparaitre les bandes D et D'. (c) Représentation schématique des modes de vibration: Γ-E_{2g} et K-A_1', donnant lieu respectivement aux bandes G et D (2D) dans le spectre Raman du graphène[67].

La Figure 7.b présente un spectre Raman du graphène. Le pic E_{2g} qui apparait à ≈ 1585 cm^{-1} et communément appelé *mode G*. Il est dû aux mouvements dans le plan des liaisons C-C

comme montré Figure 7.c. C'est un processus Raman de premier ordre qui implique des phonons de centre de zone (Figure 8.a). Le processus est résonant quel que soit la longueur d'onde du laser utilisée, du fait de la structure électronique sans gap du graphène.

La bande D présente autour de 1350 cm^{-1} est due à la présence de défauts cristallins. Elle est associée aux vibrations radiales (mode TO) (Figure 7). Cette bande résulte d'un processus inter-vallées faisant intervenir une diffusion par un phonon de bord de zone (ω_D, q) et une diffusion par un défaut (Figure 8.b).

Enfin, la bande 2D, située vers 2700 cm^{-1}, deux fois la fréquence de la bande D, est une harmonique de la bande D. Elle est la conséquence d'un processus de second ordre impliquant deux phonons D de vecteurs d'onde opposés (Figure 8.c). Ce phénomène, double résonant, explique la forte intensité de cette bande devant celle de la bande G, ce qui constitue une particularité du graphène.

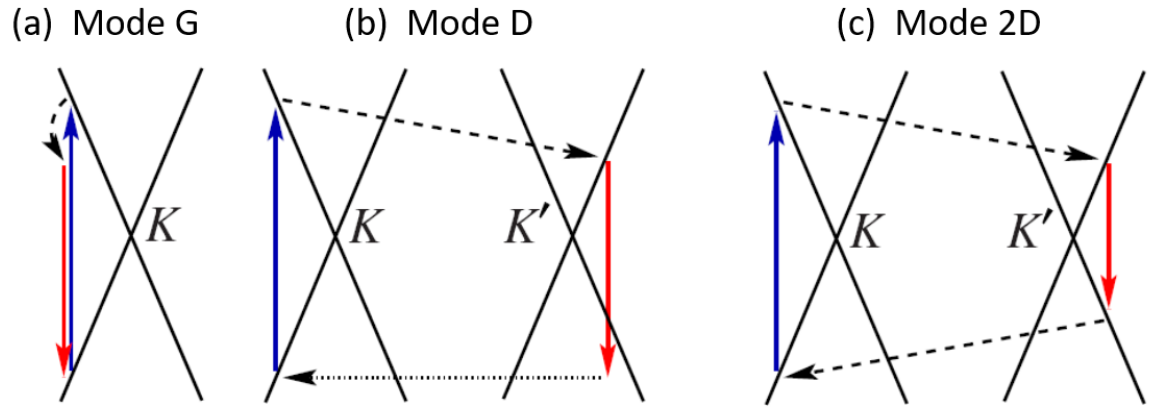


Figure 8: Représentation schématique des processus donnant lieu aux différentes bandes du spectre Raman du graphène du mode (a) G (b) D et (c) 2D. La flèche bleue (rouge) représente une absorption (émission) d'un photon incident (diffusé). Les flèches noires en tirets représentent une émission de phonon. La flèche en pointillée représente la diffusion par des défauts[68].

Propriétés remarquables

Le graphène possède de nombreux records en termes de propriétés physiques. Une des propriétés les plus remarquables concerne la mobilité des porteurs de charge, qui peut atteindre jusqu'à 230 000 cm^{-2} $V.s^{-1}$ dans le cas d'un échantillon suspendu[20] et 140 000 cm^2 V^{-1} s^{-1} pour une monocouche encapsulée[69] ente deux feuillets de hBN (Figure 9.a et .b). De plus, la mobilité est très peu dépendante de la température[70]. Cette propriété remarquable fait du graphène un candidat prometteur pour l'électronique de radio fréquence[71,72], et des applications à température ambiante dans le domaine du THz[73]. Il est essentiel de mentionner aussi le fait que, de par sa

structure planaire d'épaisseur atomique, il est possible de largement moduler électriquement la densité de porteurs de charges du graphène avec une électrode de grille.

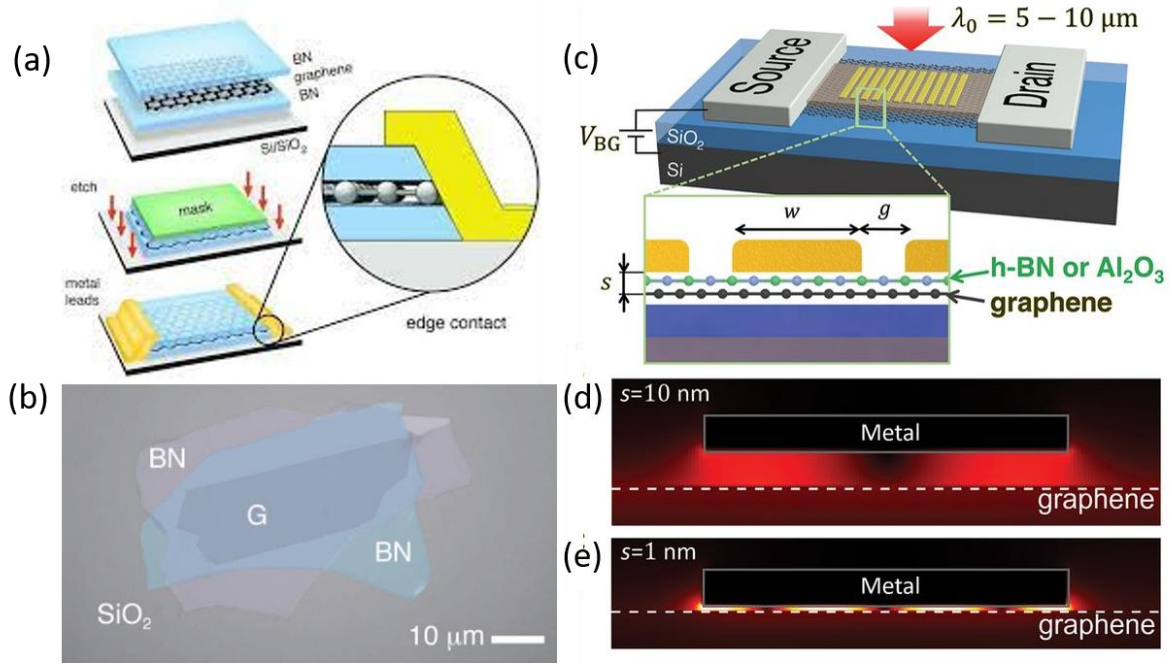


Figure 9: (a) Schéma du processus de fabrication de l'échantillon encapsulé avec une méthode de fabrication de « edge contacts ». (b) Image optique d'une hétérostructure de van der Waals d'un échantillon de graphène encapsulé. (c) Schéma du design utilisé pour le confinement plasmonique ultime : un feuillet de graphène est encapsulé sur un dielectrique (hBN ou Al_2O_3) et couvert de lignes d'or. Une tension de grille est appliquée entre le Si et le graphène pour contrôler l'énergie de Fermi. Simulations de l'intensité des champs plasmoniques pour une séparation métal graphène de (d) 10 nm et (e) 1 nm.

Le graphène possède également des propriétés optiques uniques. Sa haute transparence (97.7%), sur un large gamme spectrale (IR-Vis-UV), associée à sa haute conductivité électrique, le rendent très prometteur comme électrode transparente[74,75]. Dans le domaine de l'infrarouge moyen, on va pouvoir moduler cette absorption de manière efficace et à haute fréquence, par dopage électrostatique (grille) (Figure 10.a). Le graphène présente également un fort potentiel dans le domaine de la photonique. Il a été montré récemment qu'il permettait un confinement ultime de la lumière dans une seule monocouche[76] (Figure 9.c). Les dispositifs en graphène ont également montré une flexibilité étonnante, qui ne nuit pas à leur propriété électronique et qui ont conduit à la création d'électrodes flexibles transparentes [77].

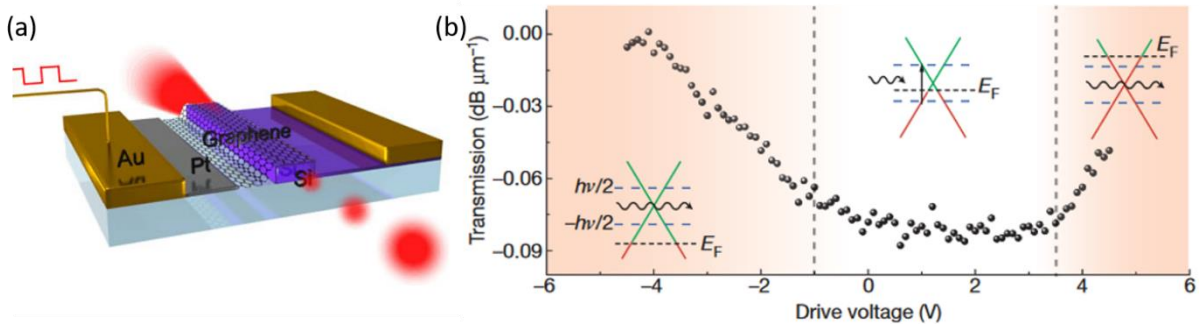


Figure 10: (a) Schéma d'un dispositif en graphène qui peut être utilisé pour moduler un signal optique. (b) Réponse électro-optique d'un composant en graphène pour différentes tensions de grille appliquées. Lorsque le niveau de Fermi E_F est proche du point de Dirac (entre -1 V et 3.8 V), la transition entre les bandes est autorisée depuis états occupés par des électrons (rouges) vers des états vides (vert). Le graphène absorbe les photons incidents lorsque la transition est autorisée. Il devient transparent lorsque la transition est interdite par exclusion de Pauli[78].

Enfin, on va pouvoir générer de nouvelles propriétés en contrôlant l'angle entre deux couches de graphène superposées. L'apparition de Moiré conduit à la modification de la structure de bande et à des profondes modifications des propriétés électroniques du matériau[79]. Il existe des angles, dit « angles magiques », pour lesquels des propriétés supraconductrices ont été observées. En effet, Cao et al.[80] ont montré que la structure de bande d'une bicouche de graphène évoluait en fonction de l'angle de rotation La Figure 11.a présente le dispositif à couches « twistées » et la Figure 11.b les mesures de résistances mettant en évidence le caractère supraconducteur du matériau.

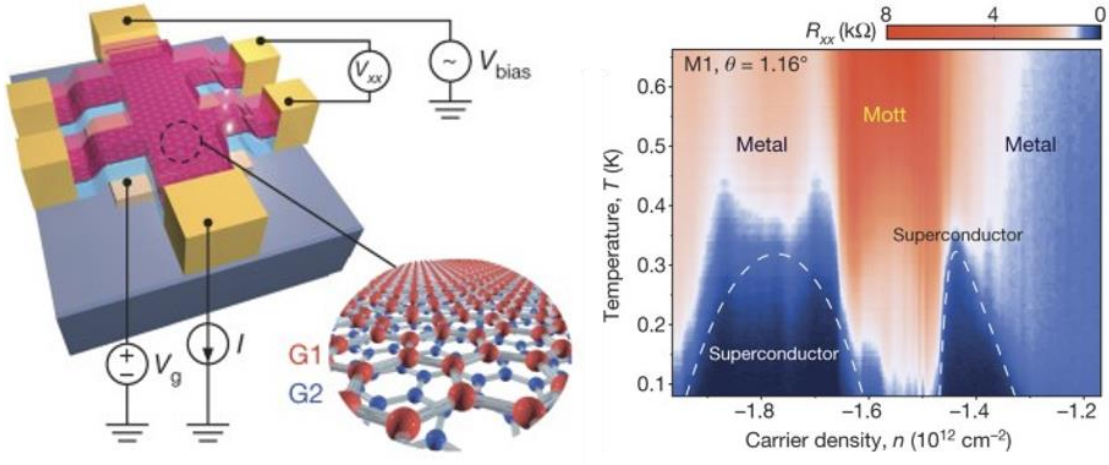


Figure 11 : (a) Schéma d'une bi couché « twistée » de 1.16° de graphène encapsulée entre deux feuillets de hBN et contactée en géométrie barre de Hall. (b) Mesure quatre pointes de la résistance de ce dispositif en fonction de la température et de la densité de porteurs de charge. Il apparait un comportement supraconducteur dans deux régions. La température critique la plus élevée mesurée pour cet échantillon est de $T_C = 0.5$ K.

Lorsque l'angle atteint la valeur de 1,05 (1.16) degré, l'angle magique, des bandes plates apparaissant dans la structure électronique, seraient à l'origine de son caractère supraconducteur, observé expérimentalement jusqu'à une température critique de 1,7 (0.5) K.

1-2-2 – Dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition, ou TMDCs pour *transition metal dichalcgonide* sont une famille de semi-conducteurs de type MX_2, avec M un métal de transition et X un chalcogène. Il en existe une très grande diversité comme MoS_2, WSe_2, $ReSe_2$, $MoTe_2$ ou $NbSe_2$, tous montrant d'étonnantes propriétés en transport ou en optique par exemple[81–84]. Ce manuscrit se concentre sur deux d'entre eux, MoS_2 et WSe_2. La partie suivante donnera une présentation des propriétés structurale, électronique et optique.

Cristallographie

Une couche de TMDCs est formée d'une couche de métal de transition M appartenant au groupe V ou VI du tableau périodique, intercalée entre deux couches d'atomes de la famille des chalcogènes X et est désignée sous la forme MX_2. Une monocouche de TMDC est donc composée de trois plans atomiques XMX liés de manière covalente. Dans le *bulk,* ces monocouches sont liées entre elles par des interactions de van der Waals.Une propriété commune à tous les cristaux de la famille des TMDCs est leurs structures hexagonales (Figure 12)[22].

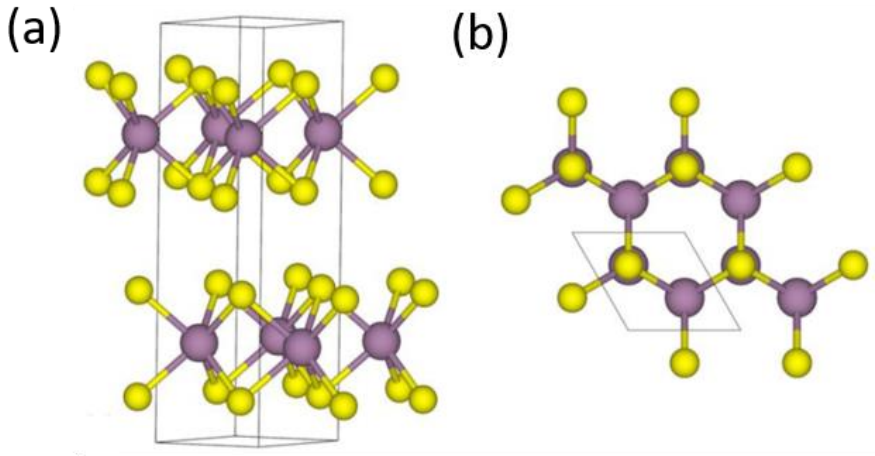


Figure 12: (a) structure des MX_2 en empilement de couches, appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$, (b) projection dans le plan des positions atomiques. Les sphères violettes représentent les atomes de Mo ou de W et les jaunes de S ou de Se[22].

Chaque couche s'organise suivant une structure hexagonale d'atomes métalliques entre deux plans d'atomes de chalcogénure : ce type de structure fait partie du groupe d'espace $P6_3/mmc$ (prisme trigonal) et, dans le cas du MoS_2, chaque couche a une épaisseur de 6.5 Å. Pour le *bulk,* les paramètres de maille a été mesuré par diffusion de neutron en 1975 par Wakabayashi et al. ($a = 3.15$ Å et $c = 12.3$ Å)[85]. Dans le cas du WSe_2, son paramètre de maille est $a = 3.28$ Å et $c = 12.9$ Å [86].

L'empilement des séquences dépend de c et donc de la coordinence de l'atome métallique et peut donner lieu à plusieurs structures différentes[87,88], comme la structure prismatique trigonale (2H) et la rhomboédrique (3R), ou encore l'octaédrique (1T), qui appartiennent respectivement aux groupes ponctuels de symétrie D_{3h} et D_{3d}. Une autre approche est de voir cela comme un autre empilement des couches de dispositions différentes comme montré dans la Figure 13: ABA pour les configurations 2H et ACB pour les 3R. La phase prismatique trigonale est thermodynamiquement stable et à un comportement semi-conducteur, alors que la phase octaédrique est peu stable et possède des propriétés métalliques. Les structures sont ainsi nommées 2H-MX_2, 3R-MX_2 ou 1T-MX_2. Il a été montré qu'il est possible de passer de l'une à l'autre de ces phases en intercalant des ions lithium entre les plans du matériau[89] ou encore en pratiquant des recuits[90].

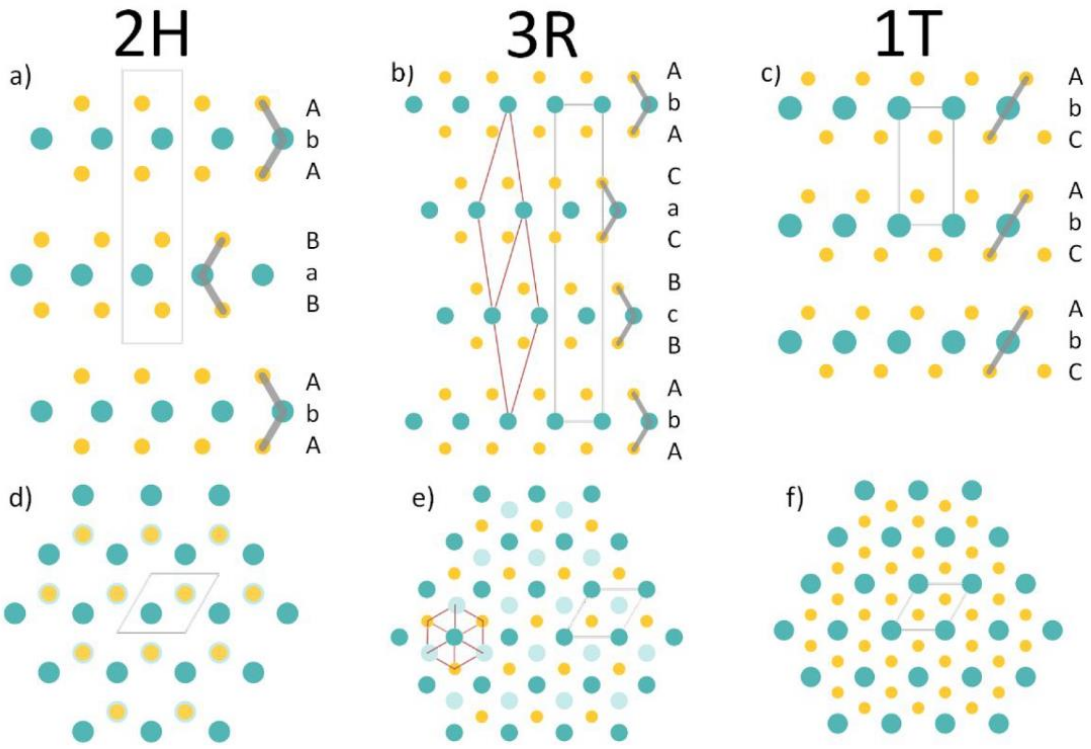


Figure 13: différents polytypes de monocouches de MX_2 dans le cas du MoS_2. (a-d) prismatique trigonale, (b-e) rhomboédrique et (c-f) octaédrique. Les sphères grises représentent les atomes de métaux de transition, et les bleues les atomes de chalcogénures. Les carrés gris représentent les mailles élementaires[88].

Structure de bandes électroniques

Dans ce travail nous utilisons du MoS_2 de type 2H pour ses propriétés semi-conductrices. Dans le matériau massif, le gap est indirect. Suivant les études il est évalué entre 1.22 et 1.29 eV[90–95]. L'énergie du gap et son vecteur d'onde dépendent du nombre de couche[28]. Sur la Figure 14.a[96] est présentée la première zone de Brillouin du réseau réciproque de MoS_2. Comme dans le cas du graphène, les points de haute symétrie K et K' que l'on retrouve en bord de zone ne sont pas équivalents.

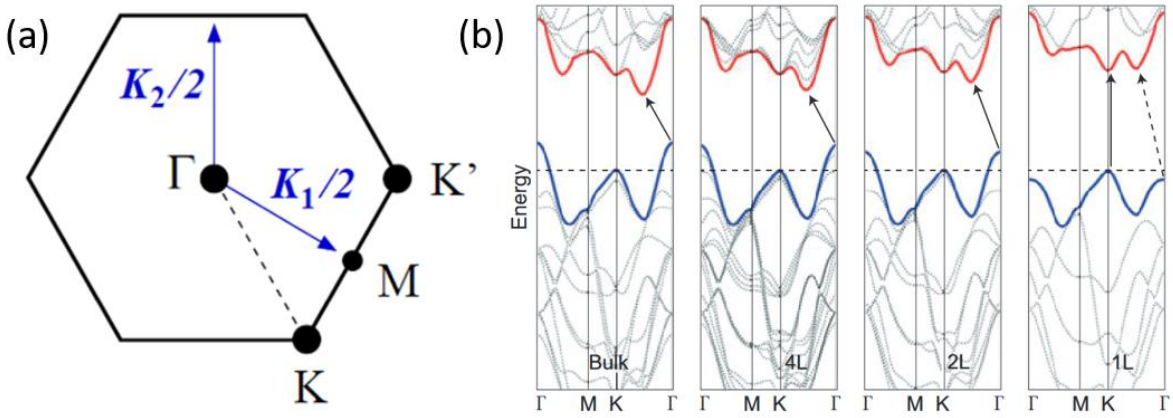


Figure 14: (a) zone de Brillouin de MoS_2. (b) Structure de bande de MoS_2 en fonction du nombre de couches de la structure[28]. La ligne bleue représente la bande de valence et la rouge de conduction. Les flèches représentent les transitions énergétiques les plus faibles, directe seulement dans la monocouche. La transition indirecte dans la monocouche (flèche en pointillée) est de plus grande énergie que la directe. Obtenue par calculs de DFT.

La valeur du gap dépend du nombre de couches du matériau sous l'effet des interactions inter feuillets : réduire l'épaisseur augmente la valeur du gap. Dans le cas d'une monocouche, le gap devient direct au point K et vaut 1.8 eV[93,94]. Les structures de bandes de différentes épaisseurs de MoS_2 sont présentées Figure 14.b.

Comme pour MoS_2, la valeur du gap de WSe_2 varie en fonction du nombre de couches du matériau. En effet, il possède également un gap indirect en *bulk* évalué à 1.20 eV et un gap direct dans le cas d'une monocouche qui vaut 1.66 eV (Figure 15)[86,97–99].

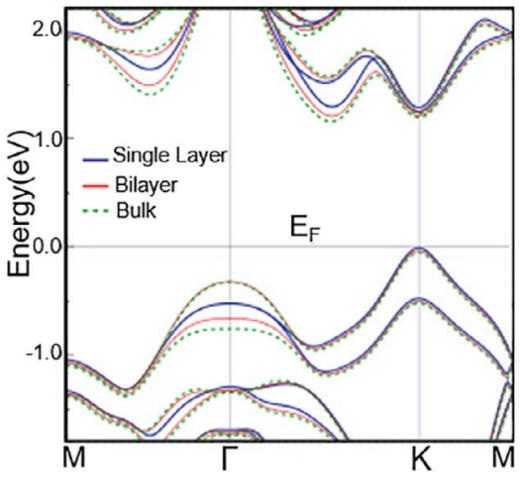


Figure 15: Structure de bande du WSe_2 pour différents nombres de couches : les lignes bleues représentent une monocouche, les rouges une bicouche et les vertes le bulk. Structure obtenue par calculs DFT[98].

Phonon et spectres Raman des TMDCs

La maille élémentaire d'un *bulk* de TMDC contient six atomes, donc 12 modes disponibles pour les phonons. Dû à leur structure hexagonale, et leur maille élémentaire comportant trois atomes, les TMDCs 2D ont six modes de vibrations optiques et trois acoustiques. La Figure 16 montre la relation de dispersion des phonons pour MoS_2, qui est comparable à tous les TMDCs, la principale différence est un décalage des bandes de fréquences associé à la différence de masse des atomes qui composent le matériau.

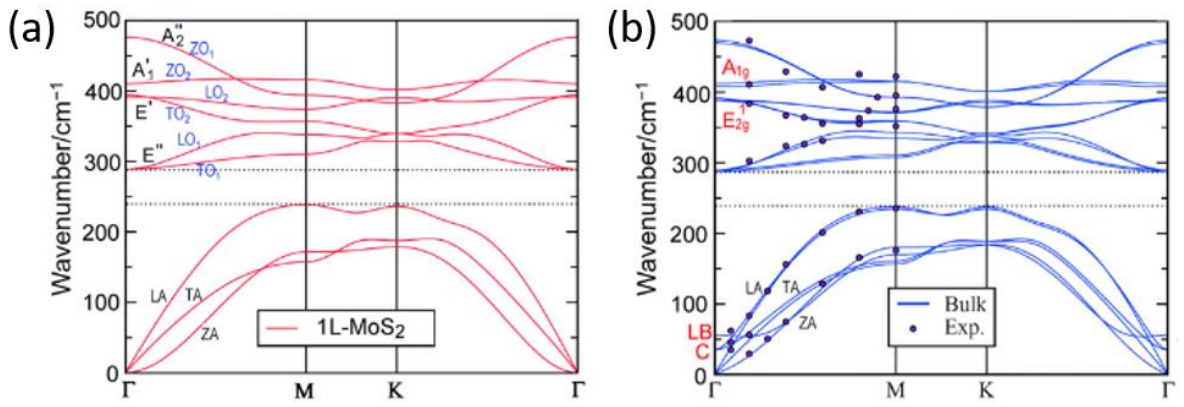


Figure 16: Courbe de dispersion des phonons pour MoS_2 (a) monocouche (b) bulk[100].

Les branches acoustiques incluent les modes longitudinaux dans le plan (LA), transverses (TA) et hors du plan (ZA). Pour les branches optiques, il y a deux modes longitudinaux dans le plan LO_1 et LO_2, deux hors du plan ZO_1 et ZO_2 et enfin deux transverses dans le plan TO_1 et TO_2. La Figure 17 montre une représentation schématique des possibles modes vibration dans le cas d'une monocouche de TMDCs.

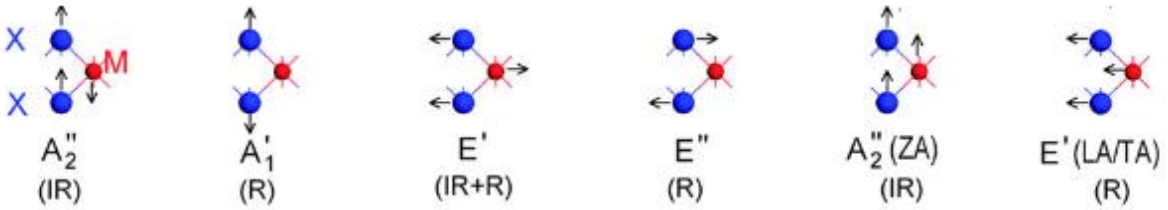


Figure 17: Différents modes de vibrations possibles dans les TMDCs et leur mode de détection : (R) pour la spectroscopie Raman et (IR) pour la spectroscopie infra-rouge.

En leur appliquant les règles de sélection, deux principales bandes peuvent être observées dans les spectres Raman des TMDCs: la E_{2g} aux alentours de 380 cm^{-1} et la A_{1g} de 405 cm^{-1} pour une monocouche de MoS_2, Y cm^{-1}. Pour une monocouche de WSe_2, la A_{1g} se trouve aux alentours de 258 cm^{-1} et 250 cm^{-1} pour la bande E_{1g}. Des spectres Raman typiques pour MoS_2 et WSe_2 2D et de quelques couches sont présentés Figure 18[101,102].

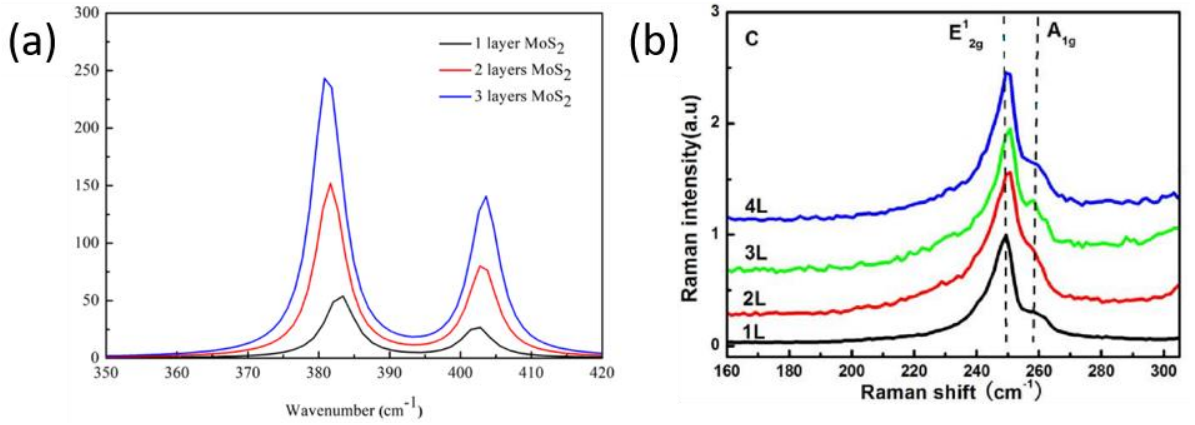


Figure 18 : Spectre Raman d'un échantillon de (a) MoS_2[101] (b) WSe_2[102].

Propriétés remarquables

Comme vu précédemment, MoS_2 et WSe_2 sont tous deux des semi-conducteurs à gap accordable en nombre de couches.

D'un point de vue des propriétés optiques, le MoS_2 a montré des propriétés de photoluminescence dépendant également du nombre de couches du matériau. Du fait de leur gap direct, les monocouches montrent une forte photoluminescence, jusqu'à 10 000 fois celles du *bulk*[28,103]. Ce spectre de photoluminescence est présenté Figure 19. De plus, il est possible de contrôler cette photoluminescence des monocouches par dopage, par exemple via l'adsorption en surface de certaines espèces chimiques[104].

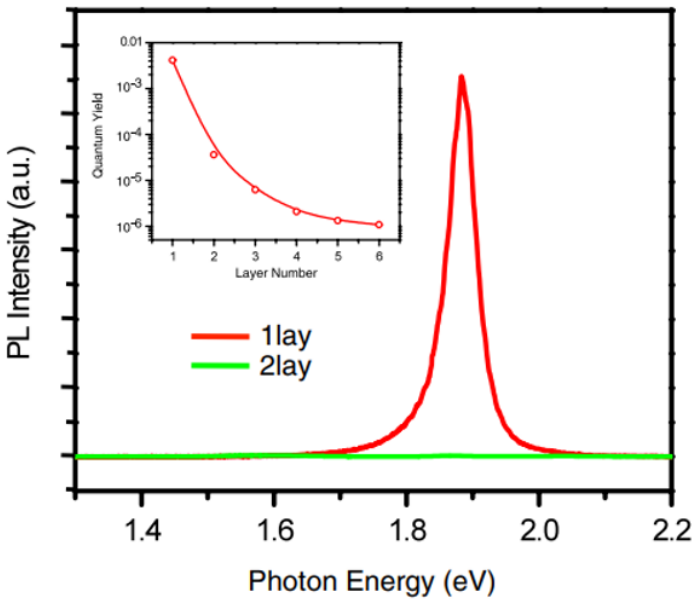


Figure 19: Spectre de photoluminescence pour une mono (rouge) et une bicouche (vert). Insert : rendement quantique associé.

Du point de vue du transport électronique, il montre une mobilité pouvant aller jusqu'à 200 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et surtout un ratio du courant I_{ON}/I_{OFF}, de l'ordre de 10^8, faisant de lui un candidat prometteur pour l'électronique [105–108]. Récemment, il a été utilisé pour la fabrication de transistors électroniques à effet de champ transparents et flexibles[109]. Les propriétés des transistors de MoS_2 ont été largement optimisées en les encapsulant dans du hBN, pour les protéger de leur environnement chimique, et en réalisant des contacts en graphène. (Figure 20.a)[110]. La caractéristique de transfert de ces transistors est présentée Figure 20.b.

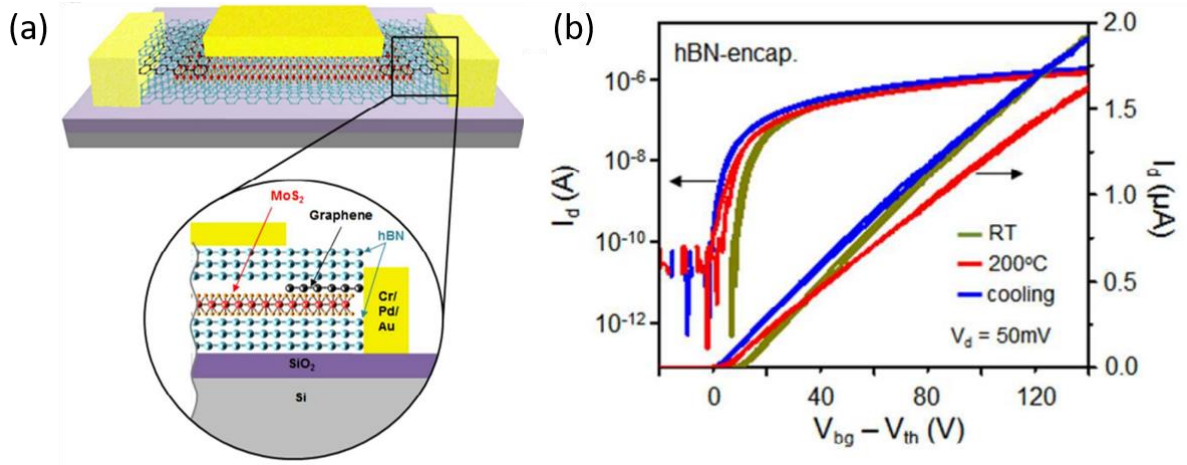


Figure 20 : (a) Schéma d'un transistor de MoS_2 avec des contacts en graphène et encapsulé entre deux couches de hBN. (b) Caractéristique de transfert associée. La courbe marron représente les mesures à température ambiante, en rouge après un recuit à 200 °C et en bleu après refroidissement.

Les monocouches de MoS_2 présentent une absence de symétrie d'inversion de laquelle découle des effets originaux tels que des effets de dichroïsme circulaire et d'effet Hall de vallées (Figure 21)[111,112].

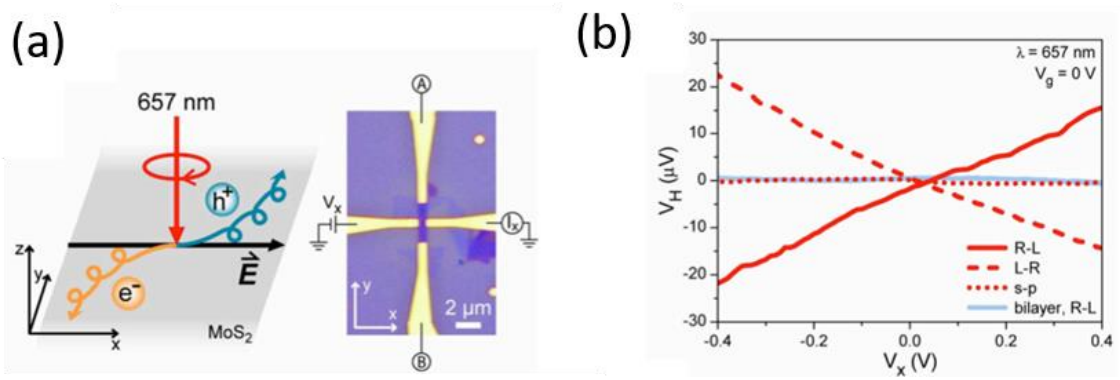


Figure 21: (a) Schéma du fonctionnement du photocourant de vallée induit par le champ magnétique dans un transistor de MoS_2. (b) Tension de Hall en fonction de la polarisation dans le plan. Les lignes pleines et les pointillées montrent que le signal de Hall dépend du type de polarisation circulaire du laser.

A la différence des transistors de MoS_2, les transistors de WSe_2 sont généralement de type p. Certains échantillons peuvent être ambipolaires. Les propriétés à l'état de l'art de ces composants est une mobilité d'électron[113] de 142 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, une mobilité de trou de 250 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et un ratio I_{ON}/I_{OFF} de 10^6 [114]. Il a été très largement combiné avec d'autres TMDCs comme $MoTe_2$[115] ou encore $SnSe_2$[116] dans des hétérostructures utilisées comme photodétecteur. Associé à du MoS_2, l'hétérostructure montre des propriétés intéressantes d'alignement de bande qui ont notamment permis la création d'une diode tunnel[117,118].

1-2 – Techniques de préparation des matériaux 2D

De par l'interaction de van der Waals faible qui régit la cohésion inter-couches, les monocouches de graphène ou de TDMCs peuvent être obtenues par exfoliation mécanique, la méthode du « *scotch-tape micromechanical method* »[17,105]. C'est cette méthode qui est utilisée pour préparer les échantillons des études décrites dans ce manuscrit. L'avantage de cette technique est qu'elle produit des monocouches de très bonne qualité cristalline, mais de taille relativement petite, de l'ordre de 20 – 30 μm^2, et dispose d'une reproductibilité très faible dû au fait que chaque forme de feuillet est différente. Même si des études récentes concernant l'exfoliation mécanique montrent des feuillets ayant une surface de quelques centaines de μm^2 [119], cette méthode reste essentiellement destinée à des études en laboratoire.

Une autre méthode de production de feuillets de matériaux 2D est l'exfoliation liquide. Elle utilise l'intercalation inter-couches d'ions, souvent des ions lithium dans le cas du MoS_2[120],

qui mit dans un solvant et soumis à des ultrasons, permet de séparer des feuillets. Ce procédé existe aussi pour WSe_2, et utilise des solvants différents, le N-methylpyrrolidone ou un mélange de 30% de pronan-2-ol dans l'eau[121]. Le graphène peut lui aussi être exfolié en phase liquide en utilisant du N-methyl-pyrrolidone. Cette méthode produit des feuillets de bonne qualité avec un très bon rendement[122]. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de contrôler de manière optimale l'épaisseur des feuillets. Cette méthode est aujourd'hui principalement utilisée pour faire des encres conductrices, des couches minces ou encore des membranes[123].

Une troisième méthode est la CVD, pour *chemical vapor deposition*. Il existe plusieurs procédés : pour MoS_2 par exemple on utilise un cristal de $MoCl_5$ ou de MoO_3 comme source de Molybdene et du H_2S gazeux comme source de Souffre[124,125]. Pour WSe_2, des matériaux sources comme WO_3 est souvent utilisé[126].

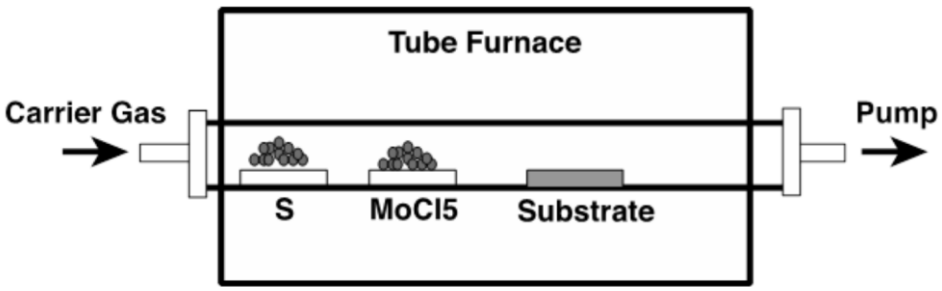


Figure 22: représentation schématique d'un set-up de CVD.

Dans le cas de la synthèse de graphène par CVD, le méthane (CH_4) est une source de carbone couramment utilisée [127]. Le principe consiste à casser la forte liaison C-H de la molécule de méthane. Cela nécessite que la chambre de préparation soit chauffée à haute température, plus de 1200 °C, ce qui n'est pas commun dans un *dispositif* de CVD. Pour contourner ce problème, des métaux de transition comme le Fe, le Ni ou encore le Cu peuvent être utilisés en tant que catalyseurs. Une autre méthode très utilisée est la croissance épitaxiale de graphène sur SiC[128,129]. En effet, comme la pression de vapeur du carbone est négligeable, comparée à celle du Silicium, les atomes de silicium désorbent à haute température laissant derrière eux des couches d'atomes de carbone, de graphène. De nos jours, la synthèse de graphène par CVD est très largement repandu dans les laboratoires et apparait progressivement dans l'industrie. Cette méthode est performante pour produire des feuillets de bonne qualité et de grande surface.

1-3 – Spectroscopie Raman des matériaux 2D

Détermination de l'épaisseur des feuillets

La spectroscopie Raman est un puissant outil d'exploration de la matière qui trouve un intérêt particulier pour l'étude des matériaux bidimensionnels, notamment pour déterminer le nombre de couches.

En effet les spectres Raman du graphène, de MoS_2 et de WSe_2 dépendent de l'épaisseur comme on peut le voir sur la Figure 23[130–133].

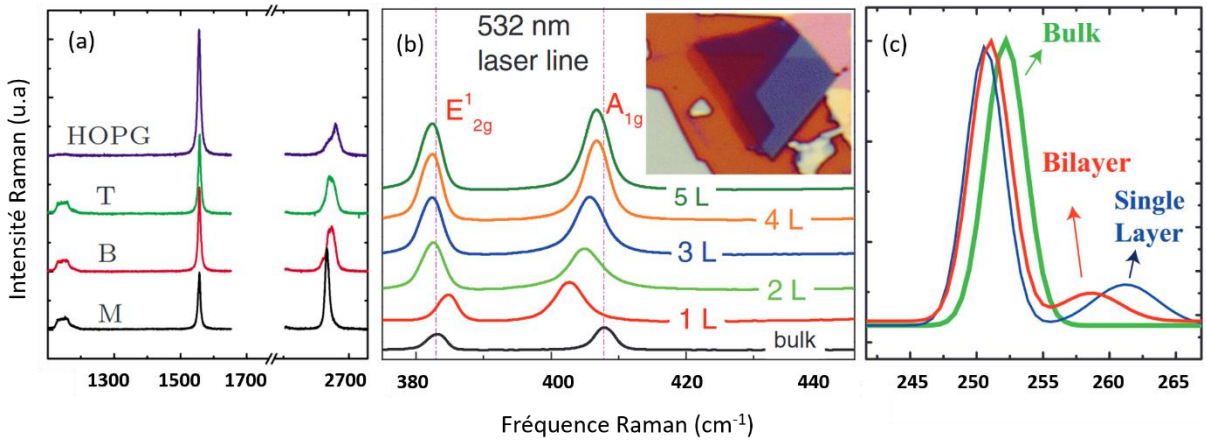


Figure 23: Spectres Raman en fonction du nombre de couches du (a) graphène[130]. Le spectre noir représente une monocouche, le rouge une bicouche, le vert une tri couche et le bleu du HOPG. (b) MoS_2[131]. Le spectre noir représente le bulk, le rouge une monocouche, le vert une bicouche et le bleu une tri couche. (c) WSe_2[132]. Le spectre vert représente le bulk, le rouge une bicouche et le bleu une monocouche.

Dans le cas du graphène multicouche, l'apparition de sous bandes électroniques ouvre la possibilité de nouveaux processus résonants, entrainant l'apparition de plusieurs composantes dans les pics de la bande 2D, comme montré Figure 24[134].

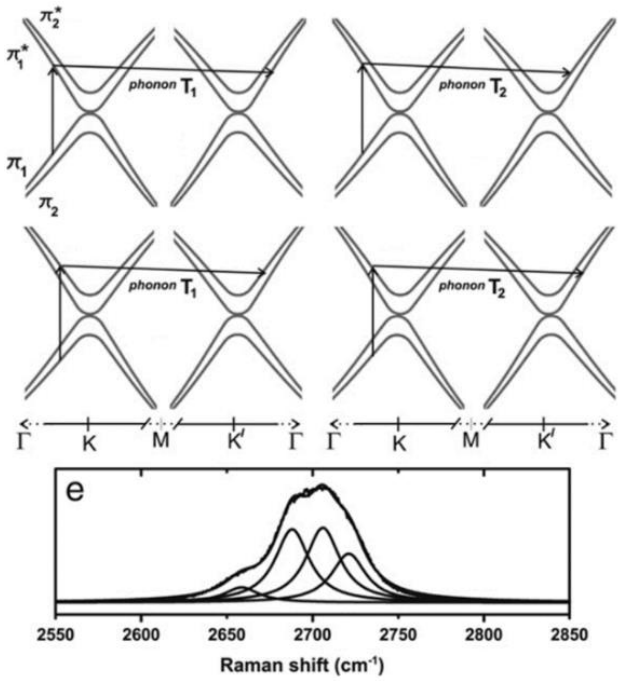


Figure 24: Exemple dans le cas de la bande 2D du graphène dont les multiples composantes sont dues aux différents mécanismes multi-résonants possibles[134].

Une approche fiable pour déterminer l'épaisseur des feuillets consiste à coupler les mesures Raman à des mesures de réflectivité spectrale. Ces deux méthodes sont complémentaires et peuvent s'avérer cruciales dans des cas particuliers comme celui d'une monocouche repliée sur elle-même. En effet, suivant le type d'empilement, certains paramètres Raman peuvent changer pour deux échantillons ayant la même épaisseur, comme montré Figure 25[135].

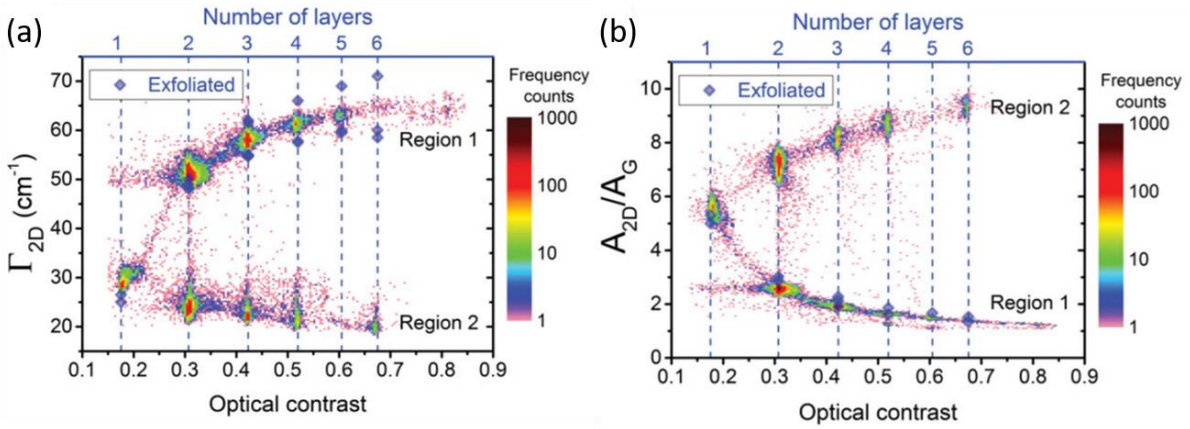


Figure 25 Evolution en fonction du nombre de couches et du contraste optique de (a) la largeur à mi-hauteur de la bande 2D (b) le ratio d'intensités intégrées de la bande 2D et de la bande G. Les losanges bleus représentent des échantillons de graphène exfoliés et les taches de couleurs proviennent d'une cartographie Raman réalisée sur un échantillon de graphène synthétisé par CVD.

Signature du dopage du graphène en spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est également utilisée pour mesurer le dopage des matériaux 2D. Des études combinant des expériences de transport électronique et des mesures Raman ont montré l'évolution du spectre Raman du graphène en fonction de la densité de porteurs. L'étude de G. Froehlicher et al[68], est particulièrement intéressante car elle donne une correspondance entre la densité de porteurs et la variation de plusieurs paramètres des spectres Raman (largeur à mi-hauteur et fréquence des bandes G et 2D, rapport d'intensité IG/I2D) sur une large gamme de dopage (Figure 26).

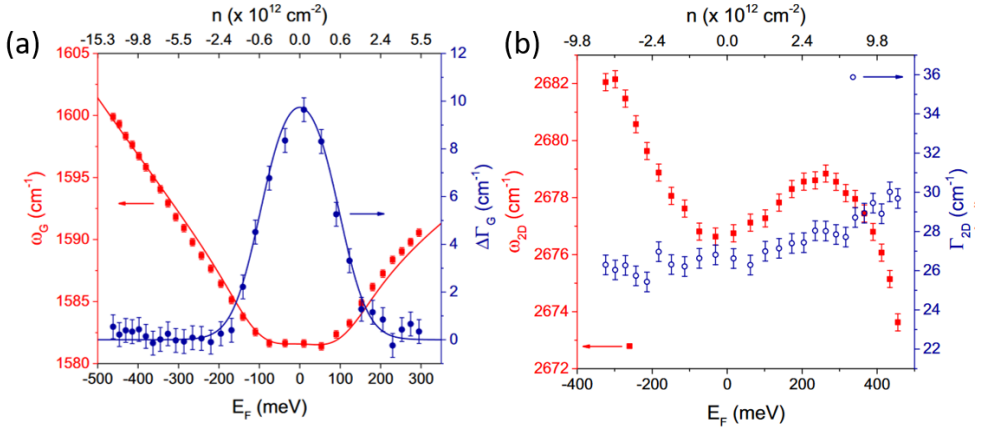


Figure 26:. (a) Variation de la fréquence de la bande G (rouge) et de sa largeur à mi-hauteur (bleu) en fonction du niveau de Fermi et la densité de porteur de charge associée. (b) Variation de la fréquence de la bande 2D (rouge) et de sa largeur à mi-hauteur (bleu) en fonction de la position du niveau de Fermi et de la densité de porteurs de charge associée[68].

Dans le cas du MoS_2 on trouve plusieurs exemples dont les études de Chakraborty et al.[136] et de Melnikova[137]. Les spectres qu'ils ont obtenus sont présentés sur la Figure 27. Ces deux expériences distinctes montrent les mêmes comportements : un dopage de type n entraîne un décalage vers les basses fréquences de la bande A_{1g} associée à une augmentation de sa largeur à mi-hauteur tandis que la bande E_{2g} n'est pas modifiée. Les deux références seront comparées dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

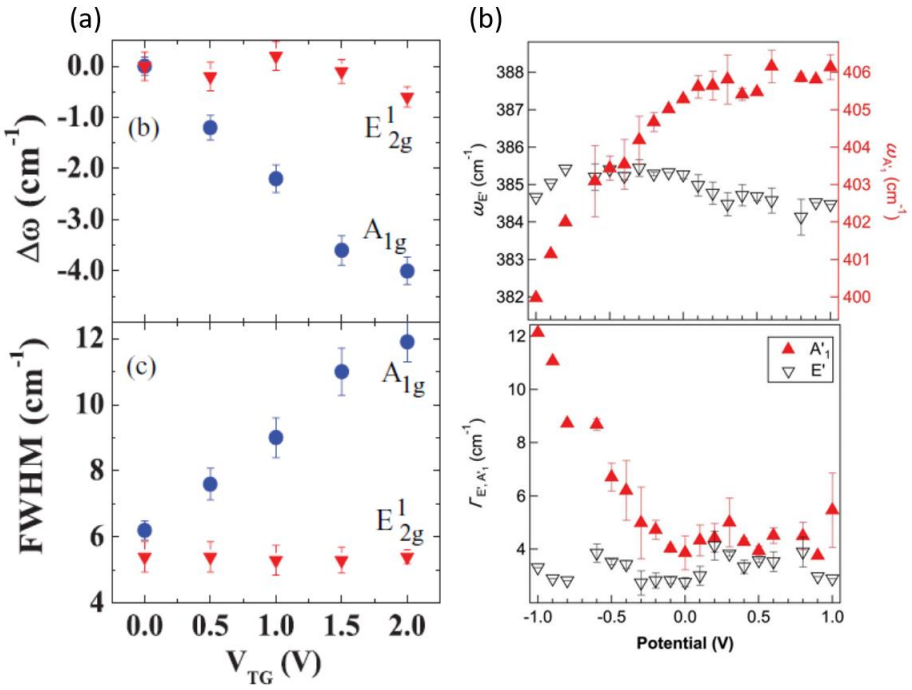


Figure 27:(a) Variation de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des bandes A_{1g} (bleu) et E_{2g} (rouge) en fonction de la tension grille appliquée au transistor, d'après les travaux de Chakraborty et al.[136]. (b) Variation de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des bandes A_{1g} (rouge) et E_{2g} (noir) en fonction du potentiel appliqué, d'après les travaux de Melnikova et al.[137].

Moins étudié que les deux autres matériaux bidimensionnels, il est plus délicat de trouver des études en Raman du dopage du WSe_2[138–140]. Une référence est le dopage au plasma CF_4 d'une monocouche de WSe_2 par Choi et Jung[138] (Figure 28.a). C'est une analyse qualitative qui montre un décalage vers le rouge des deux bandes pour un dopage de type n. Une autre étude montre un dopage de type p induit par de l'or[140]. Le spectre Raman est présenté Figure 28.b. Il montre un léger décalage Raman vers le bleu dû au dopage, la perte d'intensité étant due à l'or.

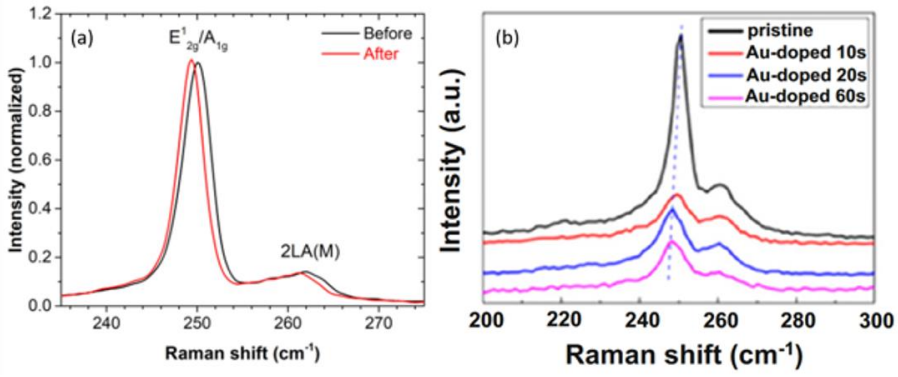


Figure 28: Spectre Raman d'une monocouche de WSe_2 (a) avant et après traitement au plasma CF_4 [138]. (b) avant (noir) et pendant (rouge, bleu, rose) un dopage de type p à l'or[140].

Néanmoins, l'absence de bibliographie faisant correspondre les paramètres des pics Raman du WSe_2 aux valeurs de densité de porteurs limite son étude.

Extraction des contraintes

Les contraintes mécaniques appliquées à un matériau peuvent également se mesurer par spectroscopie Raman. Les Figure 29.a et .b représentent respectivement le décalage des bandes 2D et G en fonction de la contrainte appliquée sur un échantillon de graphène mono et tri-couche[141]. Dans les deux cas, plus la contrainte appliquée est importante, plus la fréquence Raman de la bande diminue.

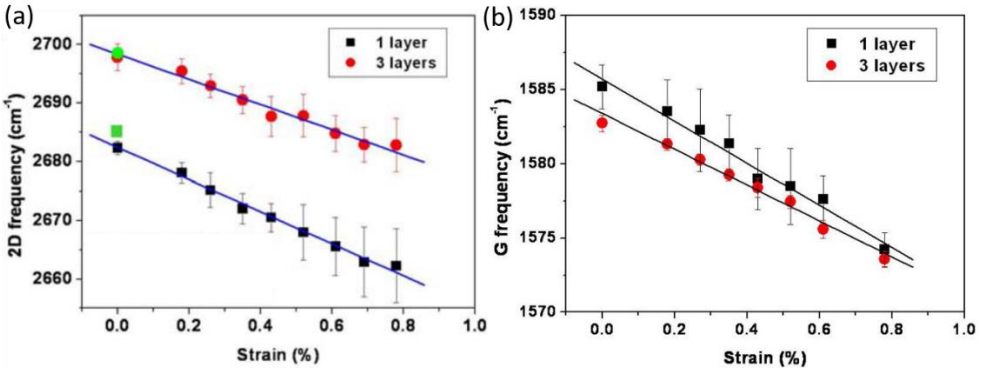


Figure 29: Fréquence des bandes (a) 2D et (b) G du graphène en fonction du taux de contrainte (%) appliquée. Les carrés noirs correspondent à une monocouche et les ronds rouges à une tricouche. Les symboles verts correspondent à un graphène relaxé[141].

La contrainte, tout comme le dopage, influe, pour le graphène, sur la fréquence des bandes 2D et G. C'est aussi le cas pour le MoS_2, pour lequel la contrainte modifie la fréquence des bandes E_{2g} et A_{1g}[142,143]. Il est possible d'attribuer une contribution dopage/contrainte à ces décalages de fréquence, comme montré sur la Figure 30 dans le cas du MoS_2. En plaçant les points expérimentaux dans un graphe de la fréquence des bandes E_{2g} en fonction de la fréquence des bandes A_{1g} et en ajoutant un repère vectoriel de la contrainte ε (%) ainsi que du dopage n ($x10^{13}$ cm^{-2}), il est possible de déterminer de manière quantitative les taux de contraintes et les taux de dopage.

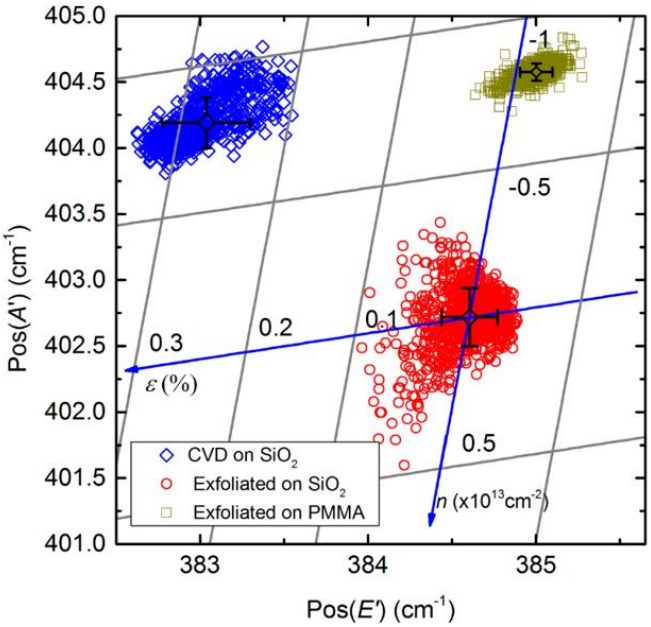


Figure 30: Fréquence de la bande A_{1g} en fonction de la fréquence de la bande E_{2g} pour des échantillons de MoS_2 CVD sur SiO_2 (losanges bleus), exfoliés sur SiO_2 (ronds rouges) et exfoliés sur PMMA (carrés jaunes). Un repère de la contrainte ε (%) et du dopage n ($x10^{13}$ cm^{-2}) permet de connaître les valeurs quantitatives de ces paramètres et ainsi de déterminer leur contribution respective sur les décalages des pics Raman.

Cette méthode, que nous avons utilisée pour traiter nos données Raman, sera explicitée en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Il existe également des références concernant les spectres Raman des échantillons de WSe_2 soumis à des contraintes[144].

1-4 Transport électronique dans les transistors à base de matériaux 2D

1-4-1 - Généralités

L'un des principaux transistors utilisés dans l'industrie est le MOSFET, pour *metal oxide semi-conductor field effect transistor*. La Figure 31 présente le schéma d'un MOSFET de type p: il est composé de trois électrodes, la grille, la source, et le drain. Ces électrodes sont connectées entre elles par l'intermédiaire d'une région de la couche du semi-conducteur dopée p, appelée canal de conduction, reliant les deux électrodes, fortement dopées n. La grille est séparée du canal par un diélectrique, très souvent un oxyde, et particulièrement une couche de SiO_2.

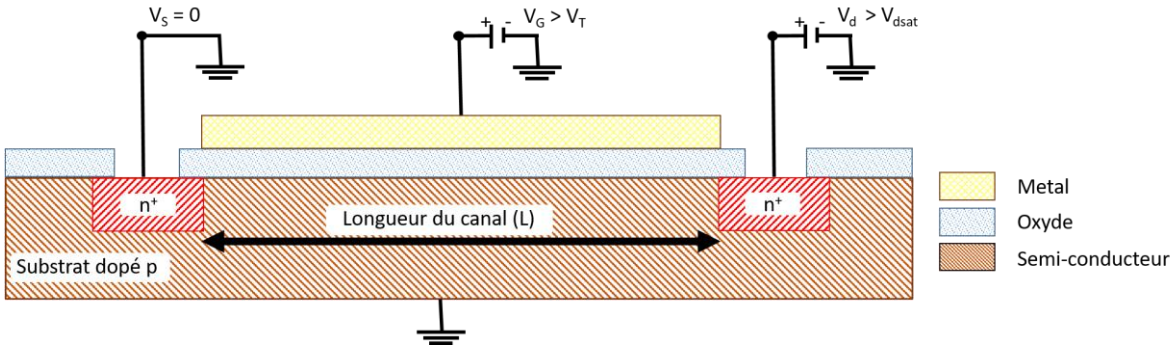


Figure 31: Schéma d'un transistor MOSFET lorsque aucune tension n'est appliquée.

Cet oxyde permet la modulation du courant circulant dans le canal par l'application d'une tension de grille.

L'avènement des matériaux bidimensionnels a vu l'apparition des FET 2D, pour *field effect transistors 2D*. Son fonctionnement comporte de nombreuses similitudes avec le MOSFET. Dans ces systèmes, c'est directement la densité de porteurs qui est modifiée par l'application d'une tension de grille.

1-4-2 - Transistors à effet de champ à base de matériaux bidimensionnels

Transistor à effet de champ en graphène

Les transistors de graphène sont ambipolaires, c'est-à-dire que le transport peut se faire par les électrons et les trous. La conductivité peut donc être modulée en augmentant la densité de trous (en appliquant une tension de grille négative) ou d'électrons (en appliquant une tension de grille positive). La conductivité dans le graphène est donc, en théorie, nulle à tension de grille nulle, puisque la densité d'états au point de Dirac le devient aussi.

Le transport dans les transistors de graphène peut suivre plusieurs régimes[40,145] :

- Le régime balistique : lorsque la densité de porteur de charges est faible, la structure du graphène et ses liaisons hybridées sp^2 permettent aux électrons ou au trou de se propager avec libre parcours moyen important d'environ 0.4 µm[146] sur SiO_2 à la vitesse de Fermi $\boldsymbol{\vartheta_F}$.
- Régime de diffusion : lorsque la diffusion des porteurs de charge n'est plus négligeable, le régime passe de balistique à diffusif. Cela apparaît quand la densité d'impureté ou de défauts devient importante.

Le premier FET en graphène recensé est celui de Novoselov et Geim en 2004[146]. Leurs travaux présentent pour la première fois des mesures de transport sur une monocouche de graphène qui a été exfoliée mécaniquement. On retrouve le caractère ambipolaire du transport dans la caractéristique de transfert et dans le changement de signe du coefficient Hall associé au pic de résistivité longitudinale (Figure 32).

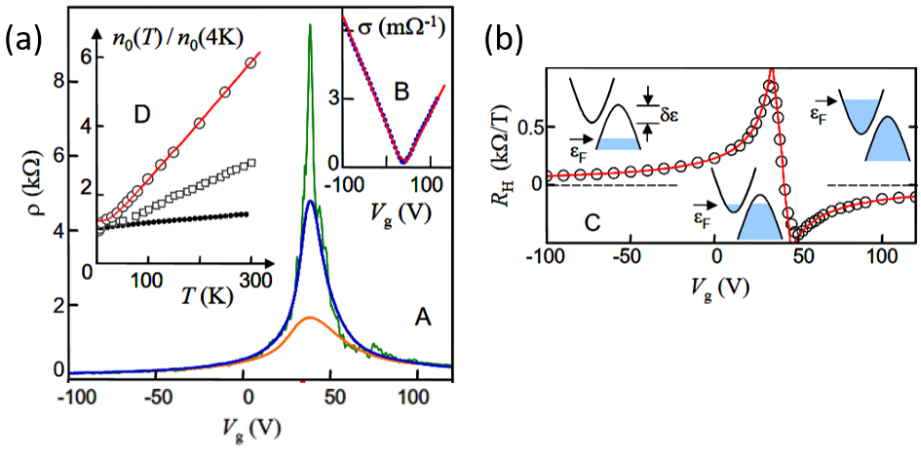


Figure 32: (a) résistivité (kΩ) d'un FET d'une monocouche de graphène en fonction de la tension de grille (V). Intérieur : Conductivité (mΩ^{-1}) du même transistor en fonction de la tension de grille(V). (b) Coefficient Hall (kΩ /T) en fonction de la tension de grille (V). Les schémas de bandes représentent les trois régions possibles de population des porteurs de charges. Aux alentours de $V_G = 40V$, on a donc cette région mixte, où à la fois les électrons et les trous sont impliqués dans la conduction, alors que pour des tensions qui s'éloignent de cette zone, le courant est uniquement un courant de trous (tensions de grille négatives) ou d'électrons (tension de grille positive).

Depuis, les transistors à effet de champ en graphène et leurs utilisations se sont multipliées. Des transistors à effet de champ en graphène flexibles[147] et à hautes performances ont vu le jour. Un exemple est présenté Figure 33.a et .b. La mobilité moyenne des électrons mesurée pour ces composants est d'environ 12 300 cm^2/V.s avec une valeur maximale de 20 000 cm^2/V.s. Bien sûr, les records de mobilité sont encore détenus par les graphènes suspendus et les graphènes encapsulés dans du hBN avec des valeurs dépassant les 200 000 cm^2/V.s^{-1} [20,40].

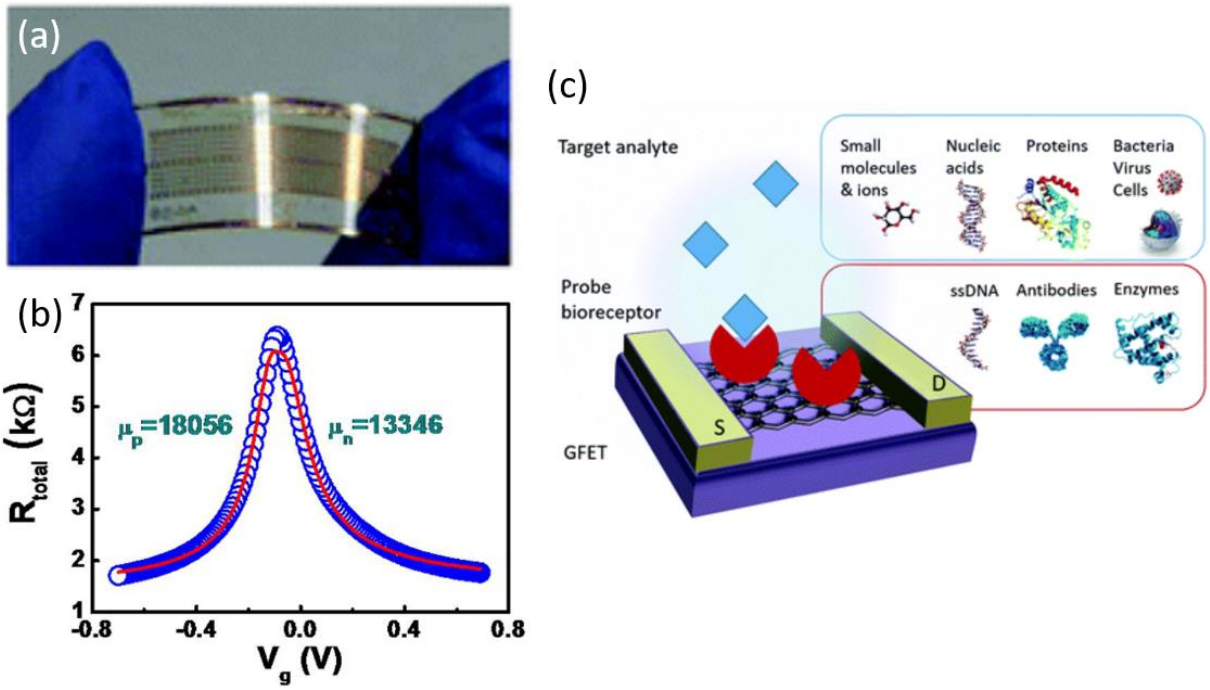


Figure 33: (a) Photographie d'un FET flexible en graphène. (b) Courbe de transfert associée. [147]. (c) Schéma d'un biocapteur en graphène utilisé pour détecter des systèmes biologiques[55]. En modifiant la tension de grille en présence du réactif, il est possible de déclencher ou d'arrêter rapidement les réactions mises en jeu dans ce type de détection.

De multiples dispositifs à base graphène ont été étudiés pour concevoir des capteurs électrochimique, électronique, optique et même de contrainte mécanique[148–154]. De plus, les FET en graphène, de par leur grande sensibilité de surface, sont également largement utilisés dans le domaine des biocapteurs, ouvrant le champ de la nano bioélectronique. L'équipe de D. Bouilly travaille sur des biocapteurs en graphène[55] capables de déclencher, d'arrêter et de suivre l'évolution des réactions de biomolécules sur la surface et en temps réel. Dans le domaine des biocapteurs, les FET en graphène sont assez polyvalents et peuvent être fonctionnalisés pour capter sélectivement des biomolécules, comme de l'ADN ou des cellules cancéreuses (Figure 33.c).

Transistor à effet de champ en TDMC

Historiquement, le premier FET en MoS_2 a été fabriqué à partir de monocouches exfoliées par Kis et al. en 2011[105]. La Figure 34.a montre sa caractéristique de transfert. En termes de performances, il possède une mobilité électronique de 217 $cm^2/(V.s)$ et un ratio du courant I_{ON}/I_{OFF} de 10^8. Depuis, de nombreux transistors à canal de conduction en MoS_2 ont été réalisés, jusqu'à des dispositifs dont la taille du canal est réduite à 1 nm sans pertes de performances[155]. Le premier FET en WSe_2 a quant à lui été fabriqué par Fang et al. l'année suivante[114], dans l'objectif de créer un FET ayant un ratio I_{ON}/I_{OFF} élevé comme pour le MoS_2, mais de type p.

Dans cette étude, dont une courbe de transfert est présentée Figure 34.b, on retrouve un transistor de type p ayant une mobilité pouvant atteindre 250 $cm^2/(V.s)$ et un ratio I_{ON}/I_{OFF} supérieur à 10^6. De plus, comme le montre la courbe verte de la figure, les échantillons ont subi un dopage au NO_2 : les caractéristiques de transfert des transistors dopés voient leur tension de seuil se décaler vers les tensions positives, signe d'un dopage de type p.

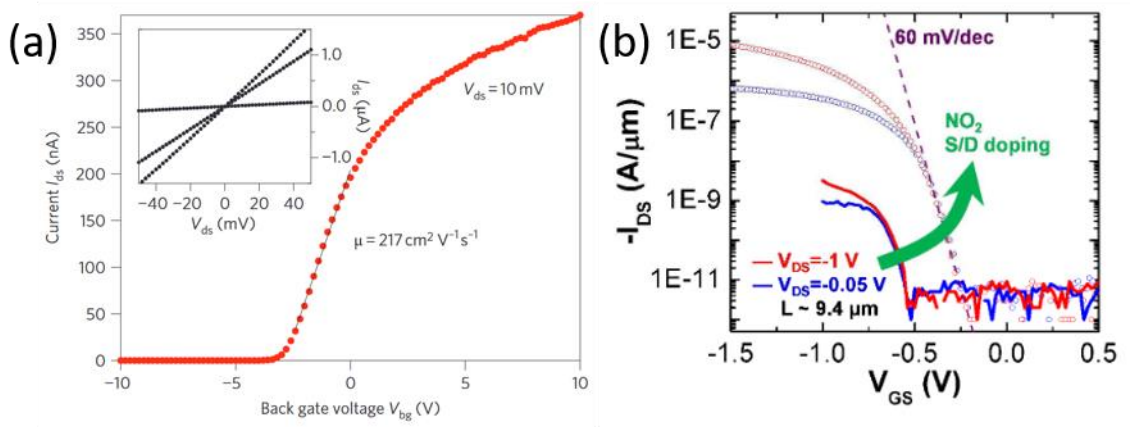


Figure 34: (a) Caractéristique de transfert du premier transistor à effet de champ avec un canal de conduction fait à partir d'une monocouche de MoS_2[105]. (b) Caractéristique de transfert des premiers transistors à effet de champ en WSe_2. Après dopage au NO_2, les échantillons se voient fortement dopés p[114].

Contrairement au graphène, les contacts drain et source qui implique une interface métal – semi-conducteur donne lieu à l'apparition d'une barrière Schottky. La recherche de la réduction de cette barrière Schottky est primordiale dans le développement des transistors à base de TDMC, puisqu'elle est un rempart à franchir pour dépasser les performances de ces transistors. Plusieurs méthodes ont été étudiées pour parvenir à réduire la hauteur de cette barrière, notamment celle de Gupta et al.[156] qui, en utilisant des contacts en $Ni_{80}Fe_{20}$(Py), arrivent à atteindre une valeur moyenne de 28.8 meV à $V_g = 0V$. Les valeurs précédemment atteintes sont présentées dans le tableau Figure 35.a.

(a)

Metal contact	MoS_2 nature	SBH (meV)
$Ni_{80}Fe_{20}$ (Py)	Monolayer, directly grown CVD	device #A1 = 34.5 device #B1 = 26.0 device #B2 = 24.6 device #C1 = 30.1 (flat band = 21.8) **Average = 28.8**
$Ni_{80}Fe_{20}$ (Py)	Monolayer, transferred CVD	80.2
Co	Monolayer, Exfoliated	60.6
Co	Monolayer, Exfoliated	~38
Ti	Monolayer, Exfoliated	230
Cr	Monolayer, Exfoliated	130
Au	Monolayer, Exfoliated	320
Pd	Monolayer, Exfoliated	300

(b)

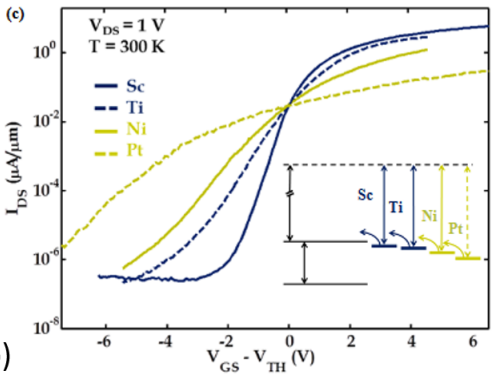


Figure 35 : (a) Comparaison de la hauteur de la barrière Schottky pour des contacts fait à partir de différents métaux, pour un transistor de MoS_2[156]. (b) Caractéristiques de transfert de transistors en MoS_2 fabriqués avec des contacts de différents métaux. L'insert représente un schéma d'alignements de bandes issu des données expérimentales[157].

Même s'il est évident que le matériau utilisé pour les contacts joue un rôle fondamental sur la hauteur de la barrière Schottky, de par la différence de travaux de sortie, il semblerait également que la nature du MoS_2 ait également une influence, et que les feuillets synthétisés par CVD aient de meilleures performances sur ce point. Un autre matériau prometteur pour contacter le MoS_2 est le scandium[157]. La Figure 35.b présente la caractéristique de transfert d'un FET en MoS_2 en comparant plusieurs métaux d'électrodes de contact. Les transistors utilisant des métaux possédant le plus petit travail de sortie, présentent la meilleure mobilité électronique. Une autre approche visant à réduire la hauteur de la barrière Schottky a été effectué par Bhattacharjee et al. en traitant les feuillets au sulfure NH_4S pendant 5 minutes à 50 °C[158], les contacts étant en nickel ou en palladium. La Figure 36.a montre la réduction de la hauteur de la barrière Schottky, avant et après le traitement au sulfure. Dans les deux cas, une réduction de la hauteur de la barrière de 30 à 40% est obtenue.

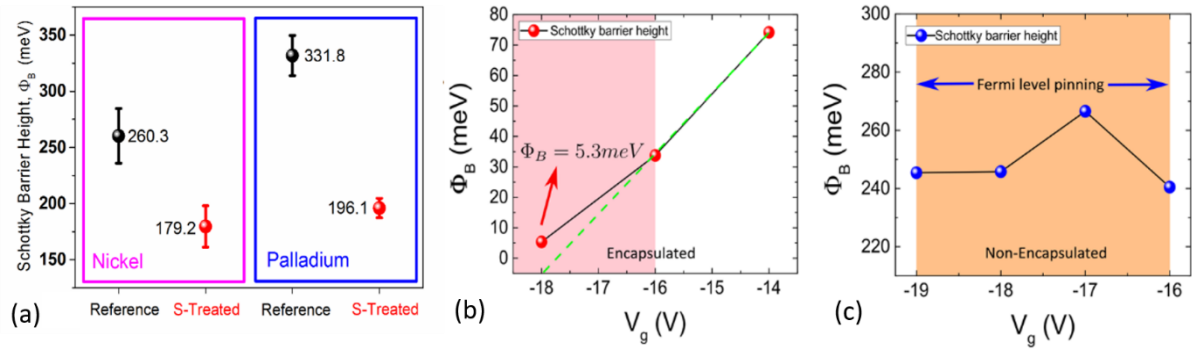


Figure 36: (a): Comparaison des hauteurs des barrières Schottky pour un transistor de MoS_2 avec des contacts en Nickel et en Palladium. Après le traitement au NH_4S, la hauteur de la barrière Schottky passe de 260,3 meV à 179,2 meV pour les contacts en Nickel et de 331,8 meV à 196,1 meV pour les contacts en Palladium[158]. *(b) et (c) : Hauteur de la barrière Schottky d'une monocouche de Wse_2 encapsulée et non encapsulée en fonction de la tension de grille appliquée.*

L'encapsulation des matériaux est également efficace pour réduire la hauteur de la barrière Schottky. Dans le cas du WSe_2, des hauteurs de barrière Schottky cinq fois inférieures ont été obtenues grâce à l'encapsulation (Figure 36 .b et .c).

Une solution élégante pour remédier à ces problèmes de résistance de contact est d'utiliser le graphène. Dans le cas des transistors de MoS_2 et de WSe_2, ces contacts ont montré une nette diminution de leur résistance[38,39,156].

1-5 Hétérostructures de van der Waals

Hétérostructures de van der Waals

Les hétérostructures de van der Waals (vdWh) peuvent être définies comme l'empilement des couches 2D de différents matériaux [159]. La cohésion du matériau nouvellement créé est assurée par des interactions de van der Waals inter-plans.

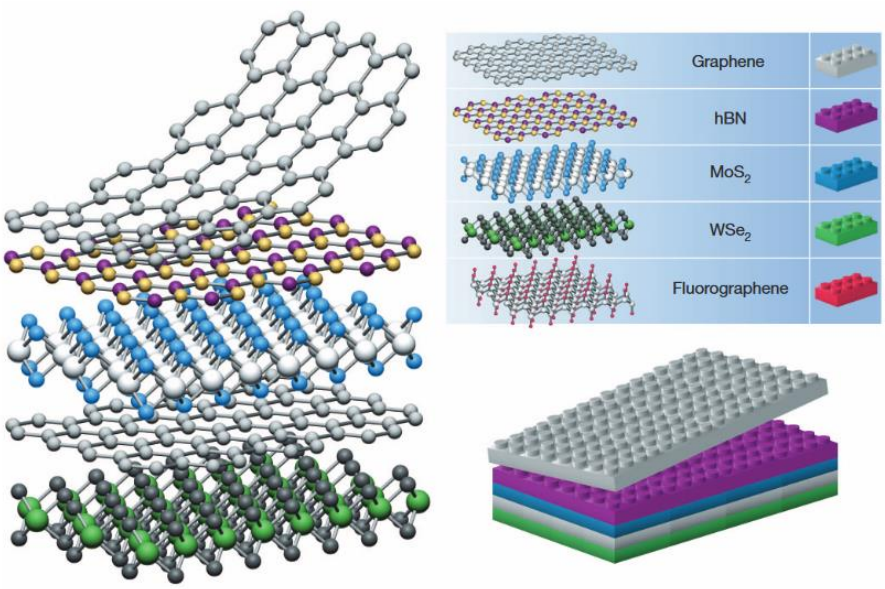


Figure 37: Schéma d'une hétérostructure de van der Waals, utilisant l'analogie avec les Lego [159].

Même si ce manuscrit est consacré à l'étude de MoS_2, WSe_2 et du graphène, il est bon de savoir qu'il existe une grande variété de matériaux 2D pouvant être exfoliés et utilisés pour former des hétérostructures de van der Waals (Figure 37). Comme cela a déjà été précisée, les premières hétérostructures ont été réalisées pour encapsuler les matériaux 2D conducteurs, dans du hBN, pour les protégés de leur environnement et ainsi optimiser les performances des composants. Depuis d'autres hétérostructures ont été étudiées.

Par exemple, la Figure 38.a représente schématiquement une jonction pn verticale faite d'une hétérostructure $WSe_2/MoSe_2$[160]. Dans ce système, il a été mis en évidence la création d'exciton inter-couches, c'est-à-dire un exciton dont l'électron appartient à la couche de $MoSe_2$ et le trou à la couche de WSe_2. La Figure 38.b est une image optique d'une hétérostructure $hBN/Gr_B/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/Gr_T/hBN$[161]. La Figure 38.c est une représentation schématique de cette hétérostructure et la Figure 38.d est une image TEM en coupe sur laquelle on distingue les différentes couches. Cette impressionnante structure a été fabriquée pour une utilisation comme diode cascade.

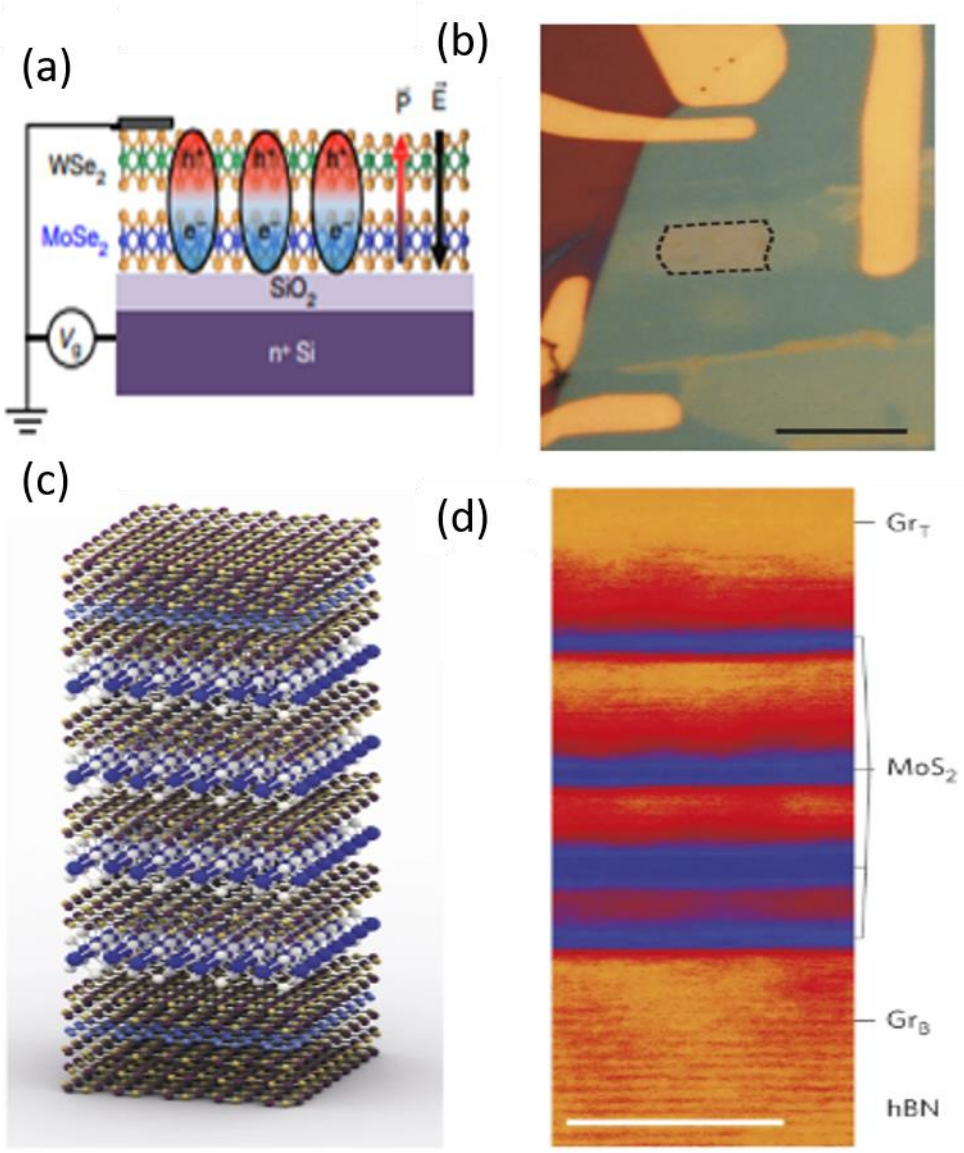


Figure 38 : (a) Schéma d'un composant à base d'une hétérostructure $MoSe_2/WSe_2$. (b) Hétérostrutcure $hBN/Gr_B/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/MoS_2/2hBN/Gr_T/hBN$. (b) image optique (c) Représentation schématique. (d) Image TEM en coupe.

Hétérostructures hybrides

Lorsque l'on combine des matériaux 2D avec des assemblages moléculaires (films organisés de molécules organiques), on parle d'hétérostructures hybrides.

Ces molécules peuvent modifier les propriétés intrinsèques des matériaux 2D sur lesquelles elles sont déposées[43]. Cette partie se concentrera sur les effets de dopage induit. En effet, ces effets de dopages peuvent avoir différentes origines, la plus commune étant induite par transfert de charges. Le transfert de charges, pour être efficace, nécessite un alignement des niveaux d'énergie entre le matériau et les molécules. Dans ce cas, un électron peut être transféré depuis la

molécule vers le matériau 2D (ou l'inverse), donnant lieu une modification de la densité de charges. Le transfert de charges est généralement un effet à courte portée. Un exemple de ce genre de mécanisme a été montré par Kiriya D. et al.[54] qui dopent des échantillons de MoS_2 avec des molécules de benzyles viologènes (BV). Ces molécules sont déposées en solution par physisorption (Figure 39.a). La Figure 39.b présente le diagramme d'énergie du MoS_2 et le potentiel redox des molécules. On y voit que les niveaux d'énergie du MoS_2 est inférieur aux états redox des BV, favorisant un transfert d'électron depuis les molécules vers le transistor, entrainant un dopage de type n. La Figure 39.c montre la courbe de transfert correspondante : la tension de seuil du dispositif non dopé est d'environ -25 V, puis se voit décalée vers des tensions négatives qui sortent de la gamme des tensions de grille applicables. Ce décalage de la tension de seuil vers les tensions négatives est la signature d'un dopage de type n.

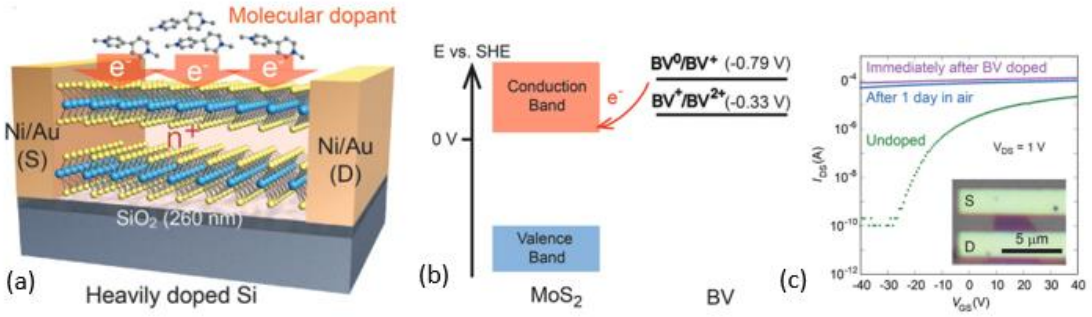


Figure 39 : (a) schéma de la physisorption des molécules organiques sur le MoS_2, conduisant à un transfert de charges. (b) niveau d'énergie du MoS_2 et états redox des BV. (c) courbes de transfert non dopée/dopée/après une journée à l'air d'un dispositif de MoS_2 à V_{ds} = 1 V [54].

Le transfert de charges peut également conduire à un dopage de type p. Matković et al. ont montré que ce type de dopage pouvait être induit, dans le graphène, avec des sexythiophènes 6P et des fullerenes C_{60}. Dans cette étude, des mesures électriques sont réalisées pendant la croissance des films moléculaires (Figure 40.a). Les courbes de transfert, obtenues avec et sans la couche de 6P, sont présentées sur la Figure 40.b. Le mécanisme à l'origine du décalage de la tension de Dirac est illustré schématiquement sur la Figure 40.c.

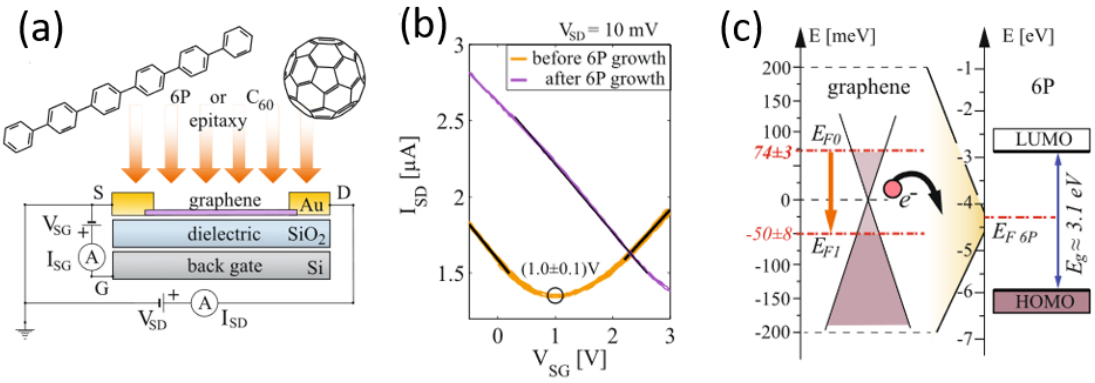


Figure 40: (a) schéma de la croissance des molécules sur un transistor de graphène. (b) Caractéristique de transfert du dispositif avant (courbe orange) puis après le dépôt des molécules 6P (courbe rose). (c) Schéma illustrant le transfert de charges entre le graphène et les molécules 6P[47].

Le transfert de charges peut également influer sur d'autres paramètres comme les résistances des contacts, le ratio ON/OFF ou encore la mobilité des porteurs de charge[162–164].

Il se peut également que le dopage soit dû à un effet de champs : la molécule polaire absorbée agit comme un dipôle local et peut doper le matériau en modifiant son travail de sortie. Certains de ces dispositifs ont d'ores et déjà été réalisés, comme en 2015 par Kang et al.[53], en utilisant des transistors de WSe_2 et en les combinant avec des octadecyltrichlorosilane (OTS) pour permettre un dopage de type p. En effet, les OTS ont des niveaux d'énergies très éloignés de ceux de WSe_2, rendant le transfert de charges impossible, mais le groupe CH_3 de ces molécules organiques induit un dipôle, rendant localement la région en contact dopé p. Le dipôle de la molécule influe sur les probabilités d'effet tunnel des porteurs de charges (dans ce cas, des trous) des OTS vers le canal des transistors (Figure 41.a et .b). Les auteurs soupçonnent les molécules de s'auto-assembler sur la surface de WSe_2, modifiant le travail de sortie du matériau. Dans cette étude, le dopage est mesuré par spectroscopie Raman et par des mesures de transport. Une caractéristique de transfert est présentée Figure 41.c : le décalage de la tension de seuil vers des tensions positives, une fois les molécules déposées, est la marque d'un dopage de type p.

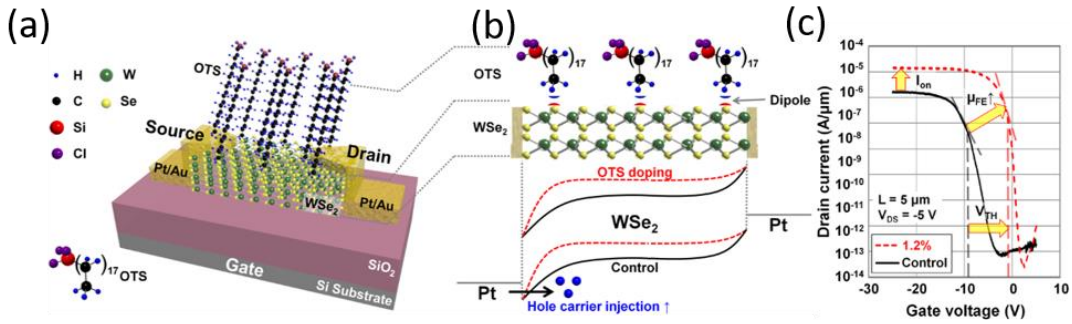


Figure 41 : (a) Schéma de l'auto-assemblage des OTS sur la surface de WSe_2. (b) Schéma représentant les dipôles des molécules organiques sur la surface du transistor et leur influence sur le travail de sortie. (c) Caractéristique de transfert du dispositif sans molécule (courbe noire) et avec molécules (courbe rouge). Le décalage de la tension de seuil vers des tensions positives est signe d'un dopage de type p.

Croissance moléculaire sur matériaux 2D

La croissance de structures moléculaires sur matériaux 2D prend place après un phénomène de nucléation, c'est-à-dire l'apparition de domaines, les nuclei, d'une phase différente à

l'intérieur ou à la frontière d'une phase homogène. La création d'une nouvelle phase entraine un gain de potentiel chimique, alors que la création d'une interface entraine un cout en énergie libre proportionnel à la surface[165]. Aujourd'hui, cette théorie appelée CNT pour *Classical Nucleation Theory* décrit le processus de nucléation comme le point de départ d'une transition de phase, accompagnée d'une énergie d'activation, d'un état métastable vers un état stable thermodynamiquement. Un exemple de nucléation hétérogène est représenté Figure 42.

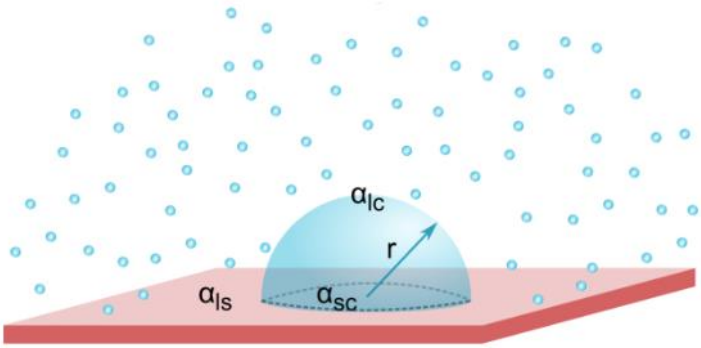


Figure 42: Nucléation hétérogène : formation d'un nuclei sphérique de rayon r. α représente l'énergie libre d'interface : cristal liquide (lc) ; substrat liquide (ls) et substrat cristal (sc).

La création d'un cluster de nucléation est un phénomène aléatoire, qui induire un phénomène de cristallisation si des conditions cinétiques ou thermodynamiques y sont favorables. A cause de la compétition entre les contributions énergétiques entre le nuclei et la surface, l'énergie libre augmente jusqu'à une barrière, et certains des clusters formeront des cristaux stables (les autres désorbent ou se dissolvent), comme montré Figure 43[166]. Cependant, un autre chemin plus complexe est possible. En effet, la cristallisation peut se passer en plusieurs étapes. Dans ce cas, il n'y a plus qu'une seule mais plusieurs barrières énergétiques

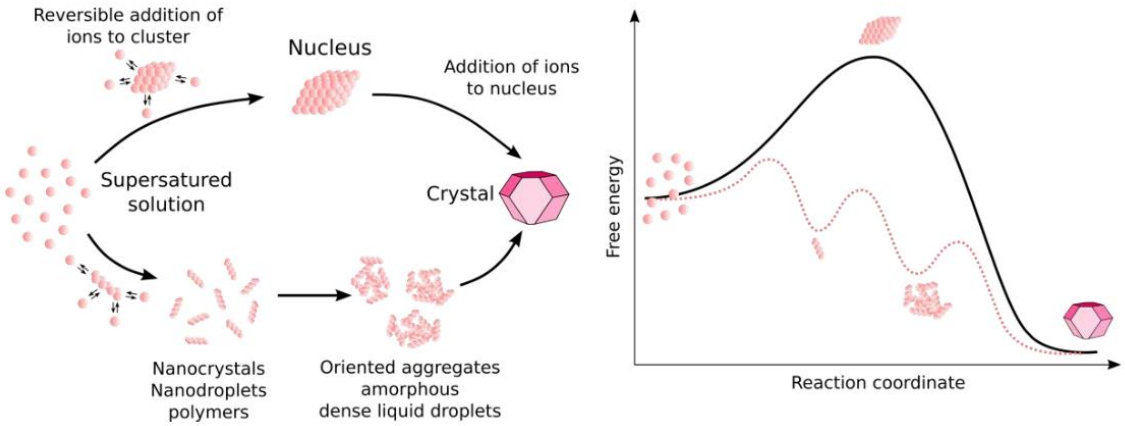


Figure 43: Chemins de nucléations classiques et en plusieurs étapes[166]. Le chemin de nucléation classique consiste en une seule étape, la création d'un noyau qui croît jusqu'à la formation d'un cristal. Le chemin en plusieurs étapes comprend plusieurs minimas énergétiques qui correspondent chacun à des agrégats de structures et de tailles différentes.

Les minimas d'énergie entre chaque barrière correspondraient à la formation d'agrégats de structures et de tailles différentes. Ces agrégats peuvent croître jusqu'à s'agréger entre eux et former un cristal.

Ces nuclei peuvent se former par adsorption, un phénomène qui définit l'adhésion d'atomes ou de molécules sur une surface. La nature de la liaison entre la surface et l'adsorbat défini le type d'adsorption : van der Waals pour de la physisorption ou covalente pour de la chimisorption. Les matériaux bidimensionnels qui disposent d'un grand rapport surface/volume sont des plateformes idéales pour étudier ces phénomènes d'adsorption, de nucléation et de croissance cristalline.

1-6 – Présentation des Quinones Zwitterioniques

Cette partie est consacrée à la présentation des molécules qui vont être utilisées dans ce travail. Elles sont issues de la famille des quinones zwitterioniques, dont une des propriétés remarquables est qu'elles possèdent intrinsèquement un dipôle permanent fort. En effet, bien que neutre dans leur ensemble, les charges positives et négatives sont localisées sur différentes parties de la molécule. La charge positive est délocalisée entre les atomes d'azote sur 4 liaisons tandis que la charge négative est délocalisée entre les atomes d'oxygène. Cette partie du manuscrit présente un rapide aperçu des propriétés de ces molécules et précise l'intérêt de leur utilisation pour notre étude. Les molécules étudiées sont donc des quinones zwitterioniques dont la composition, basée sur un cœur quinoide, varie par la nature des groupes substituants (a) C_4, (b) $PhNMe_2$ (c) Ph (d) PhOMe (Figure 44).

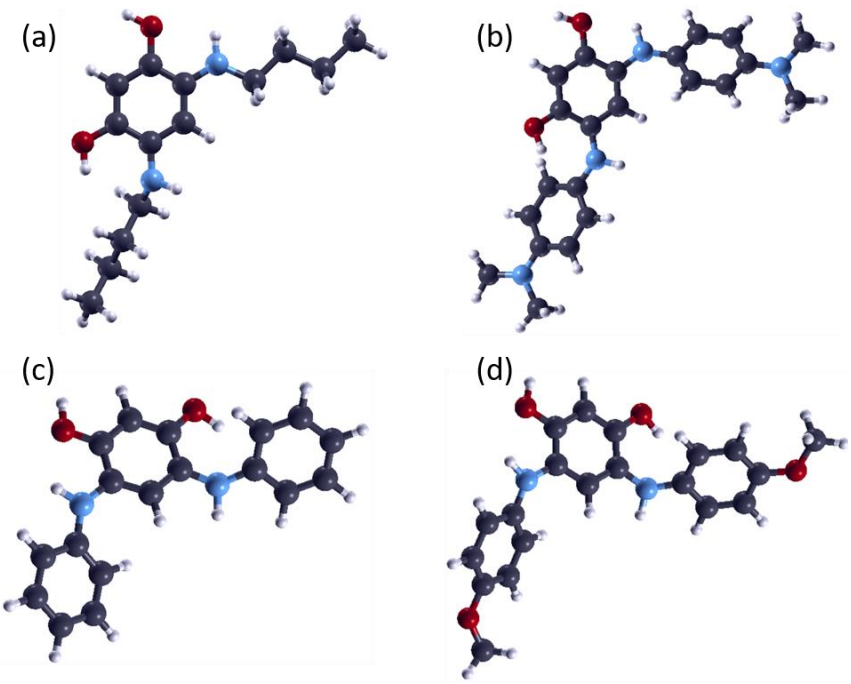


Figure 44: Structure des quinones zwitterioniques étudiés (a) QZ-C_4, (b) QZPh-NMe_2, (c) QZ-Ph et (d) QZ-PhOMe[58].

Les quinones zwitterioniques (QZ) constitue un bloc élémentaire qui peut être largement modifié par le biais de l'ingénierie moléculaire dans le but de modifier leurs propriétés optiques, leur taille, leur interaction supramoléculaire, leurs propriétés électrostatiques ou leurs propriétés magnétiques lorsque les QZ sont couplées à des atomes métalliques pour former des complexes organométalliques[57,58,60,167].

Intérêt des molécules dans le cadre de cette étude

Les quatre molécules (a) C_4, (b) $PhNMe_2$ (c) Ph (d) PhOMe ont été sélectionnées pour leurs structures électronique et, précisément pour la position des niveaux HOMO/LUMO pour de potentielles interactions avec les matériaux 2D sélectionnés. La Figure 45 montre les mesures de ces niveaux effectués par Ruiz et al.[58] par voltampérométrie cyclique.

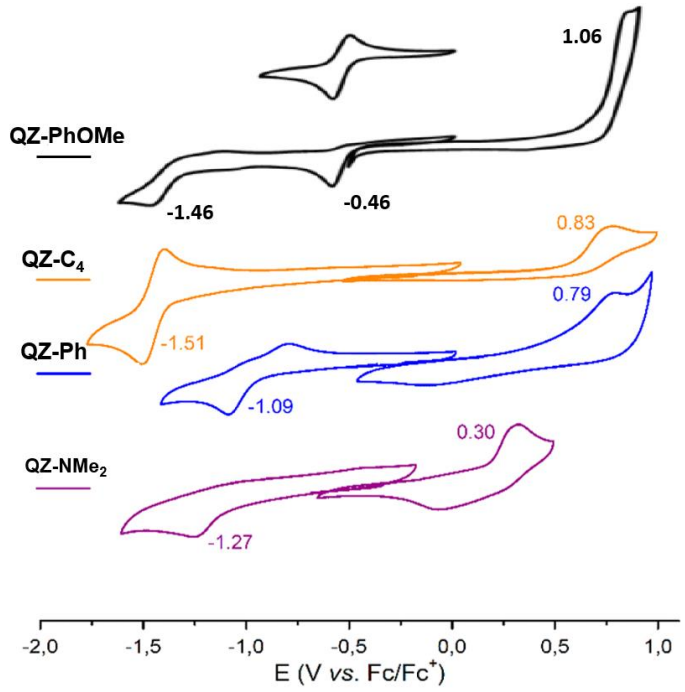


Figure 45: mesure de voltampérométrie cycliques des molécules QZ-PhOMe, QZ-C_4, QZ-Ph et QZ-NMe_2 dans une solution de DCM contenant 0.1M de [nBu_4NPF_6]. Extrait de[58].

Ces mesures, donnent des valeurs relatives à l'électrode de référence utilisée, ici une calibration de Fc/Fc^+. Il existe des équations pour généraliser ces résultats au potentiel d'ionisation, à savoir l'énergie nécessaire pour envoyer un électron situé sur une orbitale HOMO à l'infini, et à l'affinité électronique, à savoir l'énergie pour amener un électron dans une orbitale LUMO. Elles nous sont données par D'Andrade et al.[168] pour le potentiel d'ionisation et par Djurovich et al.[169] pour l'affinité électronique :

$$E_{HOMO} = -1{,}40 * E_{OX} - 4{,}60$$

$$E_{LUMO} = -1{,}19 * E_{RED} - 4{,}78$$

Où E_{OX} et E_{RED} sont respectivement les potentiels d'oxydation et de réduction, en eV, et les termes soustraits sont des correctifs liés au potentiel d'oxydation relatif lié à l'électrode utilisée. En appliquant ces formules aux résultats issues de la voltampérométrie cyclique pour les molécules étudiées, on a par exemple dans le cas de la molécule QZ-C_4 :

$$E_{LUMO} = -1{,}40 * (-1{,}51) - 4{,}60 = -2{,}46\ eV$$

$$E_{HOMO} = -1{,}19 * (0{,}83) - 4{,}78 = -5{,}76\ eV$$

Les résultats obtenus par cette méthode pour les autres molécules sont consignés dans le tableau 1.

Dans le cadre d'une collaboration, des calculs de DFT (pour *Density Functional Theory*) ont été réalisés pour déterminer les niveaux HOMO LUMO des QZ étudiées (Table 1). On constate de grandes différences entre les niveaux mesurés et les niveaux calculés. Il est cependant difficile de les comparer car les mesures en phase liquide dépendent fortement du solvant. Les systèmes simulés par DFT sont plus proches de ceux réalisés dans nos expériences dans lesquelles les molécules sont déposées sur surface depuis une phase gazeuse.

	Approximation expérimentale (eV)		DFT (eV)	
Molécule	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO
QZ-C_4	-2,46	-5,76	-0,9803	-4,2034
QZ-Ph	-3,07	-5,72	-1,4654	-4,3247
QZ-NMe_2	-2,82	-5,13	-1,2162	-3,6521
QZ-$PhOMe_2$	N/A	N/A	-1,4240	-4,0303

Table 1: Niveaux HOMO/LUMO des molécules QZ étudiées déterminés par la méthode expérimentale et par DFT.

L'adsorption des QZ a été étudiée, dans la littérature, sur différentes surfaces. En effet, de par leur fort dipôle intrinsèque (jusqu'à 10 D)[170], elles suscitent un intérêt pour la création de substrats avec des propriétés électrostatiques modulables[56,57,60,61,170–174]. Sur des surfaces métalliques, les QZ ont montré permis de réaliser des assemblages supra moléculaires, en adoptant des arrangements différents suivant les surfaces. La Figure 46 présente des images STM[56] (*microscopie à effet tunnel*) d'une molécule QZ non-substituée sur différentes surfaces métalliques, (a) de cuivre, (b) d'or et (c) d'argent.

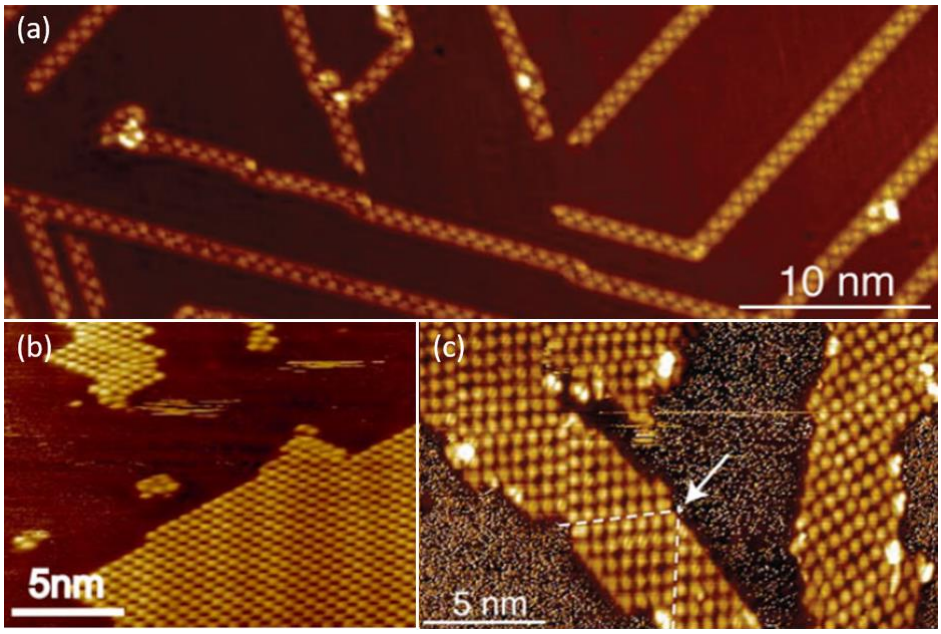


Figure 46: Images STM de molécules QZ déposées sur des surfaces de (a) cuivre (b) or (c) argent.

Le réseau formé dépend de l'orientation cristalline de la surface, de l'interaction intermoléculaires (dipôles, liaisons hydrogènes ou encore transfert de charges) et bien sûr de la symétrie et de la géométrie de la molécule[56,171,175]. Les surfaces ferroélectriques, disposant aussi d'un dipôle permanent, peuvent également modifier l'auto-assemblage des QZ[176]. Le type de liaisons que font les molécules avec les surfaces n'est pas encore entièrement compris.

Les quinones zwitterioniques ont depuis leur synthèse été utilisé à de nombreuses fins, particulièrement dans l'étude de transfert de protons, dû à leur dipôle permanant[61,62]. Placées entre une couche d'oxyde et le semi-conducteur d'un transistor à effet de champ organique, certaines de ces quinones zwitterioniques ont montré une amélioration de la mobilité des porteurs de charges. Cela est dû au fait que la couche de SiO_2, modifiée par les molécules, à une plus faible densité de pièges. Les Figure 47.a .b présentent les caractéristiques de transfert d'un transistor organique avec et sans couche de QZ-Ph. On observe un changement visible dans la transconductance, montrant une amélioration de la mobilité des porteurs de charges.

Les QZ-Ph ont également montré des propriétés d'auto-assemblage remarquables sur graphite HOPG (Figure 47.c, adaptée des travaux de T.Léoni et G.Nassar). De par leur dipôle permanant, le haut niveau d'ordre de cette structure pourrait permettre de contrôler de manière extrêmement locale et périodique le potentiel du substrat.

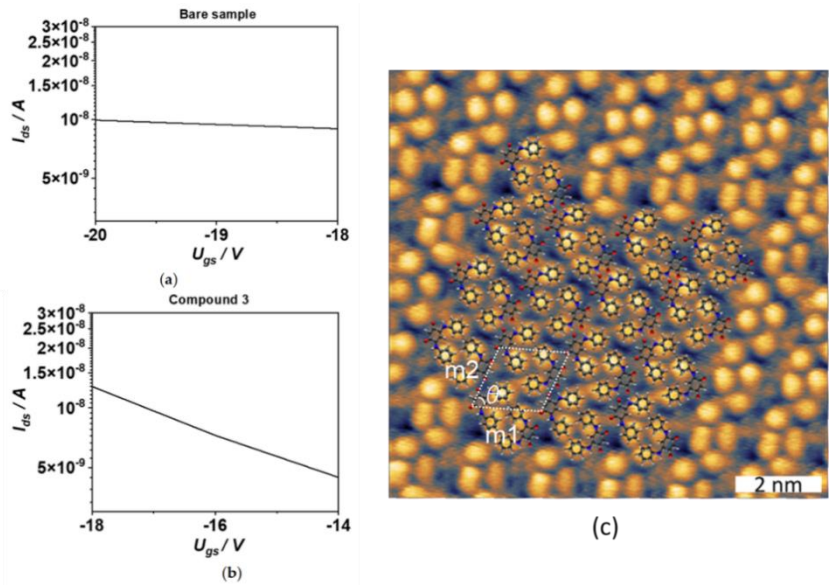


Figure 47: Caractéristique de transfert d'un transistor organique (a) sans (b) avec un traitement de l'oxyde par des molécules QZ. On observe une augmentation de la pente signe d'une meilleure mobilité des porteurs de charge[59]. (c) Image par microscopie à effet tunnel de QZ-Ph auto-assemblés sur une surface de HOPG. Adapté des travaux de T.Léoni et G.Nassar.

Enfin, ces molécules des bandes d'absorption de lumière dans le domaine visible et le proche UV, comme le montre la Figure 48. La position des bandes d'absorption dépend fortement de la nature des substituants.

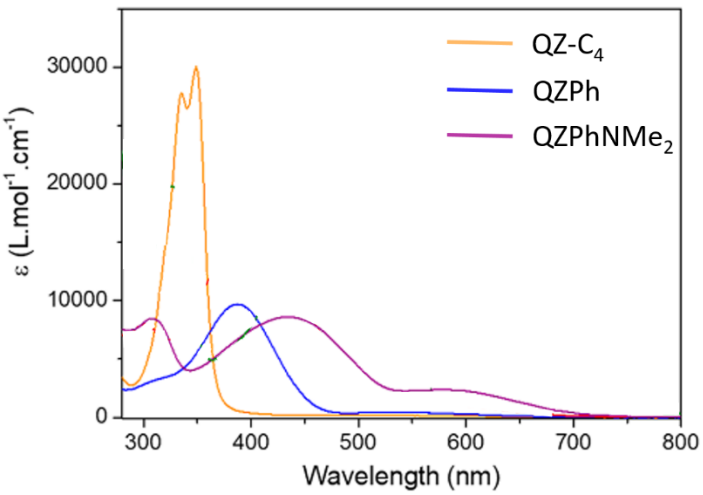


Figure 48 : Spectre d'absorption de trois des molécules QZ étudiées[58].

Spectre Raman des molécules QZ étudiées

Les spectres Raman bruts des molécules étudiées sont présentées Figure 49.a.

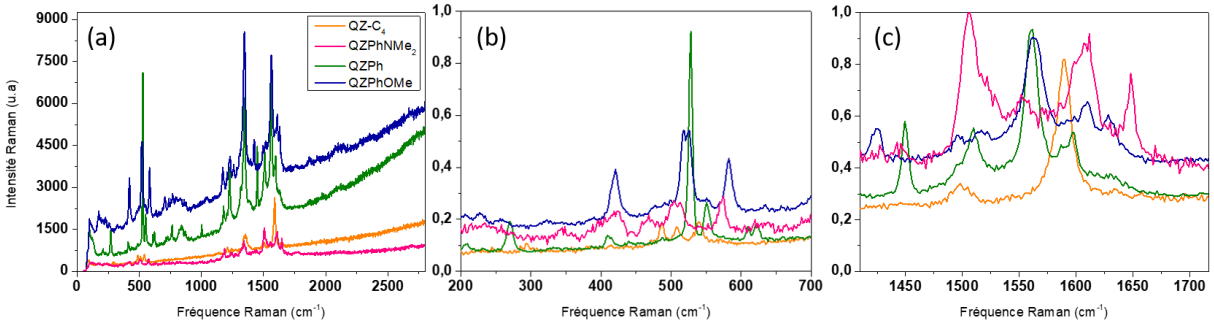


Figure 49: Spectres Raman des molécules QZ étudiées. (a) Spectres bruts (b)(c) Spectres normalisés en divisant par le maximum, autours des zones spectrales de MoS_2 et WSe_2 (b) et graphène (c).

Ces mesures ont été réalisées en vue de l'étude par spectroscopie Raman des hétérostructures QZ / matériaux 2D étudiées dans ce travail de thèse. On constate que les molécules présentent des modes Raman peu intenses dans les domaines des modes du MoS_2 et WSe_2 (Figure 49.b)

En revanche, ce n'est pas le cas pour le graphène. En effet, les modes Raman des molécules présentés Figure 49.c se situent dans la zone spectrale de la bande G du graphène.

On constate également que l'intensité des modes Raman et du fond de luminescence, observable à haute fréquence, dépendent fortement de la nature des substituants des QZ, ce qui traduit un phénomène de résonance.

CHAPITRE 2: Matériaux et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre sera présenté la méthode de préparation des transistors à base de matériaux bidimensionnels, depuis l'exfoliation des cristaux jusqu'au détail des différentes étapes de fabrication de ces derniers. Par la suite, les différentes méthodes expérimentales seront présentées, incluant le réacteur de dépôt des molécules, les dispositifs de mesures de transport, de spectroscopie Raman et de microscopie à force atomique. Enfin, les méthodes de traitement des données sont explicitées.

2-1 Matériaux

2-1-1- Préparation des feuillets

Exfoliation mécanique

Depuis sa découverte l'exfoliation mécanique des matériaux 2D a montré de grands avantages quant à la fabrication d'échantillons pour la recherche, due à son temps de préparation très court et la grande qualité cristalline des feuillets obtenus. Le procédé consiste à déposer délicatement un ruban adhésif sur le cristal massif que l'on retire ensuite pour en extraire quelques feuillets. Une photographie des différents cristaux est présentée Figure 50. Ensuite, l'échantillon est exfolié à plusieurs reprises entre deux morceaux de scotch jusqu'à obtenir de fines couches, qui sont par la suite transférées sur le substrat.

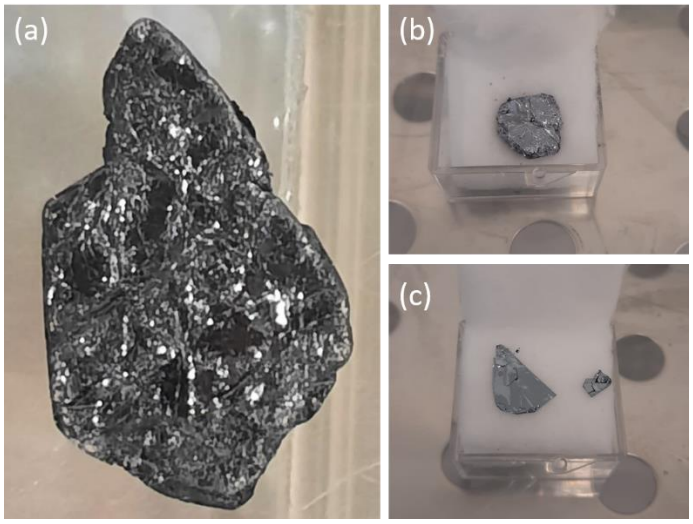


Figure 50: Photographie des cristaux utilisés pour les exfoliations (a) Graphite (b) MoS_2 et (c) WSe_2.

Pour exfolier du graphène, le scotch le plus approprié est le Nitto qui est généralement utilisé pour protéger les wafers. L'avantage de ce ruban adhésif bleu est qu'il laisse très peu de colle sur les feuillets exfoliés. Sur le scotch, les zones contenant les feuillets les plus fins peuvent être identifiés par leur aspect transparent et peu réfléchissant, contrairement aux feuillets plus épais qui réfléchissent la lumière. On utilise ce critère pour estimer si l'échantillon est assez exfolié. Pour le MoS_2 et le WSe_2, des films de PDMS (polydiméthylsiloxane) (gel pack DGL – 30x4) sont utilisés. Ce matériau est visco-élastique, ce qu'il le rend très adhésif quand il est décollé rapidement d'une surface. Il permet alors d'exfolier efficacement les matériaux 2D. Au contraire, il est très peu adhésif lorsqu'il est retiré lentement, ce qui permet de déposer facilement les feuillets exfoliés sur différents substrats. Il est utilisé car il permet d'obtenir des feuillets de plus grande dimension que le scotch Nitto. Cependant son utilisation laisse des résidus de PDMS sur les feuillets[177].

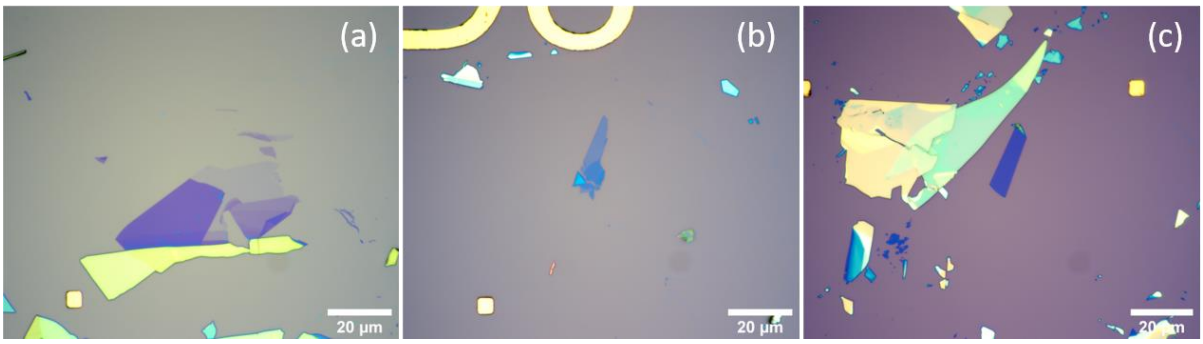


Figure 51: images optiques de (a) des feuillets de graphène exfoliés sur un substrat de silicium oxydé (300 nm de SiO_2). Il y a une monocouche ainsi qu'une bicouche et d'autres feuillets plus épais. (b) une monocouche de MoS_2 sur un substrat de silicium oxydé (300 nm de SiO_2). (c) Un feuillet de WSe_2 exfoliés sur un substrat de silicium oxydé (300 nm de SiO_2). Les Figure 51.a .b et .c montrent respectivement une monocouche de graphène, de MoS_2 et un feuillet de WSe_2 obtenus par exfoliation mécanique.

Identification des feuillets et détermination du nombre de couches

Dans ce travail, l'épaisseur des feuillets est déterminée par réflectivité spectrale et spectroscopie Raman. L'efficacité de ces méthodes optiques dépend fortement de l'épaisseur d'oxyde (SiO_2) des substrats.

Nous avons utilisé des oxydes de 90 nm d'épaisseur pour les études Raman car, cette épaisseur offre un contraste optique et une réponse Raman optimale dans une large gamme de longueur d'onde[178–180] (Figure 52.a). Pour les mesures de transport nous avons dû utiliser des oxydes plus épais pouvant résister à la microsoudure des échantillons. Nous avons donc utilisé des oxydes de

300 nm d'épaisseur qui offraient le meilleur compromis entre résistance mécanique et efficacité optique (Figure 52.b).

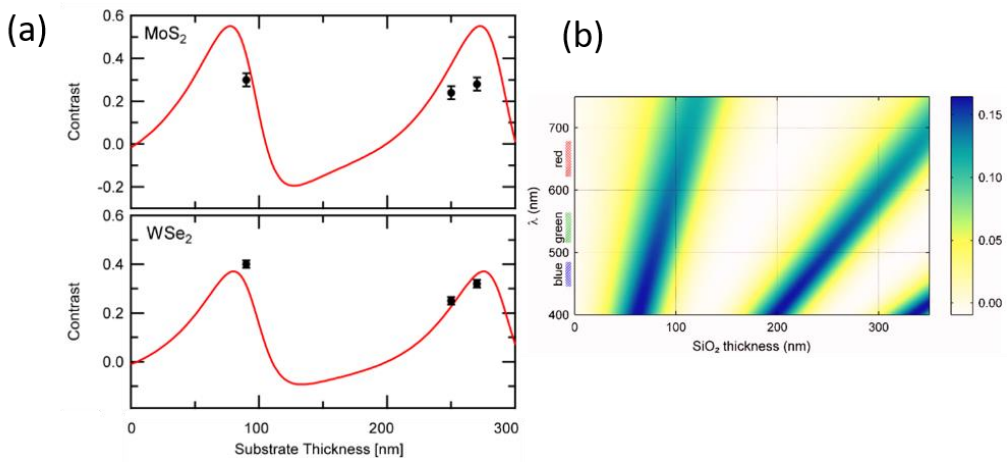


Figure 52: (a) Contraste optique en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. Les courbes rouges sont une simulation du contraste entre des feuillets MoS_2 et WSe_2 de différentes épaisseurs déposées sur un substrat de SiO_2. Les points noirs sont des données expérimentales[181]. (b) Contraste optique en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur du substrat du SiO_2[178].

Une première méthode que nous avons utilisée pour déterminer le nombre de couches consiste à utiliser le contraste optique en niveau de gris[182]. Les mesures sont réalisées à partir d'image en microscopie optique avec le logiciel ImageJ. Le contraste du niveau de gris C d'un feuillet et celui du substrat C_S peuvent être mesurés. La différence de contraste C_D peut être définie comme :

$$C_D = C - C_S$$

Ces valeurs peuvent être comparées avec des tables (annexes 1,2 et 3) de calibration déterminés par Zhang et al.[182] afin de déterminer le nombre de couches d'un échantillon.

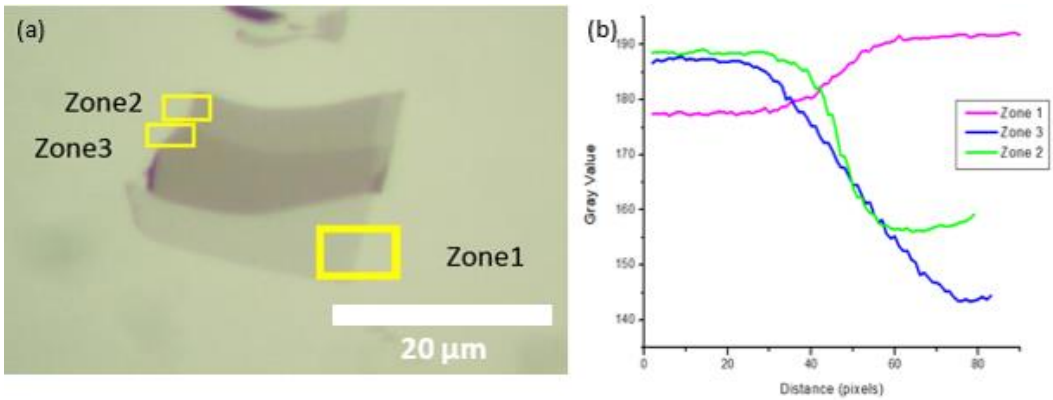


Figure 53 : (a) image optique (x100) d'un feuillet de graphène de différentes épaisseurs. Trois zones ont été placées à chacune des épaisseurs. (b) profil du contraste en fonction de la distance (en pixel) pour ces trois zones.

Un exemple de détermination d'épaisseur de graphène par cette méthode est illustré dans la Figure 53. L'image de microscopie optique présente un feuillet de graphène de différentes épaisseurs. A chacune de ces épaisseurs est associée une zone rectangulaire contenant une partie de la surface sur le feuillet et une partie sur la surface du substrat. On extrait ensuite de chaque zone un profil horizontal moyen duquel on obtient le contraste optique entre le feuillet et le substrat.

En comparant ces valeurs avec le tableau de l'annexe 1, on peut en déduire que la zone 1 est une mono ou une bicouche, la zone 2 une bi ou tri couche, tandis que la zone 3 est faite de 3 ou 4 couches. Cette méthode ne permettant pas d'atteindre la précision recherchée nous nous sommes tournés vers l'utilisation de la réflectivité spectrale

Cette méthode consiste à éclairer l'échantillon avec la lumière blanche d'un microscope optique, puis à analyser le spectre de la lumière réfléchie. Ce spectre est ajusté à un modèle physique permettant de déterminer le nombre de couches d'un échantillon. Les spectres de réflectivité de plusieurs feuillets de graphène de différentes épaisseurs est présenté Figure 54 Pour le MoS_2 et le WSe_2, les spectres sont présentés Figure 55.

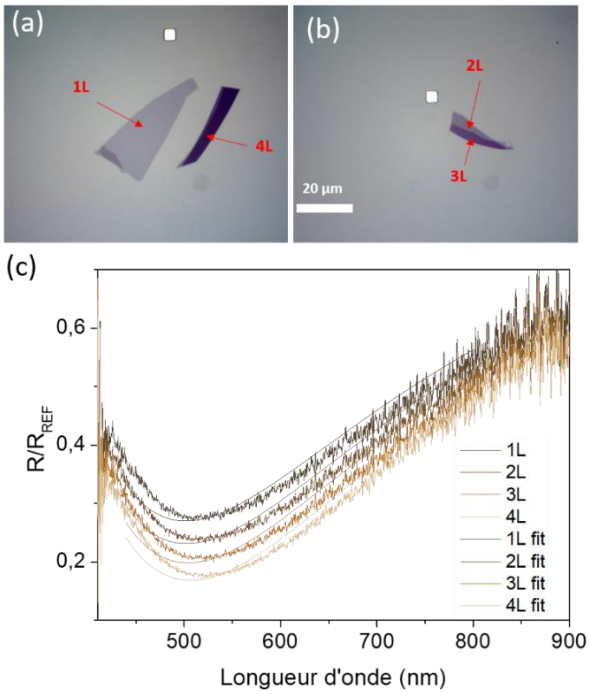


Figure 54:(a)(b) Images optiques de feuillets de graphène exfoliés de différentes épaisseurs (c) Spectre de réflectivité correspondant.

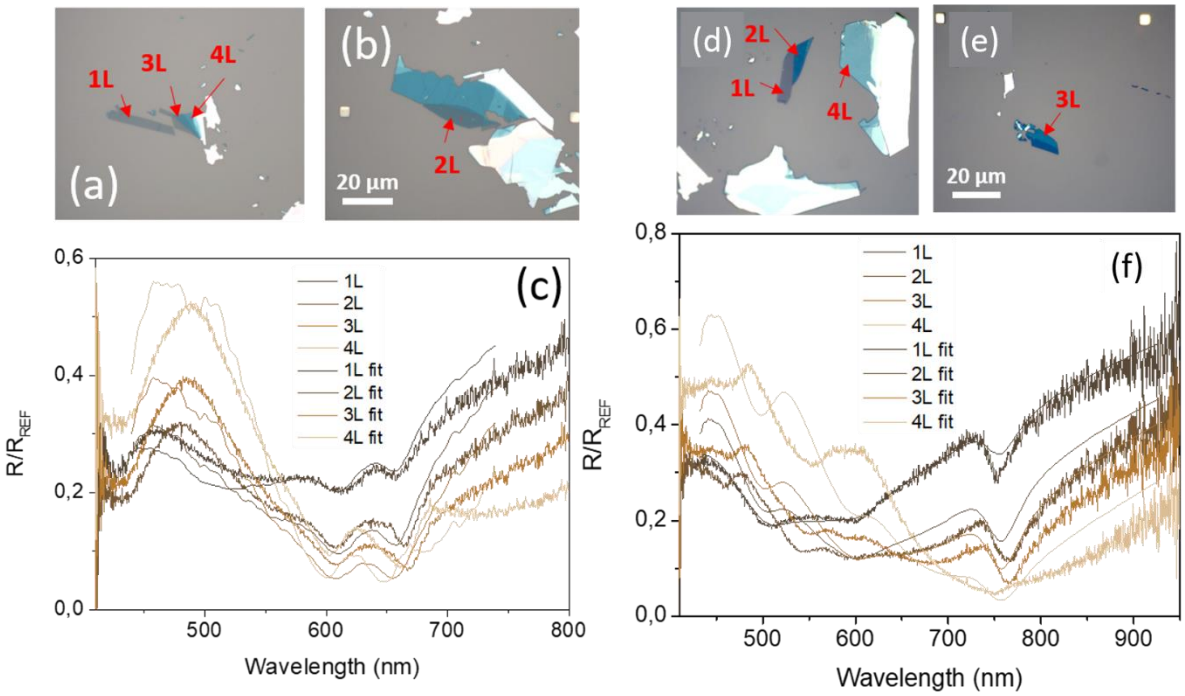


Figure 55 : (a)(b) Images optiques de feuillets de MoS_2 de différentes épaisseurs. (c) Spectres de réflectivité correspondants. (d)(e) Images optiques de feuillets de WSe_2 de différentes épaisseurs. (f) Spectres de réflectivité correspondants.

Finalement, au fur et à mesure de nombreuses observations, l'œil devient lui aussi un étonnant instrument de mesure qui permet de différencier les couches des matériaux observés.

2-1-1- Fabrication des transistors à effet de champ

La microfabrication des transistors à base de matériaux 2D est réalisée en quatre étapes principales.

D'abord, on réalise les repères en or qui vont permettre de repérer les feuillets et de s'aligner lors des étapes de lithographie UV et de lithographie électronique. Ces repères sont réalisés par lithographie optique, réalisée avec un masque chrome. Les motifs sont ensuite métallisés par évaporation métallique chrome (10 nm) /or (100 nm). Le chrome sert de couche d'accroche. Les feuillets sont exfoliés mécaniquement, depuis un cristal, et déposés sur le substrat. Ils sont ensuite mis en forme par un procédé de lithographie/gravure RIE (pour réactive ionic etchnig). Les agents de gravures utilisés sont des gaz de SF_6 et de O_2. Les électrodes, connectant électriquement les feuillets sont réalisés par lithographie électronique puis métallisés par évaporation métallique chrome (10 nm) /or (100 nm). La Figure 56 présente des images du

processus à différentes étapes. Toutes ces étapes sont détaillées avec précision dans les paragraphes suivants.

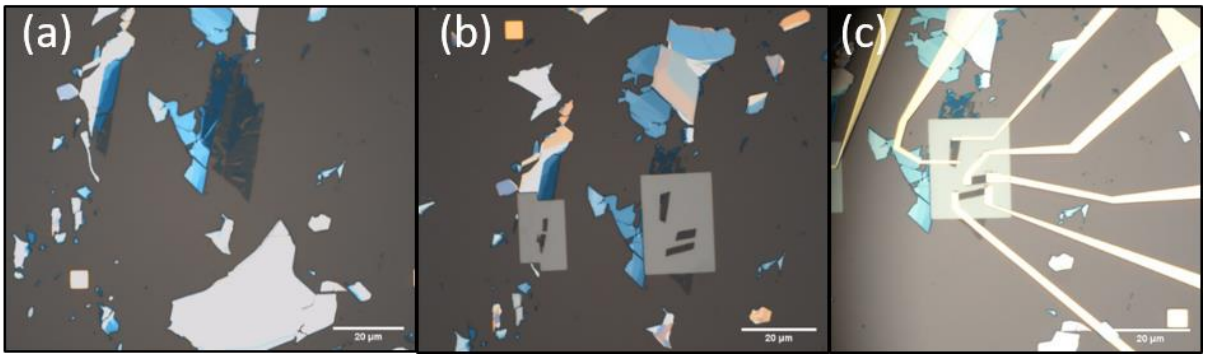


Figure 56 : (a) Image optique d'un feuillet de MoS_2 repéré sur un wafer d'oxyde 90 nm. (b) Gravure aux alentours de ce feuillet grâce à la RIE. (c) : Feuillet manufacturé en transistor par l'ajout de contacts métalliques.

Fabrication des repères

La fabrication des repères d'alignement a été réalisée par lithographie UV en utilisant une résine photo sensible, puis par évaporation métallique (chrome/or).

Deux types de wafers en silicium <100> de diamètre 100 mm ont été utilisés : les premiers dopés n au phosphore, ayant une résistivité de 0.007-0.013 Ω.cm, et recouverts d'une couche d'oxyde de 300 nm de SiO_2 (de Sit'tronix, France), et les deuxièmes dopés n à l'arsenic, ayant une résistivité <0.005 Ω.cm, recouvert d'une couche d'oxyde de 90 nm de SiO_2 (de Active Business Company GmbH, Allemagne). L'épaisseur des deux types de wafers est de 525 µm.

Les substrats sont d'abord traités aux ultrasons afin de les nettoyer, dans un bain d'acétone puis d'isopropanol (IPA), 10 minutes à chaque fois, puis rincés à l'eau désionisé et séché à l'azote. Ensuite, ils sont exposés à un plasma de radicaux d'oxygène (Nanoplas, France), durant 10 minutes à 150 °C, afin d'enlever toutes traces restantes de solvant ou d'autres impuretés. De plus, ce traitement augmente l'adhérence de la résine. Pour améliorer davantage cette adhésion, un promoteur d'adhésion, la résine AR 300-80 (de Allresist) est déposée par « spin-coating » sur le wafer, qui est ensuite recuit sur plaque chauffante à 180 °C pendant 2 minutes. Ensuite, la résine photosensible positive shilpley S1813 de MicroChem est déposée sur la surface par la même méthode, à une vitesse de rotation de 4000 rpm (rotation par minute) puis recuite à 115 °C pendant 3 minutes. La résine est par la suite exposée en utilisant un masque à lithographie UV de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm, dessiné spécifiquement, avec une dose d'exposition de 160 mJ/cm^2. Le wafer est ensuite développé dans une solution commerciale

MF319 de MicroChem, contenant du TMAH (pour tetra-methyl-ammonia-hydroxide), rincé à l'eau désionisée puis séché à l'azote.

Après l'étape de lithographie, les échantillons sont métallisés en déposant successivement une couche de chrome (10 nm) puis une couche d'or (80nm) grâce à un bâti d'évaporation par effet Joule (Auto 306 de Edwards) opérant sous vide secondaire (10-6 mbar). La dernière étape dite de « Lift of » consiste à placer l'échantillon dans un bain de « remover 1165 » de MicroChem (solution à base de NMP, pour N-méthyl-2-pyrrolidone). En solubilisant la résine, ce solvant permet de décoller le film métallique en contact avec la résine laissant sur l'échantillon les pistes métalliques lithographiées. La Figure 57 présente le résultat obtenu. Sur les wafers sont inscrits des repères numérotés qui vont permettre un repérage facilité des feuillets et l'alignement des étapes de lithographie suivantes.



Figure 57: Images de microscopie optique des patrons terminés (a) x5 (b) x20 et (c) x50

Les surfaces de travail présentes sur le patron sont organisées en carrés 5x5 mm^2 dans un repère numéroté afin de faciliter le repérage des feuillets. Au zoom x50, quatre carrés repères sont toujours présents dans l'image afin de faciliter l'alignement lors de l'étape de lithographie.

Gravure

Une fois que les feuillets sont exfoliés et repérés, l'étape de fabrication suivante consiste à mettre en forme le feuillet. On utilise pour cela un procédé de lithographie électronique et gravure physico chimique $O2/SF_6$.

Le masque réalisé pour définir la zone de gravure est fait à partir d'une image vectorisée d'une photographie originale prise au microscope optique. Avec le logiciel Cléwin 5, ce masque est ensuite aligné par rapport au masque utilisé précédemment pour les repères

Nous avons réalisé ces gravures en utilisant deux procédés. Le premier utilise une résine positive, du PMMA (4% dans de l'éthyle lactate), ou ARP 679.04 (de Allresist) qui est déposée par spin coating ($\omega = 2000$ rpm) puis recuite sur plaque chauffante à 170 °C pendant 10 minutes.

Les paramètres de la lithographie électroniques utilisés sont les suivants : la tension d'accélération est de 20 kV, la distance de travail est de 8 mm, l'ouverture du diaphragme est de 30 µm et la dose d'exposition est de 100 µC/cm². Après l'exposition, le développement est réalisé dans le même mélange de MIBK et de IPA que celui utilisé pour la fabrication des repères d'alignement. Le deuxième procédé utilise une résine négative, l'ARN 7520.18 (de Allresist) qui est étalée par spin coating (ω = 4000 rpm) et recuite à 95 °C pendant 5 minutes. On utilise les mêmes paramètres de lithographie que pour la résine positive. Le développement est réalisé dans une solution contenant du TMAH (tetramethylammonium hydroxide) AR 300-47 (de Allresist). La Figure 58 montre des images avant et après gravure par résine positive et négative.

Le procédé par résine positive nécessite un temps de lithographie bien plus important mais permet à la fois une meilleure résolution de gravure et une propreté accrue des feuillets.

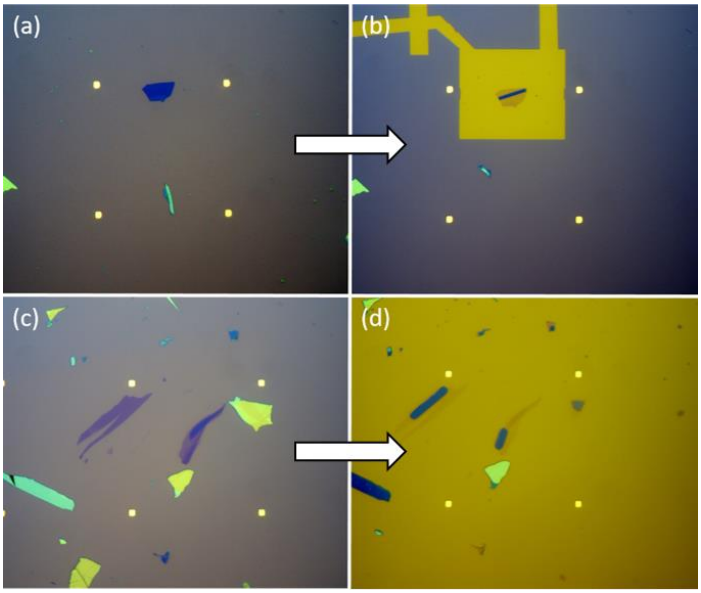


Figure 58: feuillets de graphène sur SiO_2 300nm: (a) avant gravure, (b) après gravure par résine positive (c) avant gravure, (d) après gravure par résine négative.

Après le développement, les échantillons sont rincés à l'eau désionisé et séché à l'azote. Ils sont ensuite gravés dont un bâti de RIE (MG200, Plassys). Le principe est schématisé sur la Figure 59 dans le cas d'une résine positive.

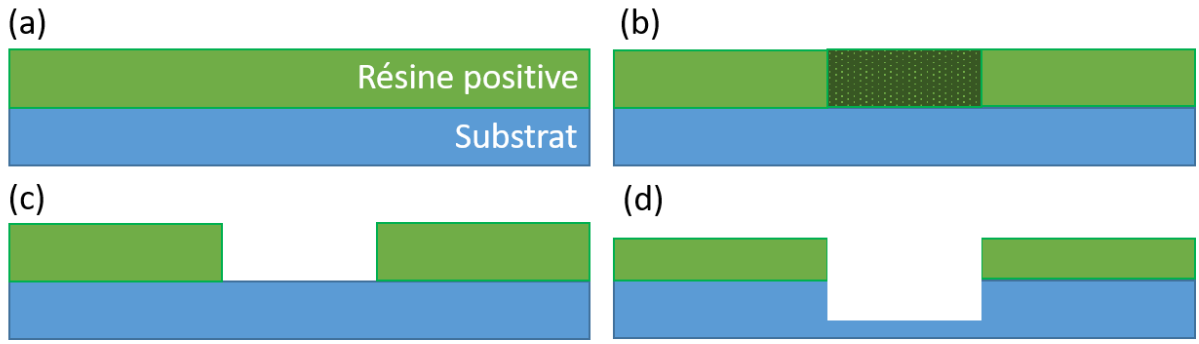


Figure 59: Schéma du principe de la gravure RIE dans le cas d'une résine positive. (a) L'échantillon avant insolation. (b) Les parties qui vont être gravées sont insolées, comme montré par la zone en pointillée. (c) Après le développement, la partie insolée est dissoute, est donc n'est plus protégée. (d) Après la gravure, une partie du SiO_2 et des potentiels feuillets s'y trouvant sont gravés, il ne reste plus qu'à enlever la résine restante à l'acétone.

Pour mettre en forme les feuillets de MoS_2 et de WSe_2 les paramètres de gravure sont : la pression de SF_6 est de 20 mbar (2 kPa), le flux est de 20 sccm, la puissance de la radiofréquence est de 50 W et la tension d'auto polarisation est de 220 V. Dans ces conditions, la vitesse de gravure pour ces deux matériaux est approximativement de 1 nm/s. Le temps de gravure est de 60 secondes pour la résine positive et de 30 secondes pour la résine négative. Pour finir, la résine est dissoute dans l'acétone pour la résine positive et dans le NMP pour la résine négative. Les feuillets mis en forme sont contrôlés par microscopie optique.

Fabrication des contacts

La dernière étape de la fabrication des transistors consiste à réaliser les électrodes de contact. Elles sont dessinées par lithographie électronique. Les électrodes de contact ont des largeurs de l'ordre de 2 µm à 5 µm. Elles sont reliées électriquement à des carrées de 300 µm d'arrête sur lesquels seront réalisés les microsoudures. Les insolations électroniques sont réalisées sur résine positive, du PMMA 4% déposée à 2000 rpm puis recuit à 170 °C durant 10 minutes. Pour les contacts, une lithographie électronique par processus bicouche est effectué. La méthode est présentée Figure 60. Elle consiste à étaler deux résines l'une sur l'autre, l'ARP 679 sur l'ARP 617.08, ayant des sensibilités aux insolations différentes. Cette méthode permet une lithographie plus précise grâce à un lift-off de meilleure qualité.

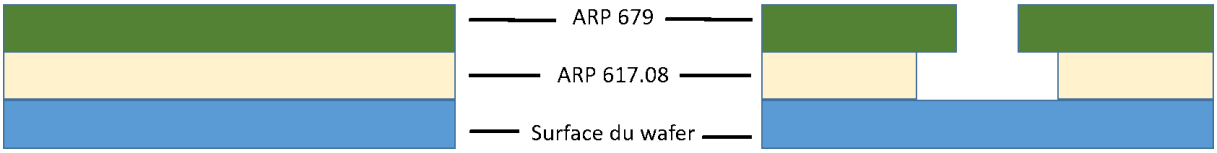


Figure 60 : Schéma du processus bicouche, avant (gauche) puis après (droite) le développement de la résine. Les zones insolées sont dissoutes. La résine ARP 617.08 étant plus sensibles aux électrons, plus de sa surface est insolée, laissant un plus grand volume dissous lors du développement.

Les plus gros motifs (carrés et pistes métalliques) sont insolés avec une ouverture de diaphragme de 60 µm afin de réduire le temps d'exposition. La dose d'exposition est également augmentée à 180 µC/cm². Ce surdosage augmente légèrement la surface d'exposition et évite les problèmes de raccord de champs. Le développement est réalisé dans une solution de MIBK et de IPA. Les échantillons sont par la suite rincés à l'eau désionisée et séchés à l'azote. Enfin, les échantillons sont métallisés (Cr 10 nm / Au 100 nm). Le lift off est réalisé dans l'acétone pendant 24 heures. L'utilisation d'ultrasons, qui peut endommager ou décoller les feuillets de la surface, est à éviter. Le résultat des étapes de processus est illustré Figure 61 pour un échantillon de graphène.

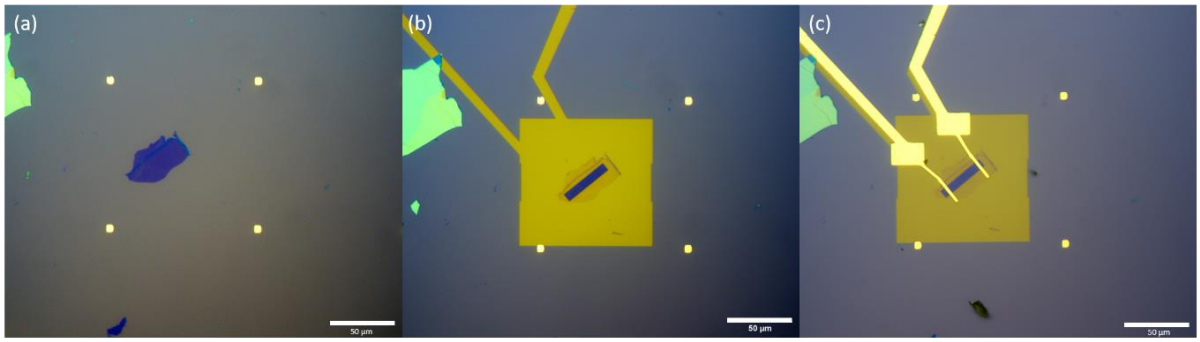


Figure 61: images optiques d'un échantillon de graphène à différentes étapes de la fabrication (x50): (a) : après l'exfoliation (b) : après la gravure (c) : après la pose des contacts. La barre d'échelle vaut 50 µm.

2-2 – Développements expérimentaux de mesures

2-2-1 – Assemblage hétérostructures de van der Waals

La méthode d'assemblage d'hétérostructures de matériaux bidimensionnels par transfert sec est une méthode de fabrication bottom-up largement utilisée dans la recherche. Elle consiste à aller prélever les feuillets un par un, s'empilant les sur les autres pour créer de nouvelles structures. La Figure 62.a montre une photographie du set-up utilisé pour la fabrication

d'hétérostructures par transfert sec. Le principe est illustré Figure 62.b : Le manipulateur est formé par une lame de microscope sur laquelle on colle un tampon de PDMS (épaisseur 1 mm) sur lequel est déposé par spin coating une couche de PPC (15% dans l'anisole, 1500 rpm, épaisseur 1µm). Le manipulateur est monté sur une platine pièzoélectrique 3 axes commandée par joystick. L'ensemble étant transparent, il est possible de voir les échantillons sur une platine pièzoélectrique 3 axes commandée par un joystick. Le porte échantillon est équipé d'un module Peltier permettant de contrôler qualitativement la température de l'échantillon. On chauffe dans un premier temps à 100 °C pour fluidifier le PPC et optimiser la surface de contact avec les feuillets. Par la suite, on refroidit afin que le PPC se fige et adhère au feuillet. Les feuillets suivants sont prélevés grâce aux interactions van der Waals inter feuillets. Une fois l'empilement de feuillet effectué, il est déposé en chauffant à 110 °C. Enfin, le tout est refroidi à 0 °C, permettant de délaminer le PPC et le PDMS. Le PPC déposé avec l'empilement est éliminé dans un bain d'acétone avant d'être rincé à l'IPA.

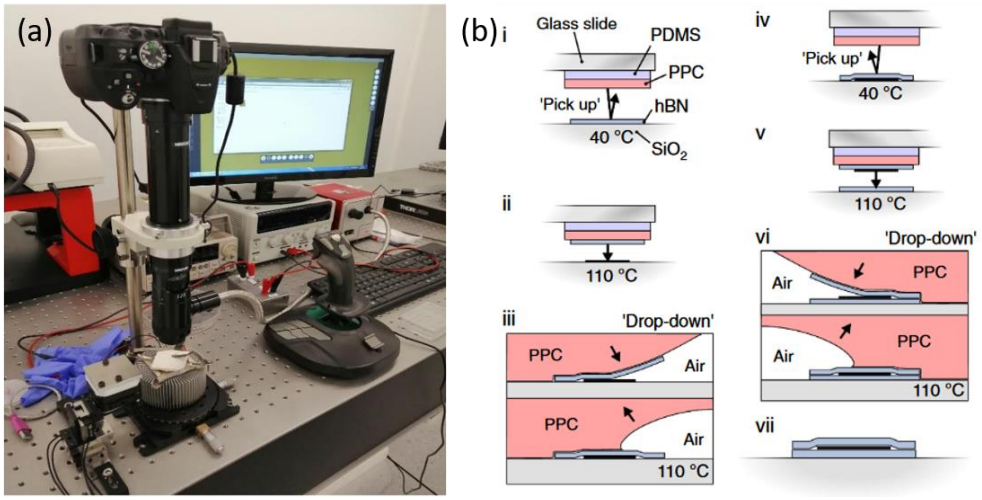


Figure 62: (a) Photographie du set-up. Il est composé d'un appareil photo qui permet de voir les images en temps réel, d'un micromanipulateur pour la lamelle de microscope, d'un porte échantillon monté sur un moteur xy. Tous deux sont contrôlés par le joystick. Une plaque pelletier disposée ou l'échantillon permet de contrôler la température de l'échantillon. (b) Schéma du processus d'assemblage des hétérostructures par transfert sec dans le cas de l'encapsulation d'un feuillet de graphène entre deux feuillets de hBN[183].

Dans ce travail nous avons utilisé cette technique pour réaliser des échantillons de graphène et de MoS_2 sur hBN ou encapsulé dans hBN. Un exemple est présenté Figure 63. Il s'agit d'un transistor de MoS_2/hBN déposé sur une grille en or dans le but d'utiliser le hBN en guise d'oxyde.

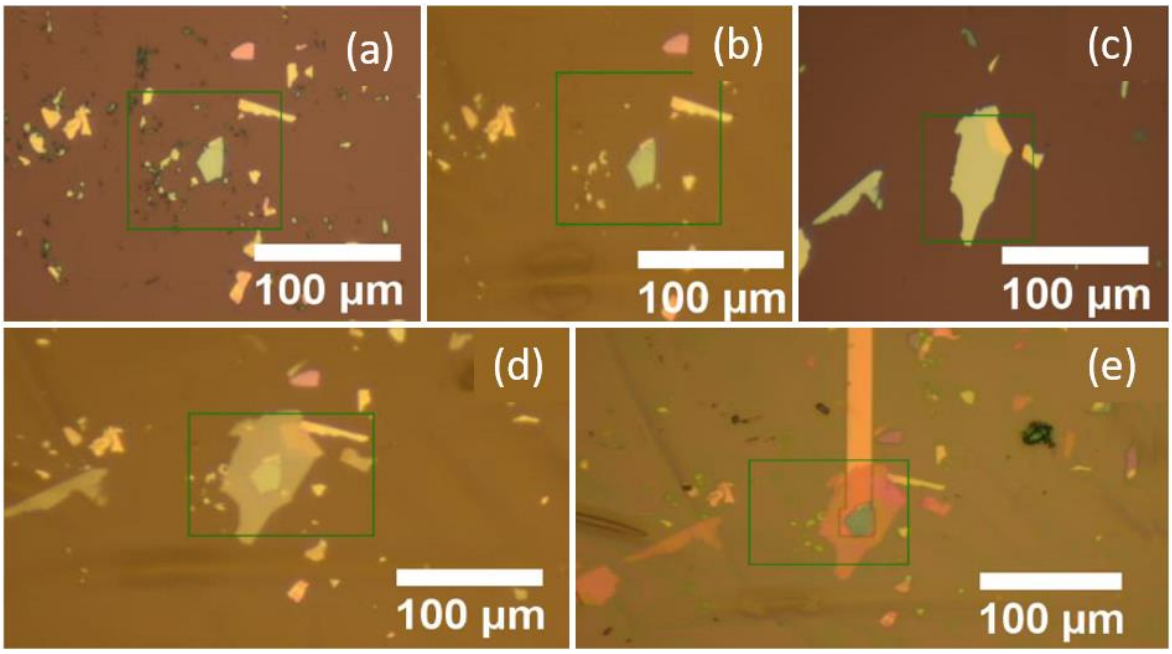


Figure 63: images des différentes étapes de la fabrication d'une hétérostructure de van der Waals par transfert sec. (a) Repérage du feuillet de MoS_2. (b) Ce même feuillet prélevé sur la couche de PPC. (c) Repérage d'un feuillet de hBN. (d) Alignement du feuillet prélevé de MoS_2 avec celui de hBN. (e) Alignement de l'hétérostructure sur une back gate en or pour préparer son dépôt.

Néanmoins, cette méthode n'est pas adaptée à la fabrication de structures en grande quantité. Elle est donc, pour le moment, limitée à des utilisations en laboratoire.

2-2-2 - Dispositifs de mesures in situ

Evaporateur et mesures de transport

Le dispositif expérimental que nous avons développé pour réaliser les dépôts moléculaires et les mesures de de transport et de spectroscopie Raman est schématisé Figure 64. Il est composé d'un tube en verre de 40 mm de diamètre (Neyco) qui est placé dans un four (Naberthem). Ce réacteur est équipé d'un système de pompage secondaire (Pfeiffer Hi Cube Eco 80) qui permet d'atteindre une pression, à l'intérieur du tube, dans la gamme des 10^{-6} mbar. Nous avons privilégié cette gamme de pression pour limiter les pollutions atmosphériques.

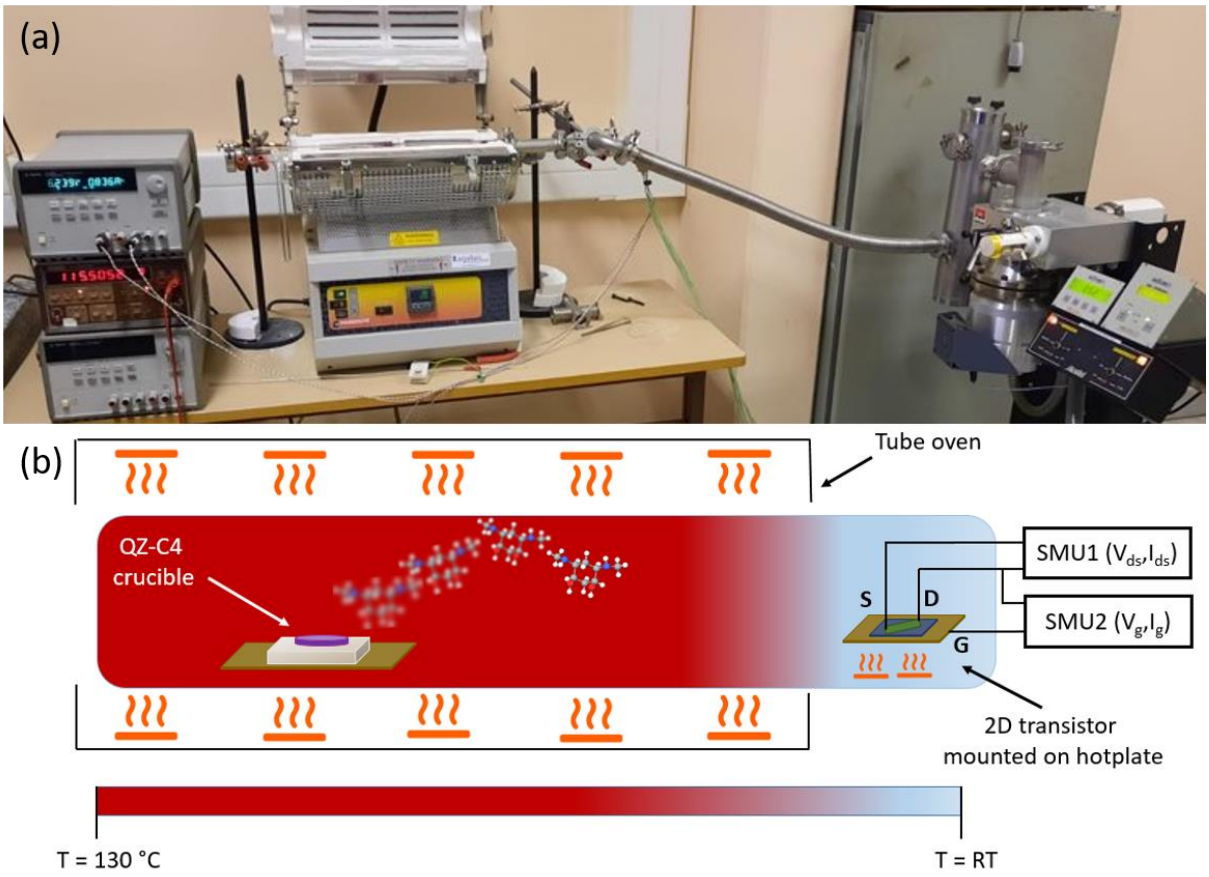


Figure 64: (a) Photographie du dispositif d'étude. (b) Schéma du dispositif d'étude. Le gradient de couleur indique des variations de température, le rouge correspond à 130 °C et le bleu indique la température ambiante. Le rectangle colorié avec le gradient représente le tube sous vide. Le creuset où sont placées les molécules se trouve à l'intérieur du four, et le porte échantillon où est placé le transistor se trouve à l'extérieur du four. Il est monté sur une plaque chauffante permettant de faire des recuits in-situ et il est connecté aux appareils de mesure par des passages étanches. Une fenêtre optique, soudée sur le tube au-dessus de l'échantillon, permet de réaliser les mesures de spectroscopie Raman.

Pour l'évaporation, les molécules déposées dans un creuset sont placées au milieu du four. Les échantillons sont positionnés dans la partie du tube à l'extérieur du four. Les profils de température dans cette région du réacteur ont été mesurés à l'aide sondes Pt100 placées, à l'intérieur du tube, à différentes distances de la sortie du four (Figure 65).

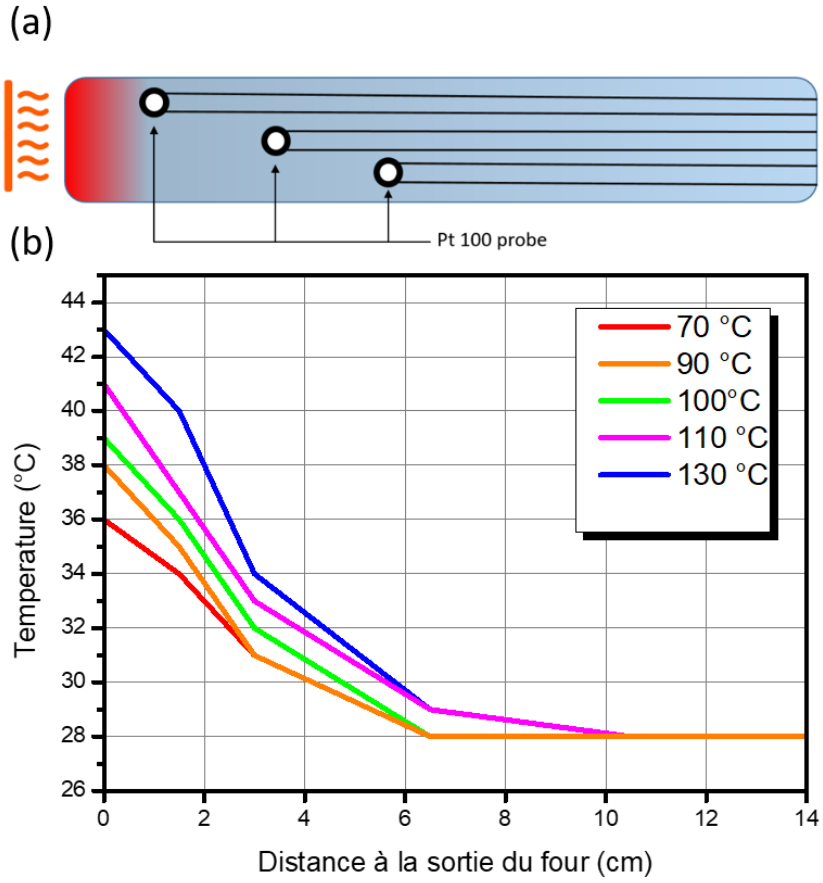


Figure 65: (a) Schéma du dispositif utilisé pour mesurer le gradient de température. Le fond rouge bleu représente une variation de température, le rouge indiquant une température plus élevée que le bleu. (b) Température (°C) en fonction de la distance à la sortie du four (cm), montrant que le gradient de température tend vers zéro.

Dans la partie du tube située hors du four, la température est uniforme quelque soit la température du four. Ce réacteur de croissance utilise la sublimation des molécules et permet de diriger le flux vers l'échantillon, où les molécules viennent se condenser.

Transport

L'échantillon est monté sur un porte échantillon chauffant, fabriqué sur mesure. Il a été usiné dans du Macor qui est une céramique isolante qui dégaze peu lorsqu'elle est chauffée sous vide. Le porte échantillon est équipé de connectiques électriques permettant de relier les échantillons, micro soudés sur des supports DIL 24, aux instruments de source de mesures (SMU Keithley 2602, Agilent B1500A, Keysight 2912A). La double entrée des SMU utilisées permet de faire des mesures de $I_{ds}(V_{ds})$ et $I_{ds}(V_g)$.

Cette partie est consacrée à une brève description d'un spectromètre Raman, comme montré Figure 66.

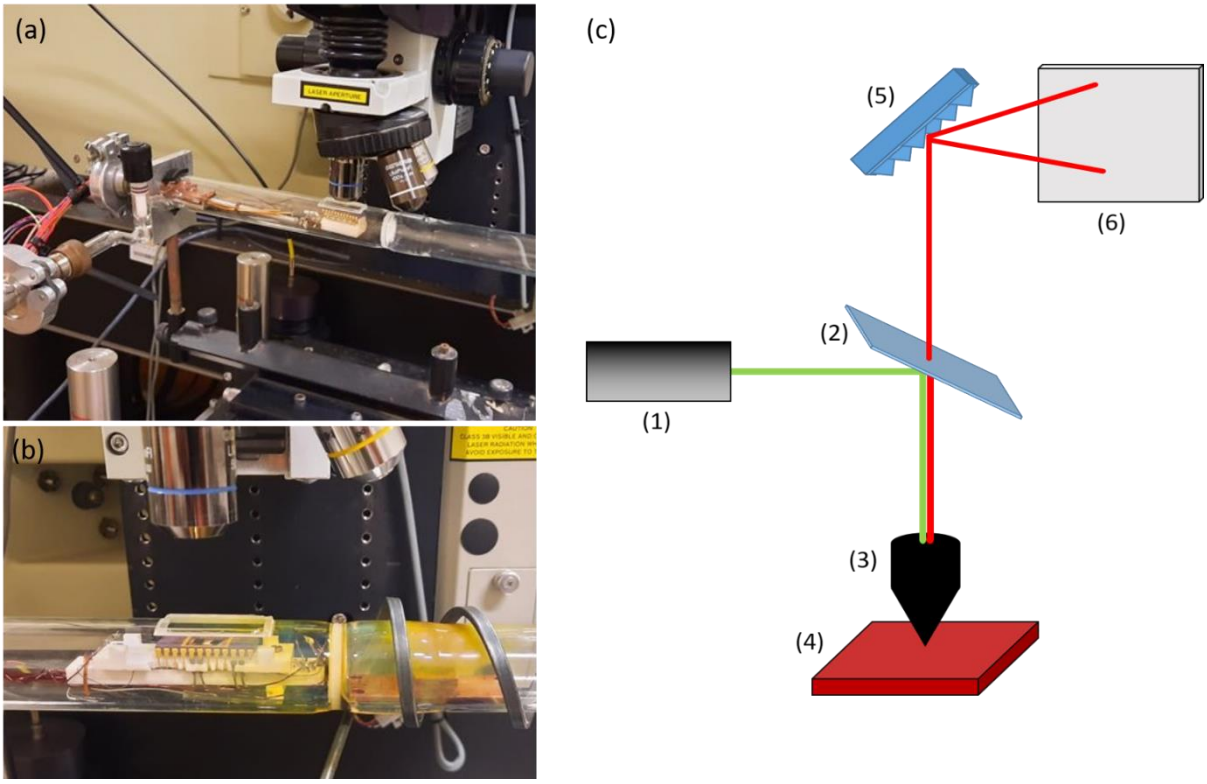


Figure 66: (a) (b) Photographie du setup Raman utilisé dans cette étude. (c) Schéma simplifié d'un spectromètre Raman. (1) laser monochromatique incident, (2) miroir semi-réfléchissant, (3) objectif de microscope optique, (4) échantillon étudié, (5) réseau de diffraction, (6) détecteur.

La lumière d'un laser (1) traverse un miroir semi-réfléchissant (2) passe par un objectif de microscope (3) et irradie l'échantillon (4). Dans le processus Raman, la lumière interagit avec l'échantillon en diffusant de manière inélastique. La lumière diffusée est alors analysée par diffraction au niveau du réseau (5) avant d'être intégrée dans un photodétecteur (6).

Les mesures Raman ont été effectuées avec un spectroscope ihR 320 de Jobin Yvon équipé d'une caméra silicium refroidit, sous objectif de microscope x50 à travers une fenêtre optique d'épaisseur 1 mm. La longueur d'onde du laser pour toutes les mesures est 532 nm et la puissance 1 mW (mesurée sous objectif). Le spectromètre est calibré sur le mode du Si [111], à 520.7 cm^{-1}.

Le tube du réacteur de croissance est équipé d'une fenêtre optique d'épaisseur 1 mm qui permet d'effectuer les mesures de spectroscopie Raman *in situ*.

Protocole expérimental

La première étape consiste à préparer les échantillons par un recuit d'une heure à 110 °C sous vide secondaire (10^{-6} mbar). Ce recuit permet d'améliorer les propriétés électriques des transistors. Le principal effet est induit par la désorption des molécules O_2/H_2O qui perturbent le fonctionnement des transistors. Les résistances de contact sont également améliorées d'un ordre de grandeur environ. Ce recuit permet également d'éliminer des résidus à la surface des feuillets et ainsi de préparer la surface au dépôt des molécules. Cette température de 110°C est également une limite à ne pas dépasser pour éviter la désulfurisation du MoS_2 qui fait perdre le caractère semi-conducteur des transistors de MoS_2[184].

Nous avons suivi l'évolution des propriétés électriques au cours de cette étape de préparation en mesurant l'évolution du courant en temps réel et en mesurant des I(Vg), à température ambiante, avant et après process.

La Figure 67.a montre un exemple de mesure faite sur un transistor de MoS_2 durant un recuit. On observe une augmentation d'un demi ordre de grandeur du courant drain source. Les Figure 67.b et .c montrent respectivement la caractéristique de transfert du même transistor avant (courbe grise) puis après un recuit (courbe noire) et le spectre Raman d'un feuillet de MoS_2 avant (rouge) et après recuit (noir). La pente plus élevée de cette dernière est due à une hausse de la mobilité des porteurs de charges dans le dispositif. En effet, les molécules de O_2 et de H_2O présentent sur la surface avant le recuit agissent comme des pièges à charge et modifient les performances des transistors. Cette température de recuit a été gardée fixe pour les échantillons de WSe_2 et de graphène pour assurer des conditions expérimentales identiques. Une fois l'échantillon recuit, il est noté comme *pristine*.

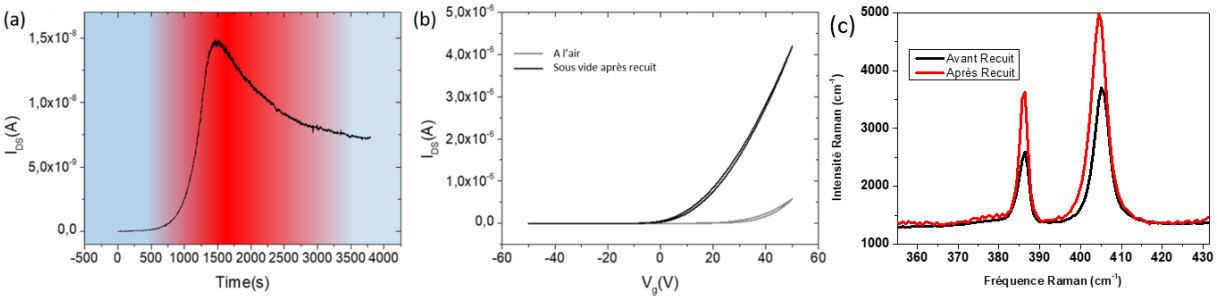


Figure 67: (a) Evolution du courant drain source durant le recuit in situ, en appliquant une tension drain source V_{DS} = 1 V et une tension de grille V_G = 0V. La couleur en fond illustre la rampe de température (bleu = température ambiante à rouge = 110°C). (b) Caractéristiques de transfert avant (gris) et après (noir) le recuit in situ (V_{DS} = 1V) d'un échantillon de MoS_2. (c) Spectre Raman d'un échantillon de MoS_2 avant (noir) et après (rouge) recuit.

Pour la sublimation, les molécules QZ sont chauffées par le four jusqu'à leurs températures de sublimation (entre T_S = 130 °C pour les QZ-C_4 et T_S = 150 °C pour les

QZPhOMe et $QZPhNMe_2$). Les molécules sublimées diffusent jusqu'à la partie froide du tube où, elles se condensent sur les parois du tube et sur les échantillons. Durant tout ce processus, des mesures $I(V_G)$ sont effectuées en boucle. Après environ une heure, toutes les molécules sont sublimées, le four éteint et le dispositif refroidit à température ambiante. La troisième étape est un second recuit à 110 °C pendant une heure qui nous avons suivi par I(t) et mesures $I(V_g)$ à température ambiante avant et après process.

Les suivis temporels en spectroscopie Raman que nous avions prévus n'ont pas pu être réalisés à cause des dérives induites par les changements de température.

Il y a donc 3 étapes dans l'expérimentation correspond à trois états de l'échantillon et qui seront notés par la suite *pristine*, lorsque l'échantillon est préparé par recuit sous vide, *dépôt* lorsque les molécules sublimées ont été intégralement déposées sur la surface de l'échantillon, et enfin *recuit* lorsque après le dépôt un recuit a été effectué.

2-2-3 – Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique, ou AFM pour atomic force microscope, est une technique de microscopie de sonde locale de très haute résolution. Ce manuscrit se contentera de présenter un simple aperçu de cette technique complexe. Pour cette étude, des mesures AFM *ex situ* ont été effectuées afin d'étudier la morphologie des échantillons sur un AFM Bruker, présenté Figure 68.a. La Figure 68.b explique le fonctionnement général d'un AFM.

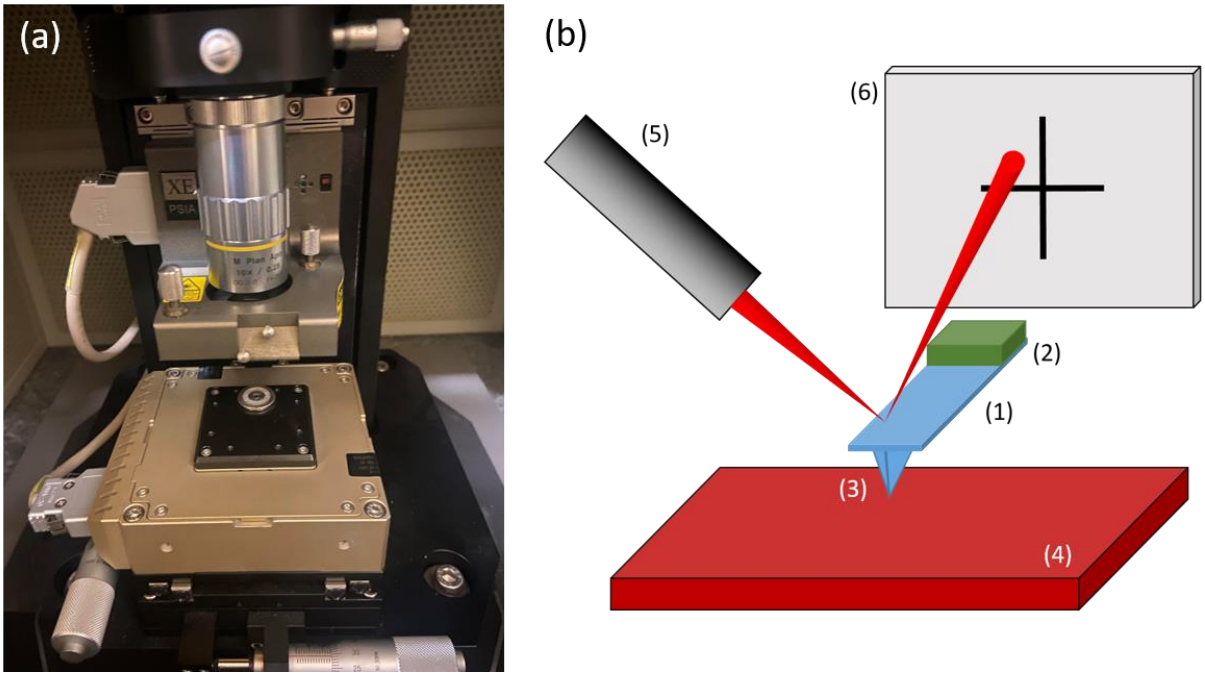


Figure 68: (a) Photographie de l'AFM utilisé pour cette étude. (b) Schéma des principaux constituants d'un microscope à force atomique. (1) le cantilever flexible, (2) le boitier

piézoélectrique permettant des mouvements précis du cantilever, (3) la pointe, (4) l'échantillon dont la surface est étudiée, (5) la diode laser, (6) un écran photo détecteur.

Il est composé d'un cantilever flexible (1), le plus souvent en silicone, relié à un moteur piézoélectrique (2), lui permettant de faire osciller le cantilever. Au bout de ce dernier se trouve une pointe (3), appelée apex, qui va servir à sonder la surface de l'échantillon étudié (4), lui-même placé sur une platine permettant son mouvement, et donc l'exploration de plusieurs endroits sur cette surface. Lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces entre ces dernières conduisent à une flexion du cantilever. Un laser (5) pointé sur le cantilever est réfléchi sur un photodétecteur (6), permet de mesurer la flexion du cantilever et de reconstituer une image de la topographie de la surface. Les forces exercées varient selon les conditions de la mesure, elles peuvent être par exemple d'origine électrostatique, van der Waals ou encore une interaction entre dipôles.

Suivant la mesure souhaitée, l'AFM peut être utilisé de plusieurs façons, appelées des « modes ». Dans cette étude, le mode tapping a été utilisé car plus adapté aux mesures voulues. Les images sont de dimensions 15x15 µm, 5x5 µm et 1x1 µm.

2-3 - Traitements des données

Les données présentées dans les deux prochains chapitres ont été traitées majoritairement avec Origin 8.6, et avec MatLab R2022a et Python 3.10.

Transport

Les mesures de transport effectuées sont des mesures de courant en fonction du temps I(t) et des mesures de caractéristiques de transfert $I(V_G)$. La durée d'une mesure $I(V_G)$ est d'une minute. Au début de la thèse, nous ne disposions que d'un Keithley capable de performer des caractéristiques de transfert en balayant la tension de grille de -40 à +40 V. C'est pourquoi certaines caractéristiques de transfert sont enregistrées sur une gamme de tension de grille de -40 à +40 V, Par la suite, nous avons pu étendre les mesures jusqu'à 100 V avec un Agilent.

L'analyse de ces données donne notamment accès à la densité et au type de porteurs, à la mobilité FET, et aux résistances de contact.

La mobilité FET peut s'écrire comme[185] :

$$\mu = \frac{L}{W * C_{ox} * V_{DS}} * \frac{dI_{DS}}{dV_g}$$

Où I_{DS} est le courant drain source, L et W sont respectivement la longueur et la largeur du canal de conduction du transistor, C_{OX} est la capacité diélectrique de l'oxyde par unité de surface (dépendant de la nature de l'oxyde utilisé et de son épaisseur), V_G est la tension de grille et V_{DS} la tension drain source. La transconductance est la pente du régime linéaire du transistor[186], représentée en tirés sur la figure X pour un échantillon de MoS_2 et de WSe_2.

La densité de porteurs de charge est elle définie comme :

$$n = \frac{C_{ox} * (V_{th} - V_G)}{e}$$

Avec n la concentration de porteurs de charges, V_{th} la tension de seuil extraite de la caractéristique de transfert par extrapolation linéaire[187], V_0 la tension de grille, C_{OX} la capacité diélectrique par unité de surface et e la charge élémentaire d'un électron.

La tension de seuil s'extrait en extrapolant à courant nul le régime linéaire de la courbe de transfert. Ces extrapolations sont représentées en tirés sur la Figure 69 pour une courbe de transfert d'un échantillon de MoS_2 et de WSe_2. Les transistors de MoS_2 étudiés sont pour la grande majorité de type n. Dans le cas du WSe_2, les transistors étudiés peuvent présenter des caractéristiques ambipolaires. La même méthode d'extraction des paramètres a été utilisée pour les deux types de porteurs de charges.

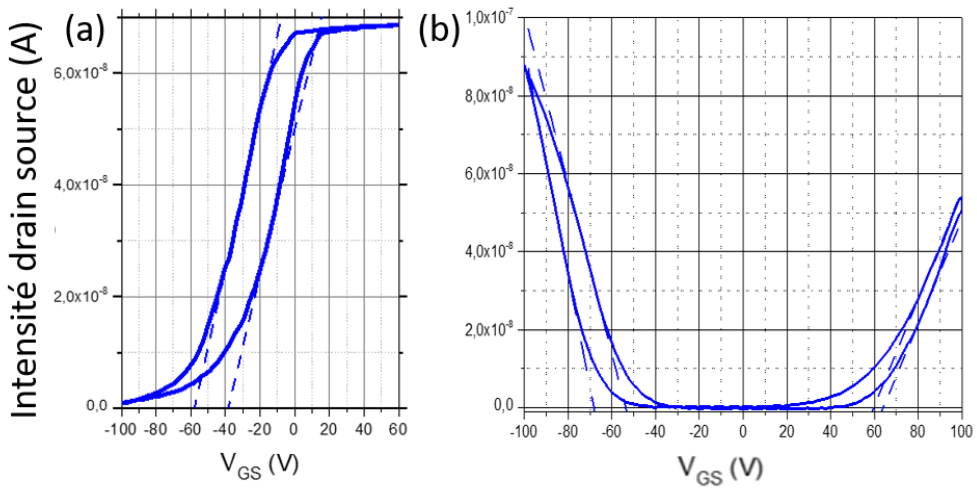


Figure 69: Caractéristique de transfert d'un transistor de (a) MoS_2 (b) WSe_2. Les droites en tirés sont les fits des régimes linéaires.

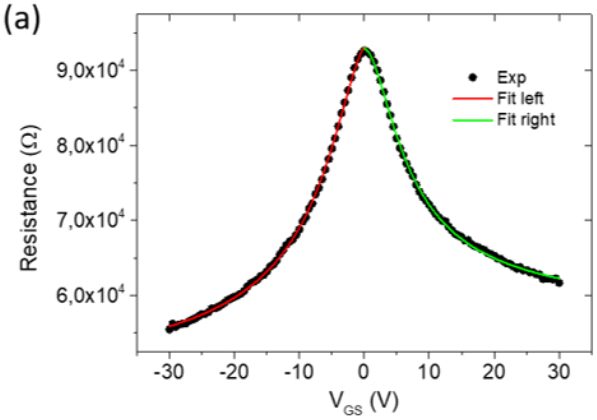
Pour les transistors de graphène, des fits sont effectués depuis l'équation[188] suivante :

$$R = R_C + \frac{1}{e\mu\sqrt{{n_0}^2 + (\frac{\epsilon\epsilon_0(V_{GS} - V_D)}{te})^2}}$$

Où R et R_C sont respectivement la résistance et la résistance de contact, en Ω, e la charge élémentaire, en C, μ la mobilité des porteurs de charges, en $cm^2/(V.s)$, n_0 le puddle, en cm^{-2}, t l'épaisseur de l'oxyde et V_{GS} et V_D respectivement les tensions grille source et de Dirac, en V.

Ce fit donne accès à de nombreux paramètres, notamment la tension de Dirac ou encore le puddle de l'échantillon. Un exemple de mesure de résistance avec le fit associé est présenté Figure 70.

(a)



(b)

Model	NewFunction1 (User)		
Equation	Rc+1/((e*mu)*(n0^2+(eps*eps 0*(Vg-Vd)/(e*t)) ^2)^(0,5))		
Reduced Chi-Sqr	51171,60883		
Adj. R-Square	0,99958		
		Value	Standard Error
G	mu	0,05259	0,0011
G	Rc	47367,65825	192,22733
G	n0	2,56339E15	3,24439E13
G	Vd	0,94964	0,12053

Model	NewFunction1 (User)		
Equation	Rc+1/((e*mu)*(n0^2+(eps*eps 0*(Vg-Vd)/(e*t)) ^2)^(0,5))		
Reduced Chi-Sqr	67734,89986		
Adj. R-Square	0,9992		
		Value	Standard Error
G	mu	0,08076	0,0019
G	Rc	56558,61122	166,66723
G	n0	2,12325E15	3,44589E13
G	Vd	-0,17977	0,1067

Figure 70: (a) Résistance en fonction de la tension grille - source (en noir), fit associé du transport type n (en rouge) et type p (vert) à partir de l'équation. (b) Tableau regroupant les paramètres extraits de ces fits.

Traitement des spectres Raman

Les pics d'intérêts des spectres Raman ont été fit avec des Lorentziennes (Figure 71). Pour les pics non symétriques ou présentant des composantes multiples, plusieurs Lorentziennes ont été utilisées pour l'ajustement.

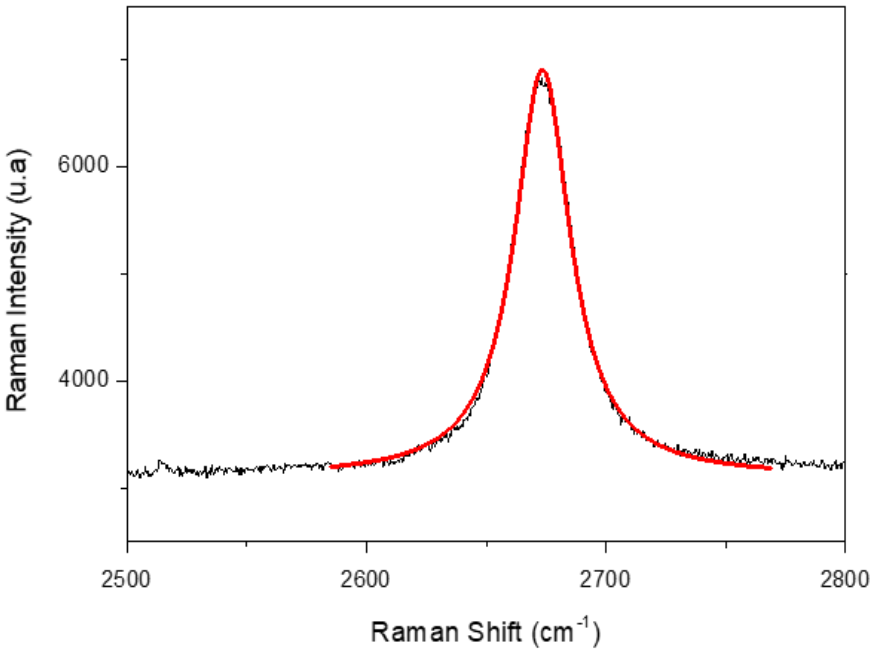


Figure 71: Exemple de spectre Raman (noir) et le fit associé (rouge) dans le cas de la bande 2D d'un échantillon de graphène.

Nous verrons dans la suite comment cette analyse nous permet de quantifier des paramètres physiques tels que la densité de porteurs ou le taux de contrainte.

Simulations numériques

Des simulations numériques ont été effectuées en collaboration en utilisant la méthode DFT (*Density Functional Theory*). Le code Quantum Expresso utilisant les fonctionnelles d'échange de corrélation PBEsol et GAUPBE ont été utilisées[190–192].

Pour étudier le transfert de charges entre les molécules et les différents substrats, ces derniers ont été modélisés en monocouche. Puis, ont été optimisés la structure atomique des molécules isolées ainsi que le paramètre de maille des substrats de MoS_2, WSe_2 et du graphène en utilisant le *PBEsol functional*. Pour obtenir l'alignement des bandes en fonction du niveau du vide, ont été utilisés un *2D cutoff* des monocouches ainsi que des corrections de Makov-Payne[193,194].

Chapitre 3: Suivi électrique *in situ* de transition de phase de cristaux organiques avec un transistor à base de MoS_2

Dans ce chapitre nous présentons l'étude que nous avons menée sur l'utilisation de transistors à base de MoS_2 pour sonder électriquement la croissance de films moléculaires et les transitions de phases de ces films induites par des recuits thermiques.

Dans cette étude nous utilisons des transistors de MoS_2 de différentes épaisseurs. Ces échantillons présentent des caractéristiques à l'état de l'art avec notamment des mobilités FET de l'ordre de 10 $cm^2/V.s$[195]. Deux exemples sont présentés sur la Figure 72.

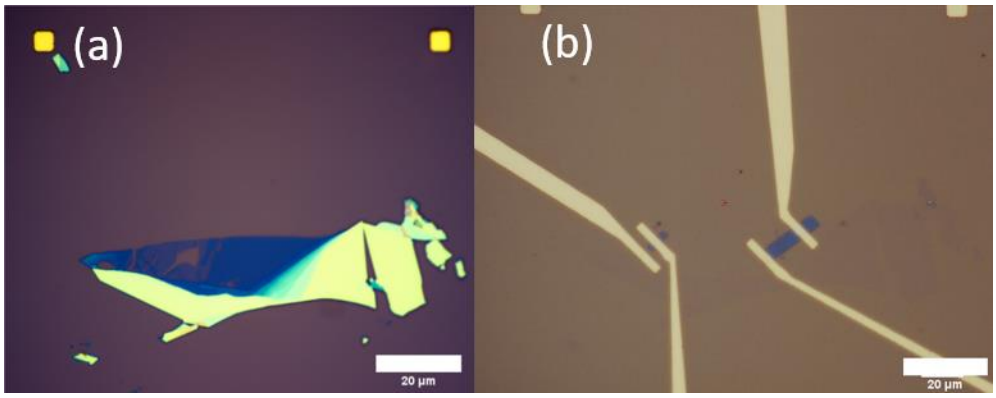


Figure 72: Image au microscope optique (x50) du feuillet de MoS_2 utilisé dans cette étude. (a) feuillet après exfoliation mécanique sur SiO_2 300 nm et (b) après manufacture.

L'échantillon est placé à 6 cm de la sortie du four et les molécules déposées à sa surface sont des QZ-C_4. Dans un premier temps, nous présentons les mesures électriques, à savoir l'évolution de l'intensité du courant du transistor dans le temps grâce à des mesures I(t) ainsi que des caractéristiques de transfert. Toujours grâce à des mesures de transport, l'influence de l'épaisseur des feuillets ainsi que des températures de recuit sont investiguées. Par la suite, nous étudions par mesures AFM les topographies de surface du film organique déposé aux différents instants de la croissance. Enfin, nous confrontons ces images de topographie avec nos mesures de transport pour corréler la morphologie de la couche organique avec les propriétés électroniques du transistor, le tout appuyé par nos résultats expérimentaux ainsi que par des modèles théoriques.

3-1 – Transport

3-1-1 - Evolution du courant pendant la croissance et le recuit des films organiques

Evolution du courant au cours du temps

L'évolution du ratio de courant échantillon hybride/pristine au cours du temps de deux échantillons d'épaisseur 2 et 5 couches sont présentés Figure 73.

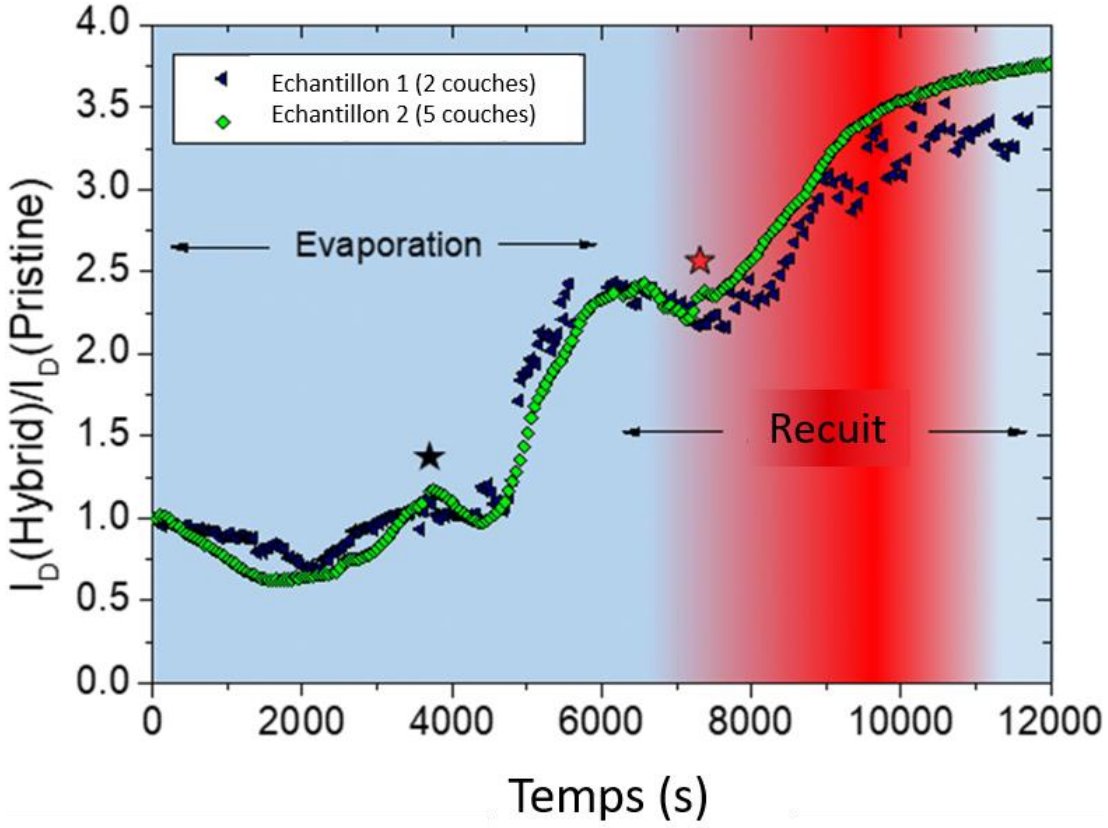


Figure 73: Evolution du ratio du courant drain-source I_D (hybride)/I_D (pristine) en fonction du temps pendant le dépôt des molécules QZ-C_4 et pendant le recuit post dépôt de l'échantillon 1 (triangles bleus) et de l'échantillon 2 (losanges verts). V_{DS} = 1 V, V_{GS} = 0 V, I_D (pristine) vaut 1 µA pour l'échantillon 1 et 0.2 µA pour l'échantillon 2. Les épaisseurs des feuillets sont d'une couche pour l'échantillon 1 et de 5 couches pour l'échantillon 2. Le fond bleu rouge bleu illustre la température du transistor durant l'évolution du processus dépôt recuit. Le bleu correspond à la température ambiante et le rouge à 110 °C. L'étoile noire indique le moment où le four a été ouvert pour vérifier à l'œil l'apparence de l'échantillon et effectuer une mesure de caractéristique de transfert. L'étoile rouge indique le moment où le post recuit atteint la température de 70 °C.

La première étape de l'expérience, de 0 à 6 500 secondes, correspond à la sublimation et à la condensation des molécules QZ-C_4 sur la surface du transistor. Durant cette phase le courant augmente jusqu'à un facteur deux en suivant une évolution non monotone.

Ensuite on réalise un recuit à 110 °C d'environ une heure. Le courant augmente jusqu'à prêt d'un facteur quatre.

On observe enfin une légère augmentation du courant pendant le refroidissement de l'échantillon, de 6 000 à 12 000 secondes.

La légère décroissance du courant observée à 3 500 s correspond à une brève ouverture du four effectuée pour contrôler visuellement la coloration de l'échantillon. Les suivis réalisés sans ouverture ne présentent pas cette décroissance que l'on pense attribuer à une diminution du flux moléculaire et un refroidissement de l'échantillon.

Caractéristiques de transfert

Nous avons mesuré des caractéristiques de transfert à température ambiante aux différentes étapes de l'expérience. Elles sont présentées Figure 74.

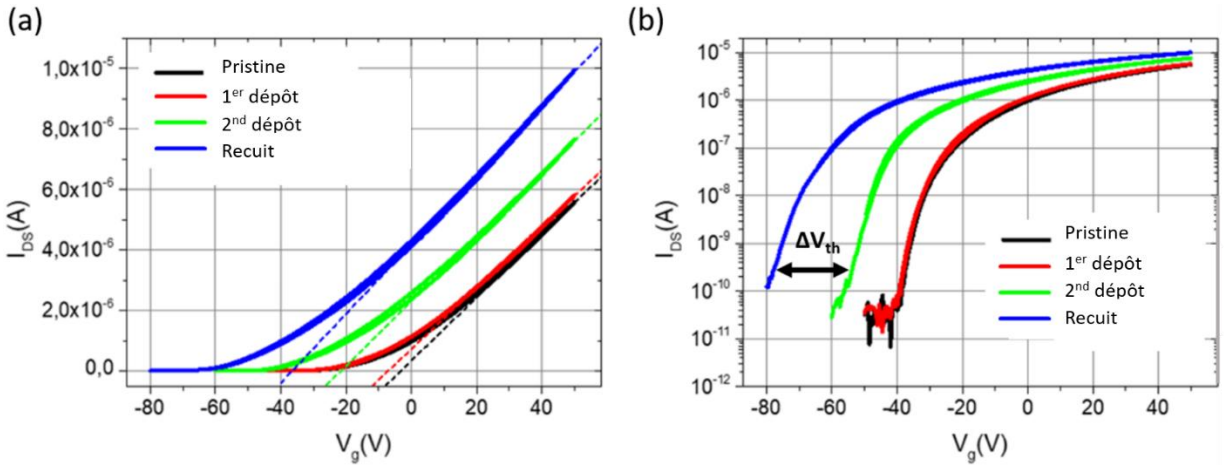


Figure 74: (a) Caractéristique de transfert mesurée à V_{DS} = 1V de l'échantillon recuit in situ (noir), après la première évaporation (rouge), après la seconde évaporation (vert) et après le second recuit (bleu). (b) Les mêmes caractéristiques de transfert présentées en échelle log. Le ΔV_{th} représente le décalage de la tension de seuil d'une mesure à l'autre.

On extrait la mobilité FET en ajustant les courbes avec l'équation suivante :

$$\mu = \frac{L}{W * C_{ox} * V_{DS}} * \frac{dI_{DS}}{dV_g}$$

Où I_{DS} est le courant drain source, L et W sont respectivement la longueur et la largeur du canal de conduction du transistor, V_G est la tension de grille et V_{DS} la tension drain source et C_{OX} est la capacité diélectrique de l'oxyde par unité de surface.

La variation de la densité de charge est obtenue à partir du décalage de la tension de seuil mesuré avec l'équation suivante :

$$\Delta n = \frac{C_{ox} * \Delta V_{th}}{e}$$

Avec Δn la variation de la concentration de porteurs de charges, ΔV_{th} le décalage de la tension de seuil par rapport à l'échantillon pristine (après le premier recuit), C_{OX} la capacité diélectrique par unité de surface et e la charge élémentaire d'un électron. La capacité de l'oxyde est calculée avec l'équation suivante : calcul avec l'équation suivante:

$$C_{SiO2_{300\,nm}} = \frac{\varepsilon_0\ \varepsilon_{ox}}{Ox_{épaisseur}} = \frac{8{,}85.10^{-12} * 3{,}9}{300.10^{-9}} = 1{,}15.10^{-8}\ F.cm^{-2} = 1{,}15.10^{-4}\ F.m^{-2}$$

La Figure 74.b montre que le décalage de la tension de seuil est dirigé vers des tensions négatives, indiquant un transfert d'électrons de la molécule vers le MoS_2 et donc un dopage de type n. Les mobilités FET et les densités de charges sont présentées Table 2.

On constate que pour cet échantillon la mobilité FET est améliorée de 5 $cm^2/(V.s)$. La variation de la densité de charge est d'un ordre de grandeur. On observe de plus que le rapport Ion/Ioff reste inchangé.

Ce résultat montre que le film moléculaire modifie sélectivement le dopage du MoS_2 sans affecter les performances du transistor.

	Pristine	Dépôt	Recuit
Mobilité FET ($cm^2/(V.s)$)	12,29	15,59	17,30
Δn (x10^{12} cm^{-2})	0,28	1,3	2,4

Table 2 : Mobilité FET ($cm^2/(V.s)$) et variation de la densité de porteur de charges (x10^{12} cm^{-2}) pour l'échantillon de MoS_2 étudié lors de son état pristine, après le dépôt des molécules QZ-C_4 E et après le recuit post dépôt. Extrait des courbes de transfert figure 72.

Dépendance en épaisseur

Ces expériences ont été reproduites sur des échantillons d'épaisseur différente. La Figure 75 présente les variations de dopage et les mobilités FET de 6 échantillons différents ainsi que l'influence de la température de recuit sur ces deux paramètres.

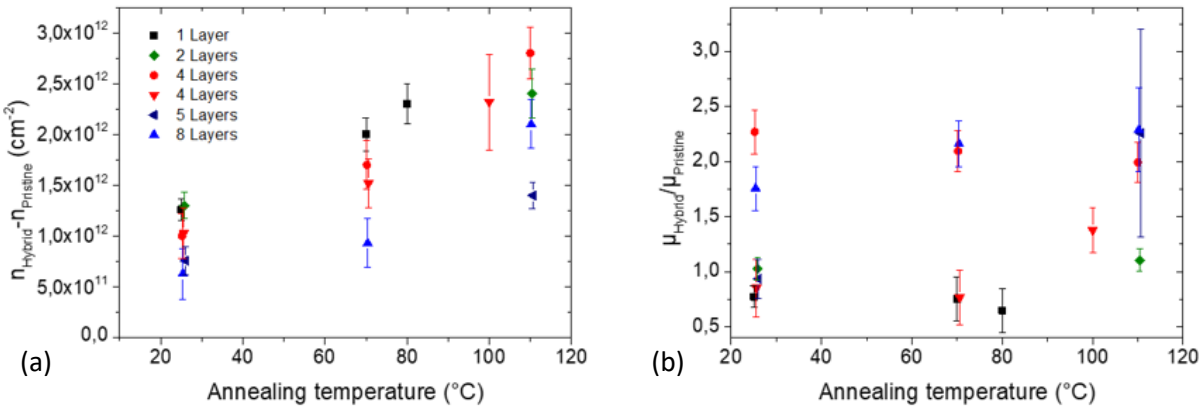


Figure 75: Dépendance (a) de la variation de dopage induit, (b) de la mobilité des porteurs de charge, en fonction de la température de recuit pour six échantillons d'épaisseurs de 1, 2, 4, 4, 5 et 8 couches.

Les données à T=25 °C correspondent aux échantillons non recuits. On constate que le dopage augmente sur tous les échantillons et que cet effet est d'autant plus important que l'épaisseur du MoS_2 est faible. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les molécules QZ-C_4 transfert des charges – un phénomène de portée courte – d'abord à la surface puis au *bulk*.

D'autre part, la Figure 75 montre que la mobilité FET ne change pas significativement, même si quelques variations peuvent être observées pour certains échantillons.

En résumé, ces résultats montrent qu'au plus le MoS_2 est fin, au plus le transistor est sensible au dopage. Le transfert d'électrons de la molécule vers le MoS_2 augmente d'un ordre de grandeur sans dégrader sa mobilité FET.

3-1-3 – Caractéristiques de transfert des premiers stades de croissance

Loin d'être monotone, l'évolution du courant au cours du temps présente de nombreuses variations au cours de l'expérience. Pour étudier plus en détail ces phénomènes, nous avons réalisé des mesures I(V_G) en continu durant l'évaporation des molécules (Figure 76).

Considérant l'expérience dans son ensemble, la tension de seuil est décalée vers les tensions négatives, confirmant le dopage de type n observé précédemment. Mais, pour les premières étapes de la croissance, à 2000 s, 4000 s et juste après 6000 ses, la tension de seuil se décale vers des tensions positives. Ces temps correspondent aux diminutions de courant présentées sur l'I(t) (Figure 73).

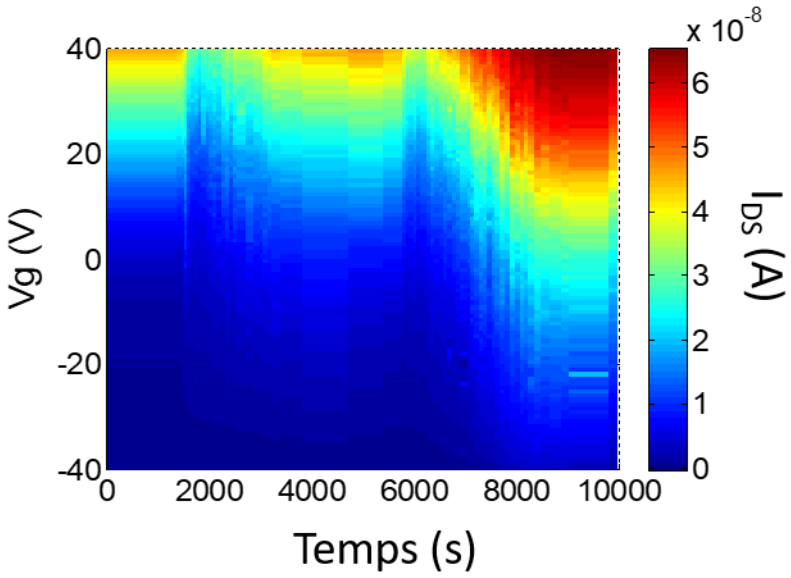


Figure 76 : $I(V_G)$ en fonction du temps. La couleur représente l'intensité du courant. Des variations à 2000, 4000 et juste après 6000 secondes dans la tension de seuil vers des tensions positives correspondent à des étapes de croissances dans les premières étapes de la croissance des molécules sur les transistors de MoS_2.

Les caractéristiques de transfert à différent temps clé Sont présentés sur la Figure 77.

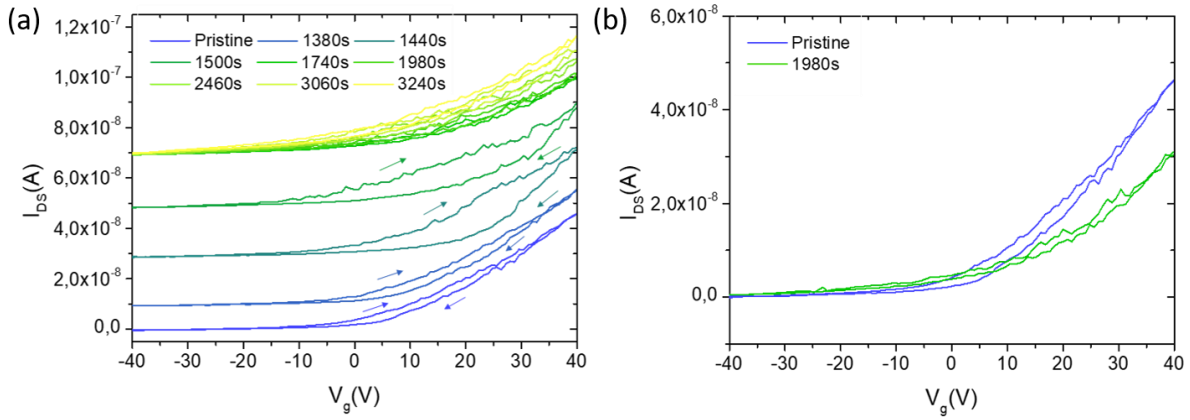


Figure 77 : (a) Caractéristiques de transfert dans les premières étapes de dépôt (V_{DS}= 1V). Les courbes sont décalées verticalement pour la visibilité. Les flèches indiquent le sens du balayage de la tension de grille. (b) Caractéristique de transfert d'un échantillon pristine (bleu), puis après 33 minutes de dépôt (vert).

Dans les premiers temps on observe l'apparition d'une hystérésis qui disparait ensuite complètement (Figure 77.a). Cette hystérésis traduit le fait que l'interface MoS_2 / film organique est fortement modifiée dans ces premiers stades de croissance par de multiples phénomènes

d'adsorption/désorption. On constate également que la transconductance, et donc la mobilité diminue (Figure 77.b).

La partie suivante est consacrée à la présentation de l'étude morphologique par AFM et microscopie optique des couches organiques.

3-2 – Croissance

3-2-1 – Premières étapes de croissance

Principe et images optiques

Pour étudier la morphologie de la couche organique dans les premiers stades de croissance nous avons réalisé des dépôts sur plusieurs échantillons disposés à différentes distances de la sortie du four. Cette méthode, représentée schématiquement Figure 78, permet de réaliser, dans la même expérience, plusieurs dépôts avec différentes concentrations en molécules. En effet, le flux moléculaire diminue progressivement en même temps que le taux d'adsorption sur le tube et sur les échantillons augmente.

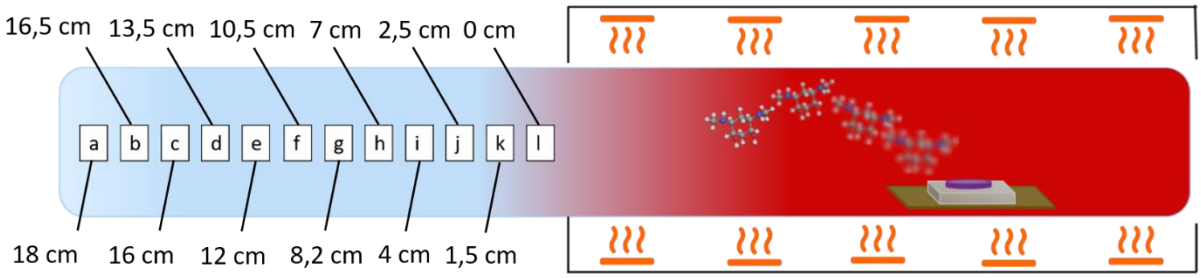


Figure 78: Schéma du montage expérimental modifié pour réaliser les expériences de gradient de concentration de molécules: plusieurs échantillons ont été placé depuis « a » (le plus loin de la sortie du four) à « l » (le plus proche de la sortie du four). L'espace entre chaque échantillon n'est pas à l'échelle pour faciliter la lecture.

On fera l'hypothèse, en première approximation que la distance depuis la sortie du four est comparable à une durée de dépôt, les échantillons les plus éloignés de la source de chaleur correspondent aux premières étapes de la croissance, les plus proches correspondent aux dernières étapes. Les images de microscopie optiques, prisent sur des feuillets de MoS_2 choisis aléatoirement sur chaque échantillon sont présentées sur la Figure 79.

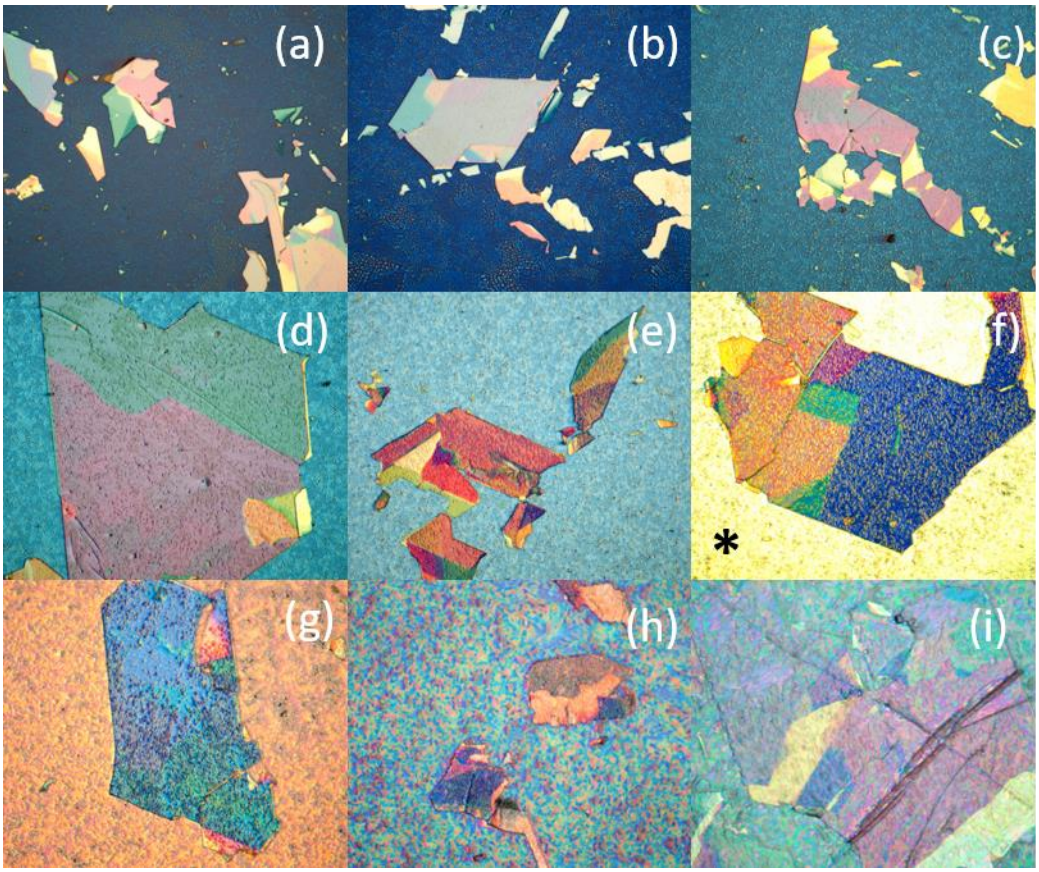


*Figure 79 : Images de microscopie optique de feuillets de MoS_2 positionnés à différentes distances de la sortie du four représentant certaines étapes de la croissance cristalline. L'image (a) est la plus éloignée de la sortie du four et la (i) la plus proche. L'image avec une étoile « * » représente la distance optimale pour obtenir un film moléculaire organisé.*

Cette méthode ne permet pas d'avoir une résolution suffisante pour analyser la morphologie de la couche organique. On constate que la concentration en QZ-C_4 augmente progressivement quand la distance au four des échantillons diminue.

Images AFM des stades de croissance cristalline

Afin de gagner en résolution, les mêmes feuillets ont été imagés par AFM et sont présentées Figure 80.

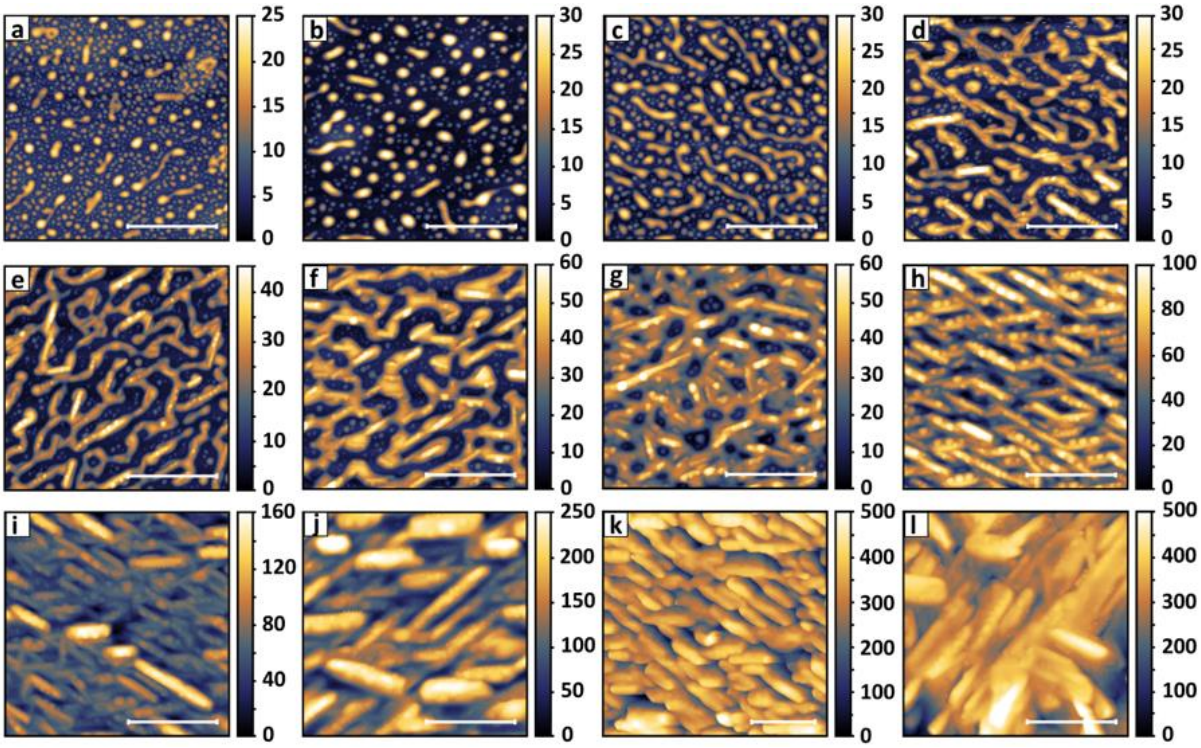


Figure 80: (a-l): images AFM des phases organiques en fonction de la distance à la sortie du four. La correspondance entre les lettres en haut à gauche des images et les positions de échantillon et montrée sur le schéma du réacteur figure 78. La barre d'échelle vaut 2 µm pour chaque image. L'échelle de hauteur est en nm.

Sur les échantillons présentant une concentration faible en molécules (Figure 80.a.b.c), les QZ-C_4 sont essentiellement sous la forme de nanoparticules quasi-sphériques, aplaties suivant z. Quelques îlots plus grands et de formes variables sont également observés. Cette morphologie laisse penser à un démouillage de la couche organique. Ensuite, le volume des ilots croit, en même temps que la concentration en QZ-C_4 augmente. Aucun ordre structural n'est à ce stade observé.

Ces premières observations, que l'on associe aux premiers instants du dépôt, montrent que les interactions intermoléculaires dominent l'évolution du système. Aucune signature de l'interaction QZ-C_4 / MoS_2 n'a été observée.

A partir de l'image (d) on observe au niveau des ilots les plus volumineux, l'apparition de microstructures allongés présentant des rapports d'aspect Longueur/largeur d'environ 10. L'ordre structural associé à cette morphologie étant nécessairement augmenté par rapport aux ilots amorphes observés précédemment, on met en évidence un changement de phase de la couche de QZ-C_4. Néanmoins, aucune signature de l'interaction QZ-C_4 / MoS_2 n'a été observée.

A partir de l'image (h), la couche est complète. L'ensemble de microcristaux présente une organisation qui va être étudiée par la suite.

Les images suivantes montrent comment le système évolue après la complétion de la première couche de microcristaux. Il semblerait qu'après avoir cru de manière anisotrope dans le plan, les cristaux continuent de croitre suivant une direction normale à la surface.

3-2-2 – Structure de la couche moléculaire complète

La Figure 81.a présente une image de microcristaux QZ-C_4 déposés sur un feuillet de MoS_2 après l'évaporation La Figure 81.b présente le profil de la couche de molécules et indique une épaisseur d'environ 70 nm. L'analyse statistique donne une longueur moyenne de 1.5 ± 1 µm, une largeur moyenne de = 60 ± 10 µm.

La Figure 81.b est une FFT2D de l'image Figure 81.a. Elle montre notamment que les microcristaux sont préférentiellement orientés suivant des angles multiples de 30°. Cette organisation traduit une relation d'épitaxie avec la structure hexagonale du MoS_2.

Cette observation que l'interaction entre les microcristaux de QZ-C_4 et la surface du MoS_2 devient non négligeable.

Les mêmes images ont été réalisées après que l'échantillon a été recuit à 110 °C durant une heure. La Figure 81.d montre l'image AFM du système recuit. Les microcristaux ont disparu laissant place à une couche plus compacte et plus fine, d'environ 3 nm d'épaisseur, formée d'agrégats quasi-sphériques aplatis dont le rayon dans le plan est d'environ 20 nm. (Figure 81.e et .f)

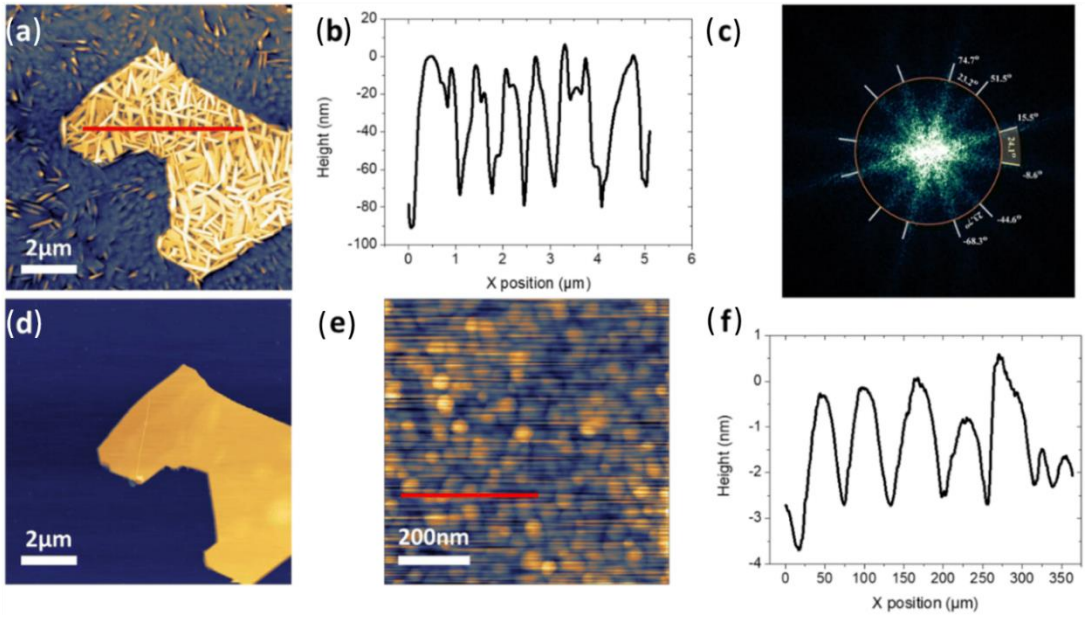


Figure 81: (a) Image AFM de la topographie de la phase condensée (b) et son profil associé (ligne rouge). (c) FFT de la répartition statistique des angles de la phase condensée. (d) image

AFM de la topographie du même échantillon, en phase recuite. (e) Topographie haute résolution de la phase recuite. (f) Profil extrait de la figure 79.e (ligne rouge).

3-3 – Discussion

Le dépôt des molécules QZ-C_4 sur la surface du FET de MoS_2 entraine un dopage de type n de ce dernier. La Figure 82 représente une simulation DFT des niveaux HOMO et LUMO de la molécule par rapport à la structure de bande du MoS_2 ainsi que les orbitales moléculaires associées.

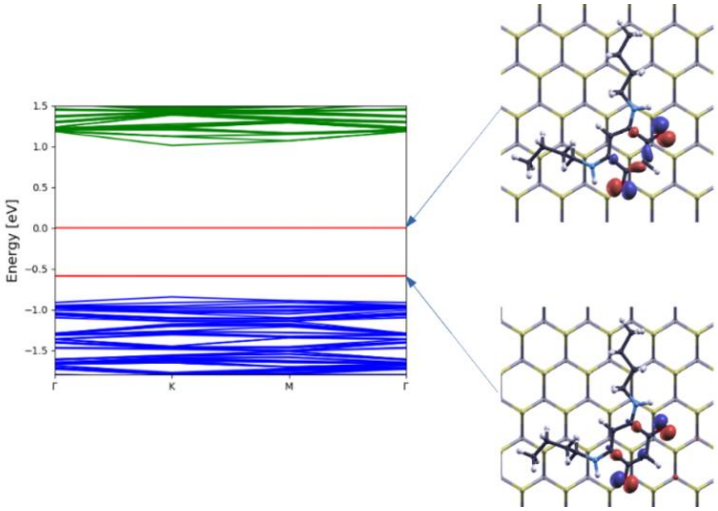


Figure 82: Niveau d'énergie d'une seule molécule de QZ-C_4 déposée sur MoS_2. Deux niveaux sont présents dans le gap, correspondant aux deux possibles orbitales moléculaires montrées sur les schémas de droite.

Ces niveaux d'énergie sont compris le gap du MoS_2, donnant lieu à une situation favorable pour un transfert de charges, comme représenté Figure 82. De plus, les simulations montrent qu'une seule molécule transfère 0.0183 électron sur la surface. Considérant une couche compacte de dimères formée par deux molécules en configuration tête-bêche, cela conduit à une densité d'électrons induits de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} sur la surface de MoS_2, ce qui correspond aux résultats expérimentaux obtenus.

Il existe une corrélation entre la morphologie de la couche organique et le comportement en transport du transistor. En effet, dans les premiers stades de croissance, l'interface est très désordonnée, ce qui entraine l'apparition d'hystérésis dans les caractéristiques de transfert des échantillons. Lorsque la concentration de molécules sur la surface du MoS_2 atteint un certain seuil, elles commencent à cristalliser, faisant disparaître cette hystérésis. Néanmoins, la mobilité

FET reste inférieure à celle de l'échantillon dans son état pristine. Ceci peut s'expliquer par une répartition inhomogène des cristaux sur la surface.

Lorsque la complétion de la couche organique, c'est-à-dire qu'elle recouvre toute la surface du feuillet, les microcristaux sont organisés de manière régulière et le transistor retrouve sa mobilité FET initiale. La présence d'une relation d'épitaxie traduit une forte interaction entre les microcristaux et la surface du feuillet de MoS_2 qui à l'origine d'un fort transfert de charges.

Après avoir effectué le recuit de la couche organique, la majorité des molécules QZ-C_4 sont évaporées de la surface. Cependant, on observe de nouveau une augmentation du courant et donc du transfert d'électrons. Ceci montre que l'efficacité du transfert dépend fortement de la morphologie de la couche organique. Cette nouvelle couche étant très fine, cela laisse aussi penser que le transfert de charges est de courte portée. Dans le cadre de l'étude la phase recuite, on atteint la limite de résolution de l'AFM. Même si la bonne mobilité FET laisse entendre que la couche est bien organisée, des mesures de microscopie à effet tunnel sont nécessaires pour aller plus loin.

Cette étude soulève de multiples corrélations entre la structure du film organique et les propriétés électroniques du MoS_2, qui peut être utilisé pour sonder électriquement les transitions de ces dernières grâce à sa grande sensibilité de surface. La Figure 83 présente un résumé illustré de l'utilisation de transistor de MoS_2 pour sonder les transitions de phase de films organiques.

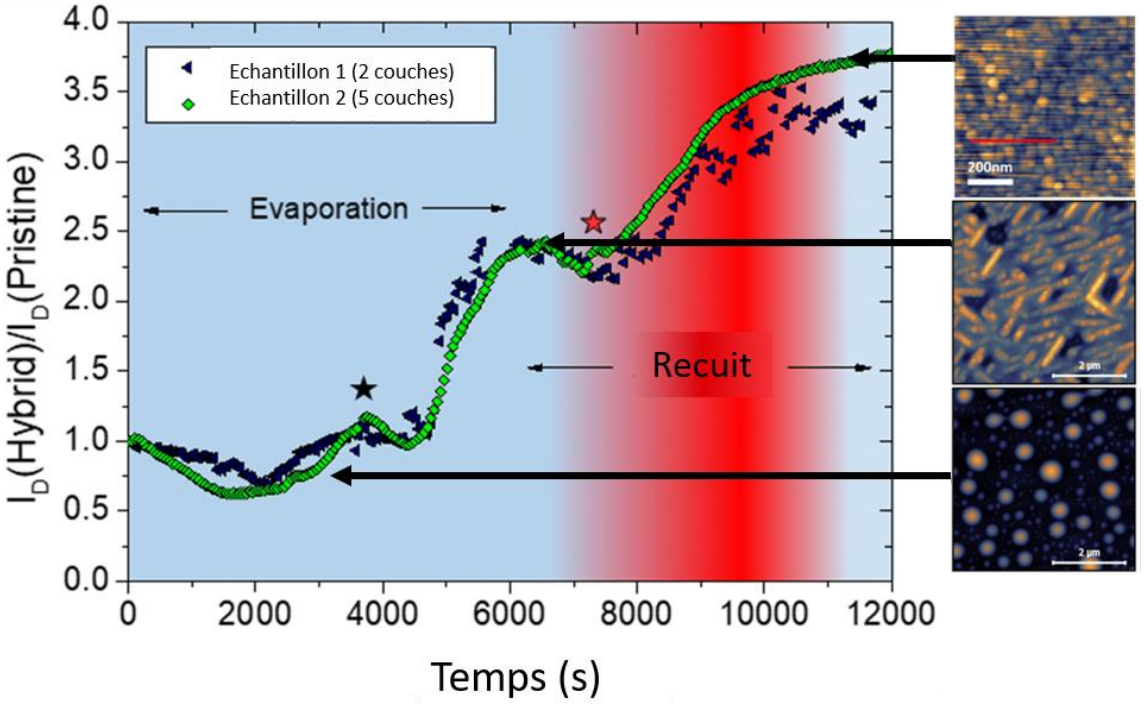


Figure 83: Evolution du courant drain source en fonction du temps et images AFM des phases des molécules organiques associées. Les images et la courbe sont issues de deux expériences différentes, mais cela montre le lien qu'il existe entre les mesures de transport et la structure de la couche.

Chapitre 4: Etude comparative des systèmes hybrides matériaux 2D/ Quinones Zwitterioniques

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'influence des substituants chimiques des quinones Zwitterioniques ainsi qu'à l'influence du matériau 2D sur les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des hétérostructures hybrides QZ / matériau 2D.

Cette étude comparative nous a conduits à concevoir et à étudier douze hétérostructures hybrides synthétisées à partir de quatre quinones Zwitterioniques (QZ-C_4, QZPhNMe_2, QZPh et QZPhOMe) et de trois matériaux bidimensionnels (graphène, MoS_2 et WSe_2).

Le protocole de synthèse est identique pour chaque système. Les températures d'évaporation sont de $T_S = 130$ °C pour les QZ-C_4 et les QZPh et $T_S = 150$ °C pour les QZPhOMe et QZPhNMe_2

Toutes les étapes du processus se font in situ sous une pression de 10^{-6} mbar. Les feuillets sont tous obtenus par exfoliation micromécanique puis recuits à 110 °C afin de préparer les surfaces (état pristine). Les molécules sont ensuite sublimées et déposées sur les échantillons, placés à 4.5 cm de la sortie du four, pendant 45 minutes (état dépôt). Un recuit est ensuite effectué à 100 °C pendant une heure (état recuit).

On applique également le même protocole de mesure qui consiste à réaliser pour chacun des trois états (pristine, dépôt et recuit) des mesures in situ de transport et de spectroscopie Raman et des mesures AFM *ex situ*.

Ce chapitre s'organise en quatre parties. La première est consacrée à l'étude morphologique des couches organiques par AFM. La deuxième partie traite des propriétés de transport électronique. Dans la troisième partie nous présentons l'étude de ces systèmes par spectroscopie Raman. Enfin nous discutons ces résultats à partir de corrélations identifiées entre ces informations structurales, électroniques et vibrationnelles.

3-1 Morphologie des couches moléculaires

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'organisation de la couche moléculaire peut avoir une influence importante sur les propriétés électroniques du MoS_2. Pour cette raison, nous avons étudié la topographie des différents films moléculaires à partir de mesures AFM *ex situ*.

Topographie des surfaces

Les images AFM des topographies des films moléculaires déposés sont présentées Figure 84. Ces mesures ex-situ sont effectuées sur des feuillets choisis aléatoirement.

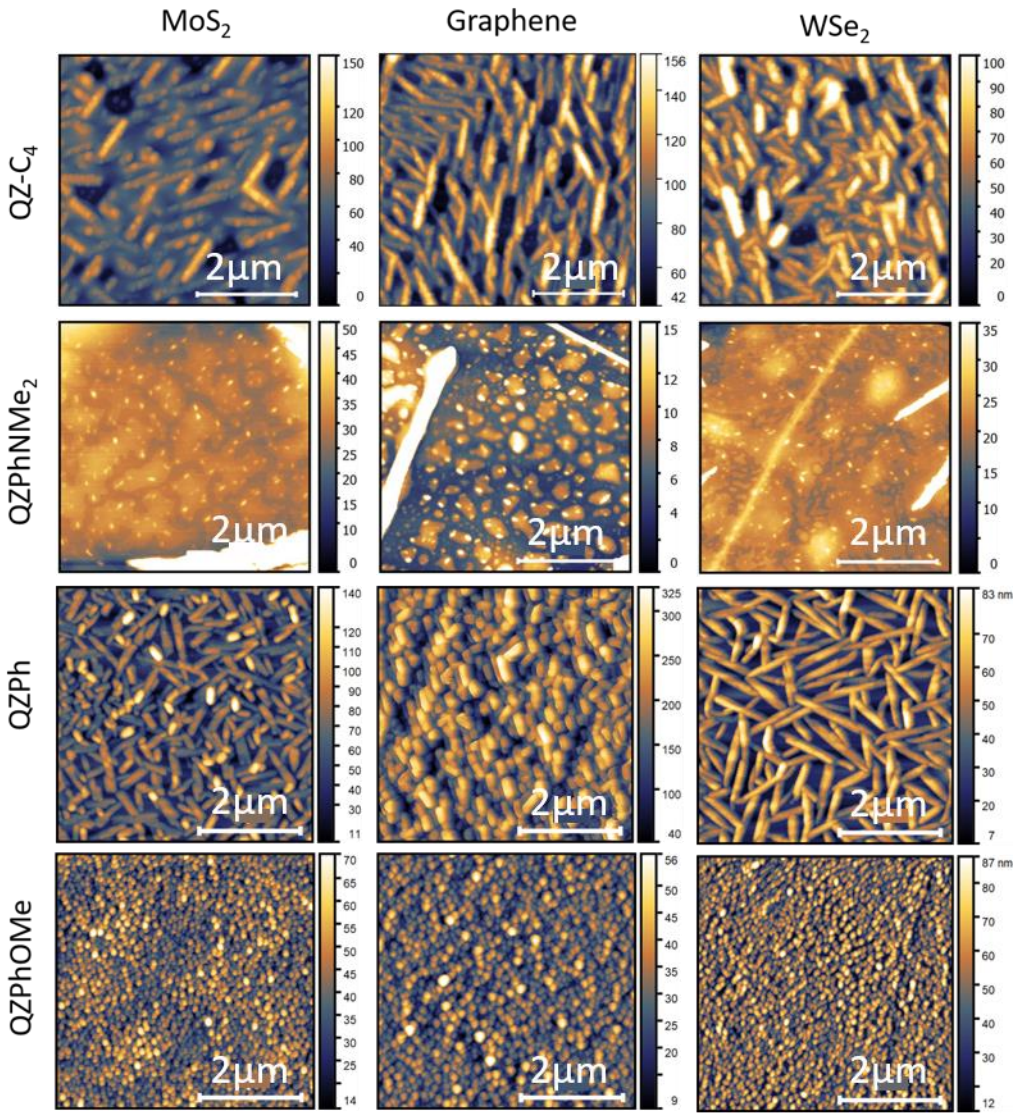


Figure 84: Images AFM de la topographie du dépôt des différentes molécules QZ (lignes) sur les différents matériaux 2D (colonnes). La barre d'échelle blanche vaut 2 µm.

Les QZ-C_4 cristallisent sous forme de microcristaux allongés de longueur moyenne 1 µm ± 0.2 µm. Les proportions des cristaux varient et dépendent de la qualité de la surface et des défauts liés à l'exfoliation du matériau.

Les QZPh cristallisent également sous forme de microcristaux allongés La longueur moyenne est de 440 ± 50 nm sur MoS_2, de 646 ± 50 nm sur WSe_2 et 236± 50 nm sur le graphène.

Dans le cas des $QZPhNMe_2$ la morphologie est profondément différente et très inhomogène. Quel que soit la nature du matériau 2D, on peut distinguer deux types d'objet

moléculaire: des cristaux allongés dont les dimensions atteignent plusieurs micromètres et des agrégats plutôt surfaciques, de faible épaisseur (4 ± 1 nm) et de formes aléatoires. Entre ces domaines, il semble existé des zones sans molécule. Au contraire des QZ-C_4 et QZPh aucun ordre structural n'est observé.

Enfin, on observe un troisième type de morphologie pour les QZPhOMe. Quel que soit la nature du matériau 2D, le film organique est composé d'agrégats quasi-sphériques dont le diamètre moyen dans le plan est de 100 ± 15 nm.

Orientation des microcristaux de QZ-C_4 et de QZPh

Dans le cas des hétérostructures à base de QZ-C_4 et de QZPh nous avons étudié l'orientation des microcristaux en réalisant des FFT 2D des images AFM (Figure 85 et Figure 86). Les QZ-C_4 cristallisent toutes suivant des directions de croissance distribuées tous les 30°.

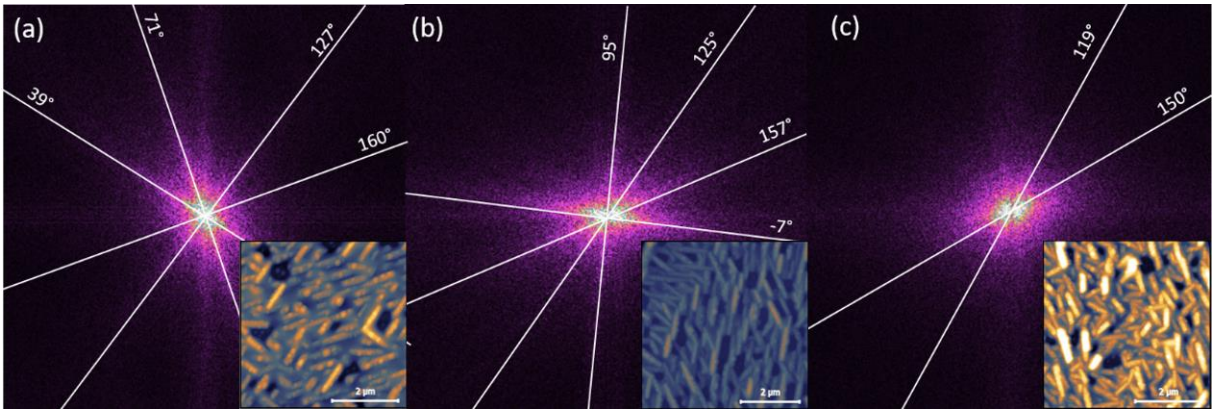


Figure 85: FFT 2D et angles correspondants des molécules QZ-C_4 sur (a) MoS_2 (b) graphène (c) WSe_2. Insert : images AFM de topographie de surface correspondante.

Les cristaux de QZPh adoptent une croissance dirigée suivant 20° et 30° sur MoS_2, 60° sur le graphène et enfin 20 et 60 ° sur WSe_2.

Ces directions préférentiellement orientées suivant certains angles indiquent une croissance par épitaxie, et donc une forte interaction entre le substrat et les molécules.

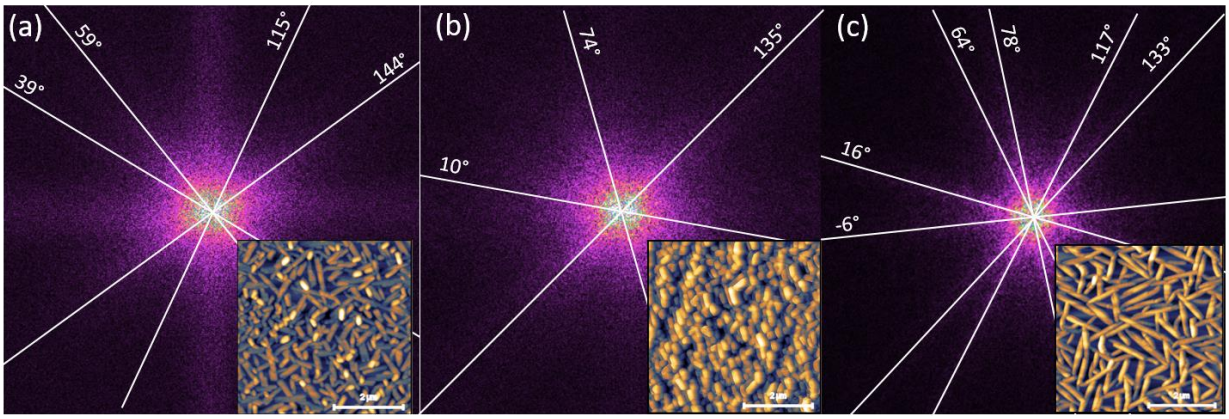


Figure 86 : FFT 2D et angles correspondants des molécules QZPh sur (a) MoS_2 (b) graphène (c) WSe_2. Insert : images AFM de topographie de surface correspondante.

Analyse des phases recuites

Après le dépôt des molécules, un recuit d'une heure *in situ* à 100 °C est effectué sur les échantillons. Des images AFM de ces phases recuites sont ensuite réalisées *ex situ*. Pour les molécules QZ-C_4, elles sont présentées Figure 87.

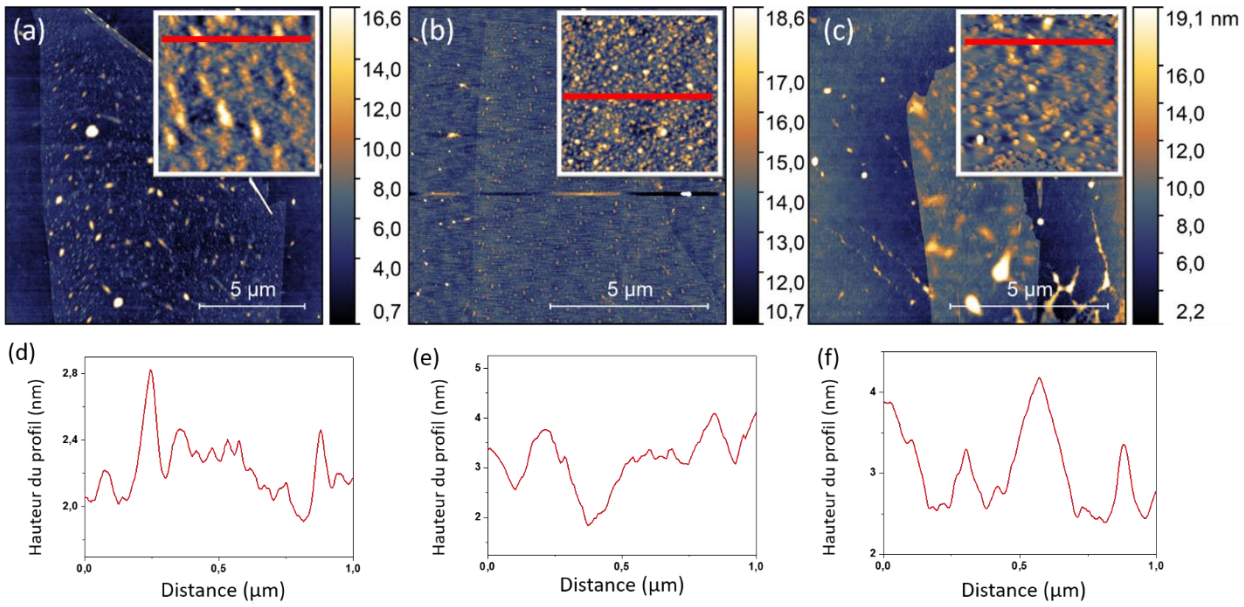


Figure 87 : Image AFM de la topographie des molécules QZ-C_4 après un recuit d'une heure à 100 °C sur (a) MoS_2 (b) graphène et (c) WSe_2. Les images insérées sont des zooms de chaque image, chacune de dimension 1x1 µm. (e)(f)(g) Profils extraits des inserts suivant la ligne rouge respectivement de MoS_2, graphène et WSe_2.

Après le recuit, le film de QZ-C_4 est en grande partie désorbé pour laisser place à une fine couche de quelques nanomètres de hauteur. Les microcristaux laissent place à des agrégats quasi

sphériques de quelques nanomètres de diamètres sur MoS_2 et graphène, et une structure totalement désorganisée sur WSe_2.

On constate néanmoins que la qualité de la surface en termes d'organisation est la meilleure dans le cas du graphène puis du MoS_2 et enfin dans le cas du WSe_2. Il est néanmoins difficile de conclure sur ce seul ensemble d'images.

Les molécules $QZPhNMe_2$ ont également subi un recuit dans les mêmes conditions. Les images AFM de leur phase recuite sont présentées Figure 88.

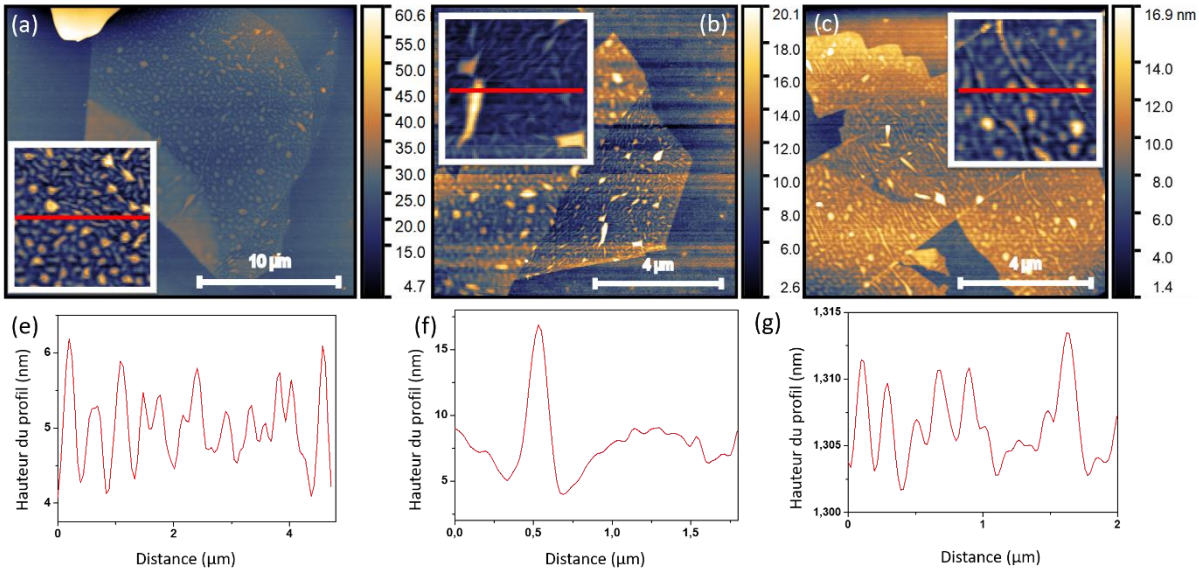


Figure 88: Images de la topographie de la phase recuite des molécules $QZPhNMe_2$ sur des substrats de (a) Graphène (b) MoS_2 et (c) WSe_2. Les images insérées sont des zooms de chaque image, et sont de dimensions 5x5 µm pour le graphène et 2x2 µm pour le MoS_2 et le WSe_2. (e)(f)(g) Profils extraits des inserts suivant la ligne rouge respectivement de graphène, MoS_2 et WSe_2.

Quel que soit le matériau 2D la couche organique présente une morphologie qui rappelle un phénomène de démouillage. Les agrégats observés, d'épaisseurs nanométriques et de formes aléatoires et ne semblent pas présenter d'organisation particulière. Cette morphologie laisse penser que la température de recuit utilisée n'est pas suffisante pour réaliser une couche ordonnée comme dans le cas de QZ-C_4.

3-2 Transport

Afin d'étudier les propriétés électroniques des hétérostructures hybrides, des mesures de transport $I(V_G)$ *in situ* ont été effectuées, à température ambiante, aux différentes étapes de l'expérience. Ainsi, il est possible de comparer les propriétés de transport d'un échantillon

pristine, après le dépôt des molécules QZ, et après un recuit à 100 °C d'une heure. Afin d'obtenir un recouvrement optimal de la surface par les molécules, les dépôts sont réalisés pendant 60 min en plaçant les transistors à 4,5 cm de la sortie du four. Toutes les caractéristiques de transfert sont mesurées à température ambiante en appliquant une tension drain source $V_{DS} = 1V$.

3-3-1 Transport du graphène

Cette partie est consacrée à la présentation des mesures de transport réalisées sur des transistors de graphène. La Figure 89 présente les caractéristiques de transfert de ces dispositifs dans leur état pristine, et après le dépôt des molécules QZ-C_4 et QZPhNMe_2.

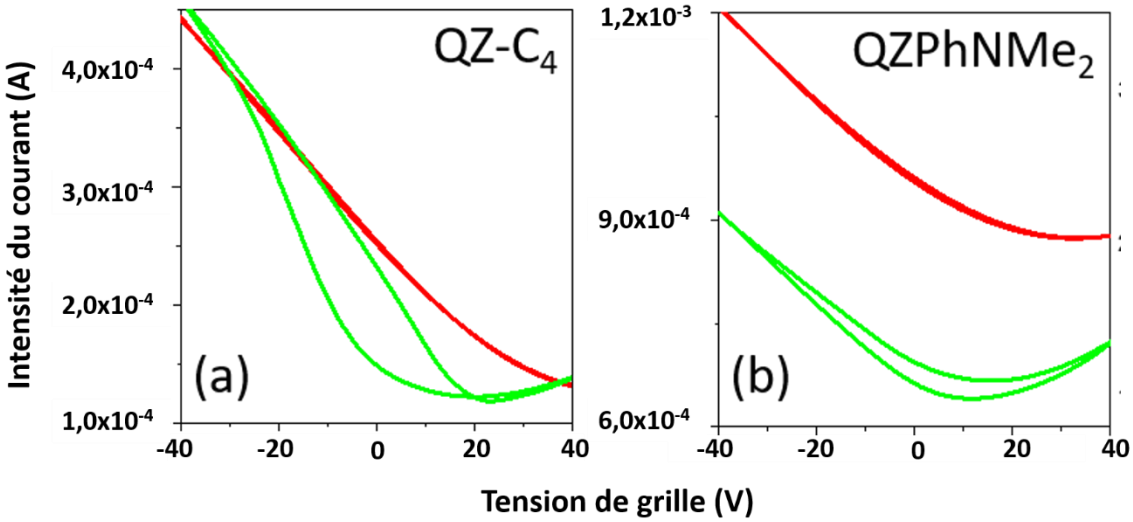


Figure 89 : Caractéristiques de transfert des FET en graphène avec les molécules déposées (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe_2 et (c) QZPh. La courbe rouge correspond à l'échantillon pristine et la verte à l'échantillon une fois les molécules déposées.

La Figure 89.a concerne le système graphène/ QZ-C_4. A l'état pristine, le point de Dirac, déterminé par ajustement, se situe à 40,74 V, et la mobilité FET est de 2247.82 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Après le dépôt des molécules, le point de Dirac est décalé de -18.04 V, et se situe à 22.70 V, et la mobilité FET est de 1921.74 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Lors du dépôt, l'apparition d'une forte hystérésis est observée. Cet effet traduit un manque de stabilité de la couche organique. Le transistor garde son caractère p après le dépôt des molécules. La densité de trous est réduite de $2.40x10^{12}$ cm^{-2} à l'état pristine à $1.62x10^{12}$ cm^{-2} après le dépôt des molécules QZ-C_4.

Les caractéristiques de transfert du système graphène /QZPhNMe_2 sont présentées Figure 89.b. A l'état pristine, le point de Dirac se trouve à une tension de grille de 33.51 V, et la mobilité FET est de 1027.82 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Après le dépôt des QZPhNMe_2, le point de Dirac est décalé à 15.54 V, et la mobilité FET est de 904.34 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Le transistor garde son caractère p après le dépôt

des molécules. La densité de trous passe de 2,92x10^{12} cm^{-2} à l'état pristine à 1.17x10^{12} cm^{-2} après le dépôt des molécules QZ-PhNMe$_2$.

Les études en transport des autres hétérostructures graphène / QZPh et graphène / QZPhOMe sont encore en cours actuellement.

3-4 Dépendance du substrat

Afin d'étudier l'influence du substrat sur les dispositifs, des mesures de transport ont été effectuées sur des échantillons de graphène sur deux substrats différents. Le premier est une hétérostructure de van der Waals fabriquée avec la méthode du transfert sec en empilant une monocouche de graphène et une couche de hBN de 10 nm d'épaisseur puis déposé sur un substrat de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur. Le second est une monocouche de graphène déposée directement sur un substrat de SiO_2 d'épaisseur 300 nm. Des caractéristiques de transfert ont été effectuées sur les deux échantillons sous vide secondaire (Air), après un recuit à 110 °C pendant une heure (Recuit 1), après dépôt des molécules QZ-C_4, après un recuit de la phase organique à 100 °C pendant une heure (recuit 2) et enfin lors de la remise à l'air de l'échantillon (Air 2). Ces caractéristiques de transfert sont présentées Figure 90.a et .b.

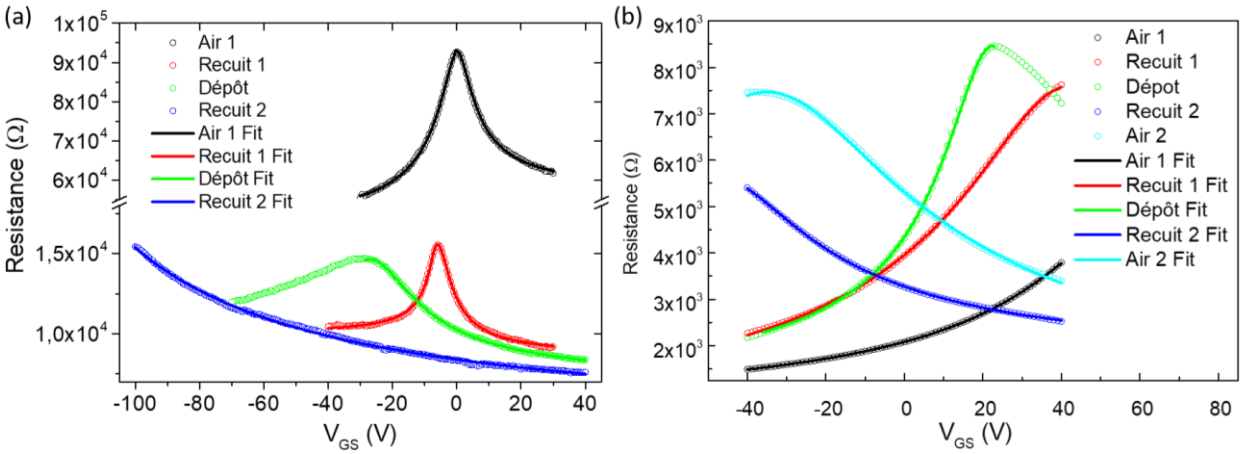


Figure 90: Résistance en fonction de la tension de grille pour (a) une hétérostructure graphène/hBN 10nm sur un substrat de SiO_2 500 nm (b) une monocouche de graphène sur un substrat de SiO_2 300 nm. Les différentes étapes de l'expérience sont distinguées par différentes couleurs : échantillons à l'air (noir), recuit à 110 °C pendant une heure sous vide secondaire (rouge), dépôt des molécules QZ-C_4 sous vide secondaire (vert), recuit de la phase organique à 100 °C sous vide secondaire (bleu), remise à l'air (turquoise). Les ronds représentent les points expérimentaux et les courbes les fits.

En ce qui concerne l'hétérostructure graphène hBN présentée Figure 90.a, à l'air son point de Dirac se situe aux alentours de 0 V. Après le premier recuit, il se décale à -5.65 V, après le

dépôt des molécules QZ-C_4 à -28.63 V, et enfin après le recuit de la couche organique au-delà de -100 V.

L'échantillon de graphène déposé sur un substrat est présenté Figure 90.b. A l'air et après le premier recuit, les points de Dirac sont au-delà de 40 V. Après le dépôt des molécules QZ-C_4, il se décale à 22.70 V, puis après le recuit de la phase organique il se trouve au-delà de -40 V. Lors de la remise à l'air, il se trouve à une tension de -34.86 V.

Divers paramètres peuvent être extraits de ces mesures : la mobilité FET, présentée Figure 91.a, l'inhomogénéité de dopage, présenté Figure 91.b et enfin la concentration en électrons Figure 91.c.

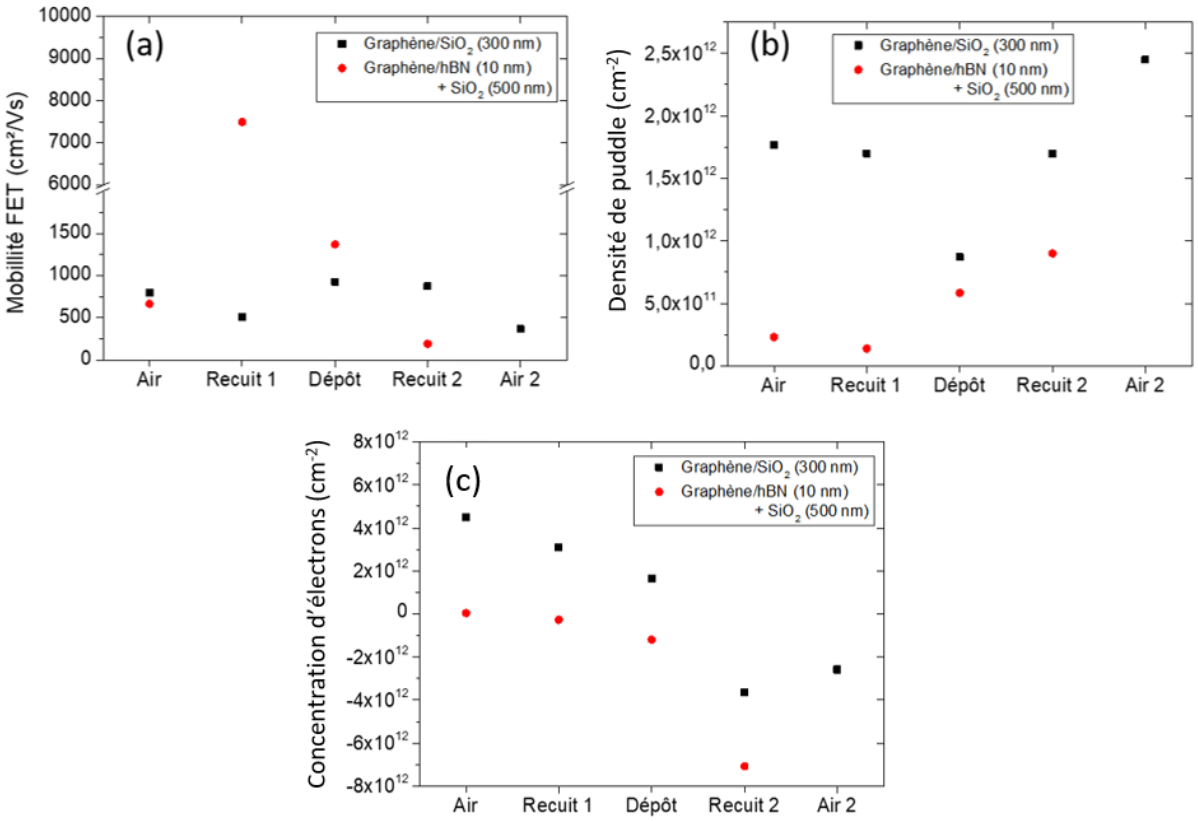


Figure 91: Paramètres extraits des fits des mesures de transport de l'hétérostructure graphène sur hBN 10 nm et SiO_2 500 nm (ronds rouges) et graphène sur SiO_2 300 nm (carrés noirs) durant les différentes étapes expérimentales : (a) mobilité FET (cm^2 V^{-1} s^{-1}) (b) puddle (cm^{-2}) et (c) concentration d'électrons (cm^{-2})

La mobilité FET des deux échantillons est présentée Figure 91.a. Lors du recuit, elle est bien plus élevée pour l'hétérostructure (7505cm^2 V^{-1} s^{-1}) que pour la monocouche de graphène (505 cm^2 V^{-1} s^{-1}). En revanche, après le dépôt de la phase organique la mobilité FET de l'hétérostructure diminue grandement jusqu'à être du même ordre de grandeur que celle du graphène sur SiO_2 300 nm, respectivement à 1373.05 cm^2 V^{-1} s^{-1} et 939.76 cm^2 V^{-1} s^{-1}. Après le recuit de la phase organique, la mobilité FET continue de diminuer mais reste encore du même

ordre de grandeur que l'échantillon de graphène sur SiO_2 300 nm (respectivement 203.05 cm^2 V^{-1} s^{-1} et 868.87 cm^2 V^{-1} s^{-1})

La comparaison de l'inhomogénéité de dopage entre les deux échantillons est présentée Figure 91.b. dans le cas de l'hétérostructure elle est une densité quatre fois moins élevée que pour la monocouche de graphène sur SiO_2, mais lors du dépôt des molécules QZ-C_4 les deux systèmes présentent des valeurs du même ordre de grandeur, respectivement 5.85 cm^{-2} et 8.71 cm^{-2}.

Enfin, les tendances concernant la concentration d'électrons ne diffèrent pas suivant le substrat, elle diminue approximativement de la même quantité durant les différentes étapes de l'expérience (Figure 91.c).

Le substrat n'a donc pas d'influence sur la variation de densité électronique induite par les molécules. Que le graphène soit déposé sur du SiO_2 300 nm ou sur hBN, les tendances restent les mêmes. En revanche, la mobilité FET de l'échantillon sur hBN/SiO_2 est dégradée par le dépôt des molécules et le recuit, alors le graphène sur SiO_2 300 nm reste stable vis-à-vis de ces paramètres tout au long de l'expérience. Cela remet en question le fait que, le dépôt des molécules ne dégrade pas la mobilité des transistors. En effet, la mobilité du graphène sur SiO_2 300 nm étant déjà faible, elle ne pouvait pas diminuer plus. Enfin, en ce qui concerne l'inhomogénéité de dopage, elle semble être modifiée dans les deux systèmes lors du dépôt des molécules et le recuit de la phase organique.

Finalement, le choix du substrat SiO_2 300 nm plutôt que hBN 10 nm/SiO_2 500 nm semble pertinent car bien plus stable. En effet, cette stabilité est importante pour confirmer que les effets observés sur les feuillets sont bien dus à des changements de propriétés dans le matériau et non des effets de substrats.

3-3-2 Transport des TDMCs

Transport du MoS_2

Cette partie présente les mesures de transport réalisées sur les hétérostructures hybrides à base de MoS_2. La Figure 92 présente les caractéristiques de transfert de ces dispositifs dans leur état pristine, après le dépôt des molécules QZ-C_4, QZPhNMe_2, QZPh et QZPhOMe et après un recuit d'une heure à 100°C.

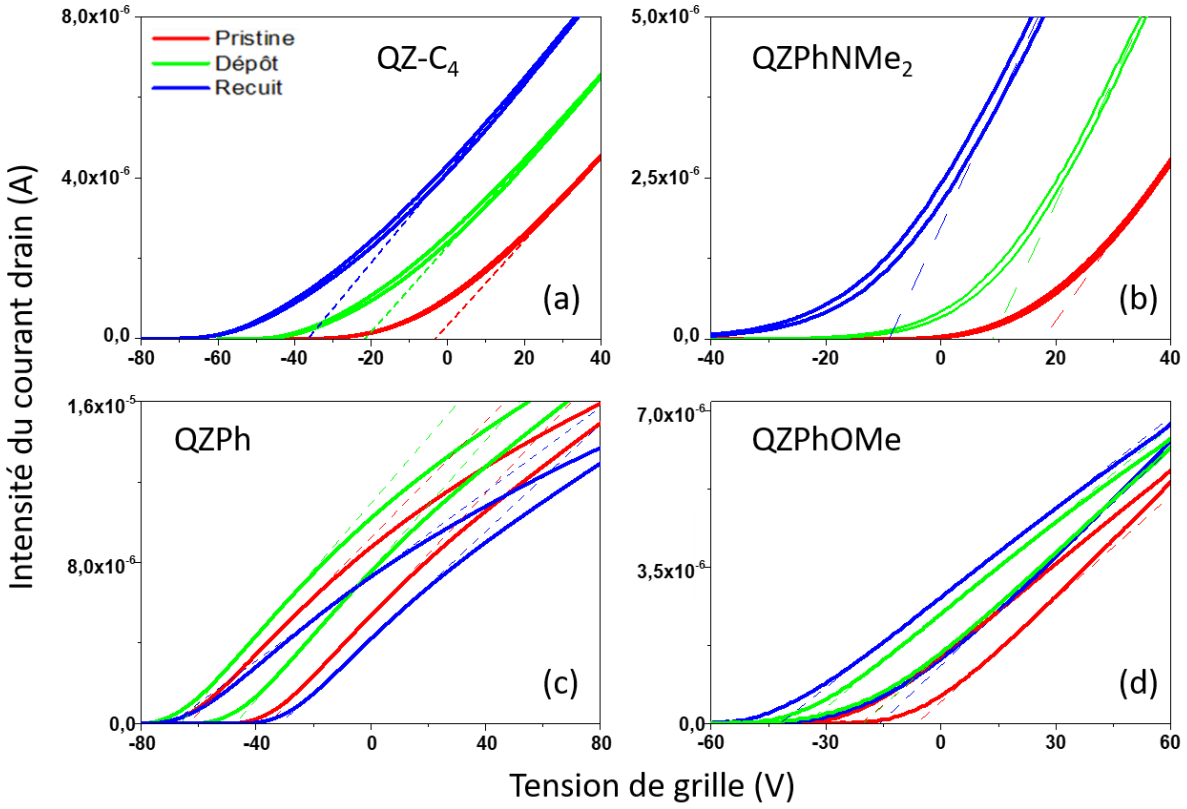


Figure 92: Caractéristiques de transfert des FET à base de MoS_2 mesurées à V_{DS} = 1 V avec les molécules (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe_2 (c) QZPh (d) QZPhOMe. Les courbes rouges correspondent aux échantillons pristines, Les courbes vertes correspondent aux échantillons après le dépôt des molécules, et les courbes bleues correspondent aux échantillons après le recuit. Les droites en pointillés correspondent à l'extrapolation du régime linéaire des transistors. L'intersection de ces extrapolations avec l'axe des abscisses permet de définir la tension de seuil du transistor.

La Figure 92.a concerne le système MoS_2 – QZ-C_4. A l'état pristine, la tension de seuil se situe à -3.85 V et la transconductance est de 1.07x10^{-7} A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil est décalée à -21.15 V, et la transconductance est de 1.06x10^{-7} A/V. Après le recuit, la tension de seuil est de nouveau décalée de 14.97 V pour atteindre la valeur de -36.12 V, alors que la transconductance est inchangée. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^5.

Le système MoS_2 – QZPhNMe_2 est présenté Figure 92.b. A l'état pristine, la tension de seuil se situe à 17.86 V, la transconductance vaut 1.27x10^{-7} A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil vaut 9.05 V, soit un décalage de 8.81 V et la transconductance est de 1.91x10^{-7} A/V. Après le recuit, la tension de seuil est de nouveau décalée de 17.95 V pour atteindre la valeur de -8.90 V, alors que la transconductance est inchangée. On remarquera que lors de la phase de recuit, la tension de seuil passe d'une tension positive à une tension négative, signifiant

que le transistor passe d'un dopage de type p à un dopage de type n. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est de 10^5 et vaut 10^3 après le dépôt des molécules et le recuit de la phase organique.

Le Figure 92.c présente le système MoS_2 – QZPh. A l'état pristine, la tension de seuil se situe à -35.16 V, la transconductance vaut $1.51x10^{-7}$ A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil vaut 47.18 V, soit un décalage de 12.02 V, la transconductance est de $1.61x10^{-7}$ A/V. Après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est décalée vers les tensions positives, de 17.05 V et vaut -30.13 V, alors que la transconductance est de $1.33x10^{-7}$ A/V. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^3.

Enfin, le système MoS_2 – QZPhOMe est présenté Figure 92.d. A l'état pristine, la tension de seuil se situe à -5.70 V, la transconductance vaut $7.70x10^{-8}$ A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil vaut -20.58 V, soit un décalage de 14.88 V, la transconductance est de $7.68x10^{-8}$ A/V. Après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est légèrement décalée vers les tensions positives, de 4.77 V et vaut -15.81 V, alors que la transconductance est de $8.09x10^{-8}$ A/V. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^3.

Les caractéristiques tracées en échelles logarithmiques sont présentées en annexe.

Transport du WSe_2

Cette partie présente les mesures de transport réalisées sur les hétérostructures hybrides à base de WSe_2. La Figure 93 présente les caractéristiques de transfert de ces dispositifs dans leur état pristine, après le dépôt des molécules QZ-C_4, QZPhNMe_2, QZPh et QZPhOMe et après un recuit d'une heure à 100°C.

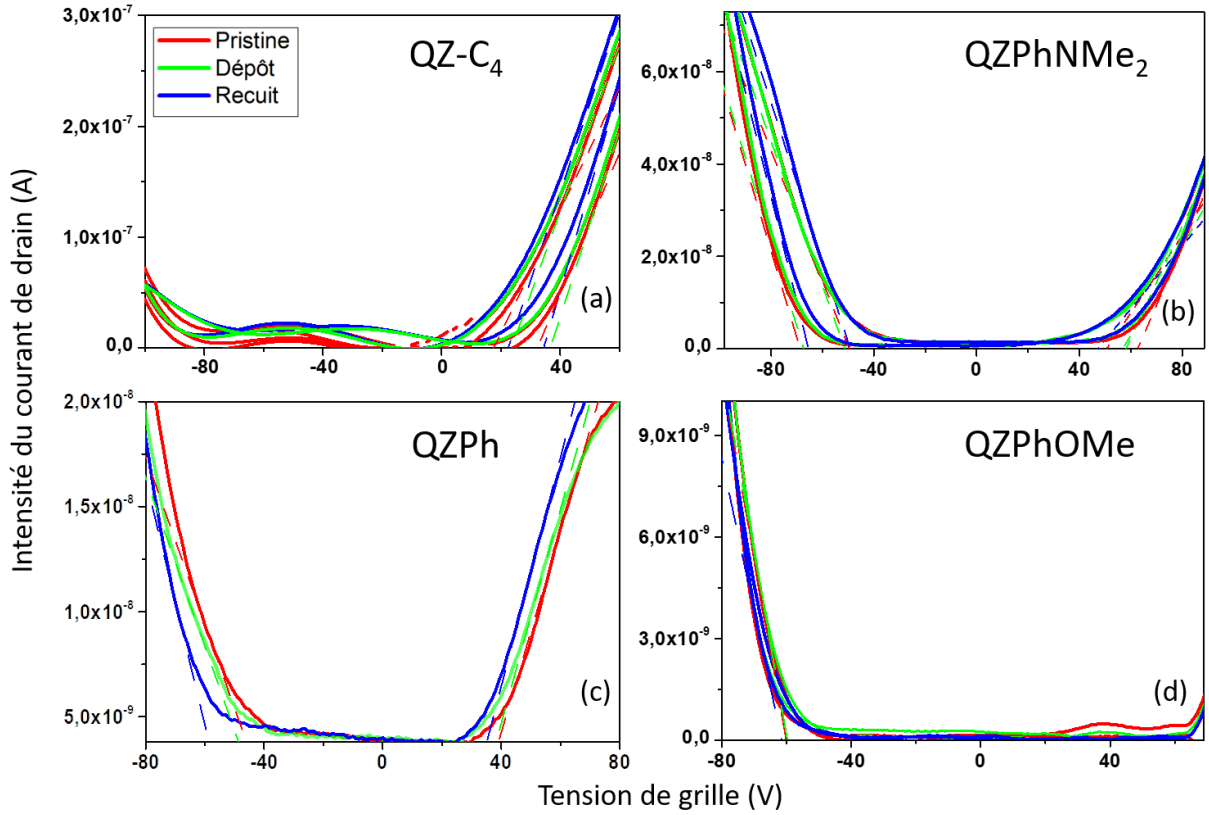


Figure 93 : Caractéristiques de transfert des FET à base de WSe_2 mesurées à V_{DS} = 1 V avec les molécules (a) QZ-C_4 (b) $QZPhNMe_2$ (c) QZPh (d) QZPhOMe. Les courbes rouges correspondent aux échantillons pristines, Les courbes vertes correspondent aux échantillons après le dépôt des molécules, et Les courbes bleues correspondent aux échantillons après le recuit. Les droites en pointillées correspondent à l'extrapolation du régime linéaire des transistors. L'intersection de ces extrapolations avec l'axe des abscisses permet de définir la tension de seuil du transistor. Les ondulations observées figure 93.a lorsque le transistor est fermé sont des artefacts de mesure.

La Figure 93 .a présente les courbes de transfert du système WSe_2 – QZ-C_4. A l'état pristine, la tension de seuil du transport par électron se situe à 17.81 V et la transconductance vaut 5.52x10^{-9} A/V. Après le dépôt des molécules, cette tension de seuil est de 21.25 V, soit un décalage de 3.44 V, la transconductance est de 7.51x10^{-9} A/V. Après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est de nouveau très légèrement décalée de 0.73 V pour atteindre la valeur de 21.98 V, alors que la transconductance vaut 8.01 x10^{-9} A/V. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^2.

Le système MoS_2 – $QZPhNMe_2$ est présenté Figure 93.b. A l'état pristine, la tension de seuil pour le transport en trou se situe à -69.60 V, la transconductance vaut 2.31x10^{-9} A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil vaut -67.50 V, soit un décalage de 2.10 V. La

transconductance est inchangée. Après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est de nouveau décalée de 2.50 V pour atteindre la valeur de -65.00 V, alors que la transconductance est de $2.26x10^{-9}$ A/V. Pour ce qui est du transport avec des électrons, dans l'état pristine le FET présente une tension de seuil de 51.42 V. Après le dépôt des molécules $QZPhNMe_2$, cette tension augmente de 2.22 V pour atteindre 53.63 V. Enfin, après le recuit de la phase organique la tension de seuil vaut 53.36 V. La transconductance ainsi que la mobilité FET restent inchangées durant toute l'expérience, et valent respectivement $1.21x10^{-9}$ A/V. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^2.

La Figure 93.c concerne le système WSe_2 – QZPh. A l'état pristine, la tension de seuil pour le transport en trou se situe à -47.94 V, la transconductance vaut $5.48x10^{-10}$ A/V. Après le dépôt des molécules, la tension de seuil vaut -48.22 V, soit un décalage de 0.28 V. La transconductance vaut $4.00x10^{-10}$ A/V. Après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est de nouveau décalée de 10.12 V pour atteindre la valeur de -58.34 V, alors que la transconductance est de $5.58x10^{-10}$ A/V. Pour ce qui est du transport avec des électrons, dans l'état pristine le FET présente une tension de seuil de 39.70 V, une transconductance de $4.81x10^{-10}$ A/V. Après le dépôt des molécules QZPh cette tension diminue de 0.53 V pour atteindre 39.17 V, la transconductance vaut $5.09x10^{-10}$ A/V. Enfin, après le recuit de la phase organique la tension de seuil vaut 35.43 V, la transconductance $5.45x10^{-10}$ A/V et la mobilité FET 0.08 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10.

La Figure 93 .d présente le système WSe_2 – QZPhOMe. A l'état pristine, la tension de seuil pour le transport en trou se situe à -60.00 V, la transconductance vaut $5.40x10^{-10}$ A/V. Après le dépôt des molécules, aucun de ces paramètres n'est modifié. En revanche après le recuit des phases organiques, la tension de seuil est décalée de 1.93 V pour atteindre la valeur de -61.93 V, alors que la transconductance est de $4.48x10^{-10}$ A/V. Pour ce qui est du transport avec des électrons, dans l'état pristine le FET présente une tension de seuil de 63.71 V, une transconductance de $2.23x10^{-10}$ A/V. Après le dépôt des molécules QZPhOMe cette tension augmente de 0.79 V pour atteindre 64.50 V, la transconductance vaut $2.26x10^{-10}$ A/V. Enfin, après le recuit de la phase organique la tension de seuil vaut 64.85 V, la transconductance est conservée ainsi que la mobilité FET. Le ratio I_{ON}/I_{OFF} est inchangé tout au long de l'expérience et vaut 10^2.

Comparaison des résultats

A partir des caractéristiques de transfert présentées précédemment nous avons extrait les densités de porteurs de charges et les mobilités FET des différents transistors de MoS_2 et WSe_2 dans leur état pristine, après le dépôt des différentes molécules et après le recuit de la phase organique. La Figure 94 répertorie les données ainsi extraites.

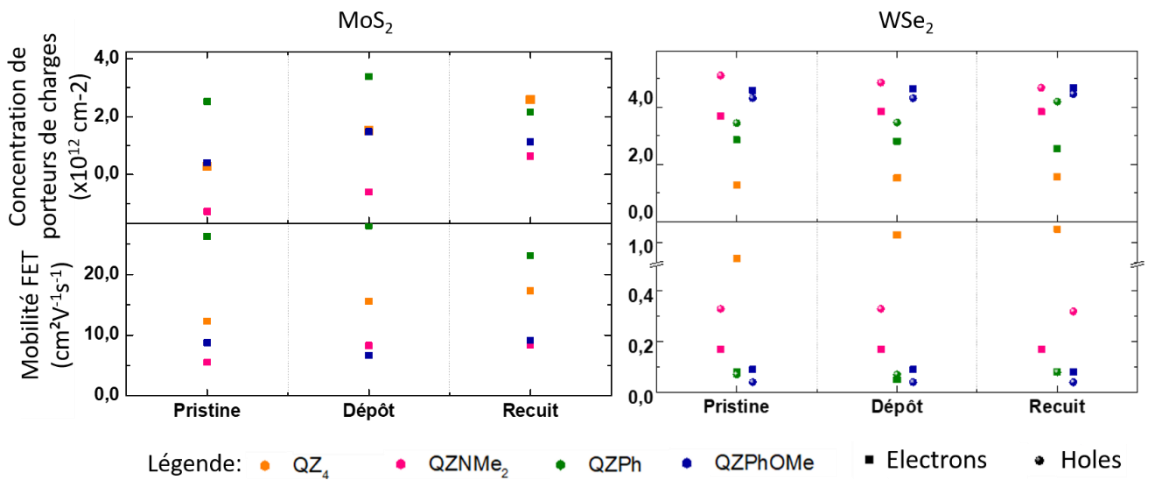


Figure 94: Concentration en porteurs de charges et mobilité FET extraites des caractéristiques de transfert a) des transistors de MoS_2 (figures 90) et (b) (a) des transistors de WSe_2 (Figure 91) aux différentes étapes des expériences : avant le dépôt, après le dépôt et après le recuit. Suivant le type de conduction des transistors les électrons (carrés) et les trous (ronds) sont présentés. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

Dans le cas du système MoS_2 – QZ-C_4, à l'état pristine la mobilité FET du transistor est de 12.29 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$ et la densité de porteur de charges est de $2.76x10^{11}$ cm^{-2}. Après le dépôt des molécules, la mobilité FET passe à 15.59 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge à $1.52x10^{12}$ cm^{-2}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la mobilité FET ne change pas et la densité de porteur de charge augmente à $2.59x10^{12}$ cm^{-2}.

Pour le système MoS_2 – QZPhNMe$_2$ la mobilité FET vaut 5.52 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge $2.52x10^{12}$ cm^{-2}. Après le dépôt des molécules, la mobilité FET passe à 8.30 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, la densité de porteur de charges passe à $6.05x10^{11}$ cm^{-2}. Après le recuit de la phase organique, la mobilité FET ne change pas et la densité de porteur de charge passe à $6.39x10^{11}$ cm^{-2}. Lors de cette dernière étape, la tension de seuil passe d'une tension positive à une tension négative, signifiant que le transport passe d'un type p à un type n.

Le système MoS_2 – QZPh présente à l'état pristine une mobilité FET de 26.26 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$ et une densité de porteur de charge de $2.52x10^{12}$ cm^{-2}. Après le dépôt des molécules, la mobilité FET atteint 28.00 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge augmente jusqu'à $3.39x10^{12}$ cm^{-2}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la mobilité FET passe à 23.13 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge est diminuée à $2.16x10^{12}$ cm^{-2}. La densité de porteur de change du FET augmente après le dépôt des QZPh, puis après le recuit, elle diminue et retrouve une valeur très proche de celle de l'échantillon pristine. Cela pourrait être dû au fait que le recuit de la phase organique désorbent les molécules de la surface.

Enfin, le système MoS_2 – QZPhOMe à l'état pristine a une mobilité FET de 8.78 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et une densité de porteur de charges de $4.09x10^{11}$ cm^{-2}. Après le dépôt des molécules, la mobilité FET passe à 8.68 $cm^2/V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge à $1.48x10^{12}$ cm^{-2}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la mobilité FET est de 9.14 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et la densité de porteur de charge augmente à $1.13x10^{12}$ cm^{-2}.

Dans le cas des transistors de MoS_2, le dépôt des QZ augmente la densité d'électrons de manière significative. Le recuit conduit à une nouvelle augmente encore cette quantité dans le cas des systèmes MoS_2 – QZ-C_4 et MoS_2 – QZPhNMe$_2$. Pour le système MoS_2 – QZPh, les molécules sont désorbées de la surface lors du recuit, rendant quasiment à l'échantillon la densité de porteur de charges qu'il a dans son état pristine. Enfin, le recuit de la phase organique ne change pas de manière significative la densité de porteur de charges du système MoS_2 – QZPhOMe. Cela peut être dû au fait que la température de recuit ne soit pas assez élevée et cela n'affecte pas la couche organique. Dans tous les cas la mobilité FET des transistors est toujours conservée.

Les systèmes de WSe_2 se comportent différemment. En effet, pour le système WSe_2 – QZ-C_4, à l'état pristine la mobilité FET des électrons du transistor est de 0.80 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$ et sa densité d'électrons est de $1.28x10^{12}$ cm^{-2}. Après le dépôt des molécules, la mobilité passe à 1.09 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et sa densité de porteur de charge à $1.52x10^{12}$ cm^{-2}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la mobilité FET passe à 1.16 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ la densité de porteur de charge augmente légèrement à $1.57x10^{12}$ cm^{-2}.

Pour le système WSe_2 – QZPhNMe$_2$, le transistor à l'état pristine a mobilité FET de trous (d'électrons) valant 0.33 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.17 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et sa densité de trous (d'électrons) $5.0x10^{12}$ cm^{-2} ($3.69x10^{12}$ cm^{-2}). Après le dépôt des molécules, la mobilité FET des trous (électrons) est inchangée tandis que la densité de trous (électrons) vaut $4.85x10^{12}$ cm^{-2} ($3.85x10^{12}$ cm^{-2}). Après le recuit de la phase organique, la mobilité FET des trous (électrons) est de 0.32 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.17 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et la densité de trous (électrons) est de $4.67x10^{12}$ cm^{-2} ($3.83x10^{12}$ cm^{-2}).

Quant au système WSe_2 – QZPh, le FET à l'état pristine a une mobilité FET de trous (d'électrons) valant 0.08 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.07 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et sa densité de trous (d'électrons) $3.44x10^{12}$ cm^{-2} ($2.85x10^{12}$ cm^{-2}). Après le dépôt des molécules, la mobilité FET des trous (électrons) est de 0.05 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.07 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) tandis que la densité de trous (électrons) vaut $3.46x10^{12}$ cm^{-2} ($2.81x10^{12}$ cm^{-2}). Après le recuit de la phase organique, la mobilité FET des trous (électrons) est de 0.08 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.08 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et la densité de trous (électrons) est de $4.19x10^{12}$ cm^{-2} ($2.54x10^{12}$ cm^{-2}).

Enfin, le système WSe_2 – QZPhOMe, le FET à l'état pristine a une mobilité FET de trous (d'électrons) de 0.09 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.04 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et sa densité de trous (d'électrons) $4.31x10^{12}$ cm^{-2} ($4.58x10^{12}$ cm^{-2}). Après le dépôt des molécules, la mobilité FET des trous (électrons) est inchangée tandis que la densité de trous (électrons) vaut $4.31x10^{12}$ cm^{-2} ($4.63x10^{12}$ cm^{-2}). Après le recuit de

la phase organique, la mobilité FET des trous (électrons) est de 0.08 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (0.04 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) et la densité de trous (électrons) est de $4.45x10^{12}$ cm^{-2} ($4.66x10^{12}$ cm^{-2}).

On peut conclure que les molécules QZ étudiées ne modifient que très peu les propriétés électriques des transistors de WSe_2 lorsqu'elles sont déposées. On constate que le recuit n'a également que très peu d'incidence sur les caractéristiques des transistors. Bien que très faibles, on observe que le recuit induit sur le système WSe_2 – QZPh une augmentation de la densité d'électrons et une diminution de la densité de trous.

3-3 Spectroscopie Raman

Dans cette partie nous présentons les résultats que nous avons obtenus sur l'étude des hétérostructures hybrides par spectroscopie Raman. Le protocole de mesure est le même que pour l'étude en transport. Une première mesure est réalisée sur l'échantillon pristine, puis sur l'échantillon après le dépôt des molécules, et enfin après un recuit d'une heure à 100 °C. A la différence des mesures de transport pour lesquelles un seul couple matériau 2D /QZ n'était étudié à chaque expérience, les expériences ont été ici réalisées de manière simultanée pour les trois matériaux 2D.

3-3-1 Analyse Raman du graphène

Spectres Raman du graphène

Les feuillets de graphène étudiés sont présentés Figure 95. Le nombre de couches est déterminé par réflectivité spectrale. Nous avons sélectionné pour cette étude des feuillets de différentes épaisseurs avec au moins une monocouche prévue pour chaque expérience. Cependant, certains feuillets se sont avérés impossibles à mesurer pour des raisons de dimensions trop faibles par rapport aux caractéristiques du dispositif (grandissement, netteté de l'image, vibration dû au système de pompage). En conséquence, nous présentons ici les mesures réalisées les plus fiables compte tenu de ces contraintes expérimentales. Les résultats des expériences impliquant des QZ-C_4, des QZPh et des QZPhOMe ont été obtenus sur des monocouches de graphène tandis que ceux concernant les $QZPhNMe_2$ ont été obtenus sur une tri couche de graphène.

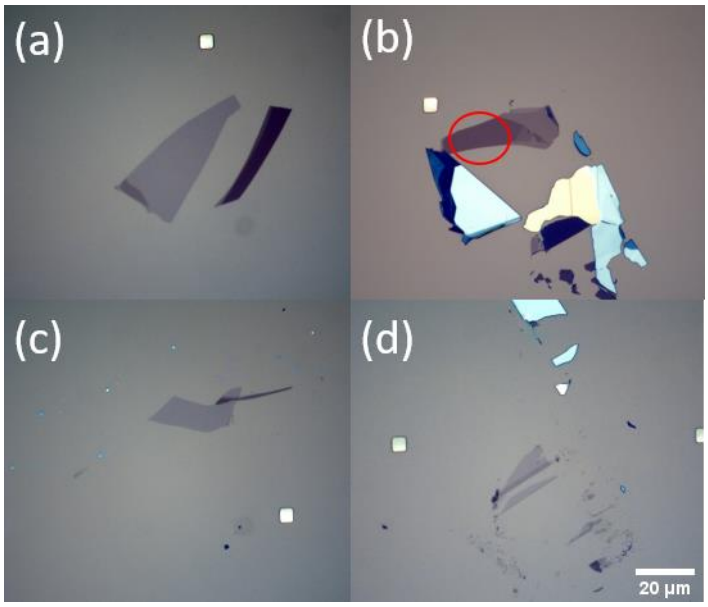


Figure 95: images optiques des feuillets de graphène utilisés pour les mesures de spectroscopie Raman avec les molécules (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe$_2$ (c) QZPh et (d) QZPhOMe. L'échelle est de 20 µm pour toutes les images. Le substrat utilisé est du SiO_2 90 nm. Le cercle rouge indique la zone étudiée sur l'échantillon (b), une tri couche.

Le spectre de Raman de la tricouche de graphène est présenté sur la Figure 96. Ce spectre se distingue essentiellement de celui des monocouches par sa bande 2D qui possède de multiples composantes. En conséquence l'analyse de cet échantillon sera traitée à part des trois autres.

Dans un premier temps, le spectre Raman du système graphène – QZ-C_4 est représenté Figure 96.a. Dans l'état pristine, la bande G se trouve à une fréquence de 1583cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 8.3. La bande 2D se trouve à 2673.2 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 26.4. Après le dépôt des molécules, les bandes G et 2D se décalent vers des fréquences plus élevées, respectivement à 1583.8 cm^{-1} et 2677.5 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur augmentent respectivement à 14.4 et 28. Enfin, après le recuit de la phase organique, la bande G augmente en fréquence jusqu'à 1585.5 cm^{-1} et la bande 2D passe à 2676.7 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteur valent respectivement 8.1 et 30.1 cm$^{-1.}$

Le spectre Raman du système graphène – QZPhNMe$_2$ est présenté Figure 96.b. A l'état pristine, sa bande G se trouve à une fréquence de 1585 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 13.6. Après le dépôt des molécules organiques, la fréquence de la bande G diminue légèrement à 1584.1 cm^{-1} ainsi que sa largeur à mi-hauteur jusqu'à 11.7 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande G est de 1585.9 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur de 6.5 cm^{-1}. Il est difficile d'attribuer avec précision une fréquence et une largeur à mi-hauteur à la bande 2D de cet échantillon, dû aux multiples composantes qui la compose.

La Figure 96.c présente le spectre Raman du système graphène – QZPh. L'échantillon pristine présente une bande G à une fréquence de 1584.8 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut

15.5, une bande 2D à une fréquence de 2678.4 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 27.7 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules organiques, la bande G voit sa fréquence augmenter à 1590.2 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur passer à 11.4 cm^{-1}. La présence de composantes supplémentaires aux alentours de la bande G dû à la présence des molécules augmente les incertitudes quant à la réelle position de cette dernière. La fréquence de la bande 2D augmente également à 2682.5 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 29.3 cm^{-1}. Après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande G est de 1587.39 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur est de 18.1 cm^{-1}. La fréquence de la bande 2D passe à 2683.8 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 30.3 cm^{-1}.

Enfin, le système graphène – QZPhOMe est présenté Figure 96.d. Dans l'état pristine, la bande G se trouve à une fréquence de 1581.6 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 13.6 cm^{-1}. La bande 2D se trouve à 2673.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 28.3 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules, les bandes G et 2D se décalent vers des fréquences plus élevées, respectivement à 1582.9 cm^{-1} et 2677.4 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur augmentent respectivement à 17.0 cm^{-1} et 39.3 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la bande G a une fréquence de 1581.2 cm^{-1} et la bande 2D passe à 2679.1 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteur valent respectivement 15.9 et 39.0 cm^{-1}. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur et de la fréquence de la bande 2D est due au fait qu'une bicouche se trouve à côté de la monocouche étudiée, et que le spot du laser était placé à cheval entre les deux.

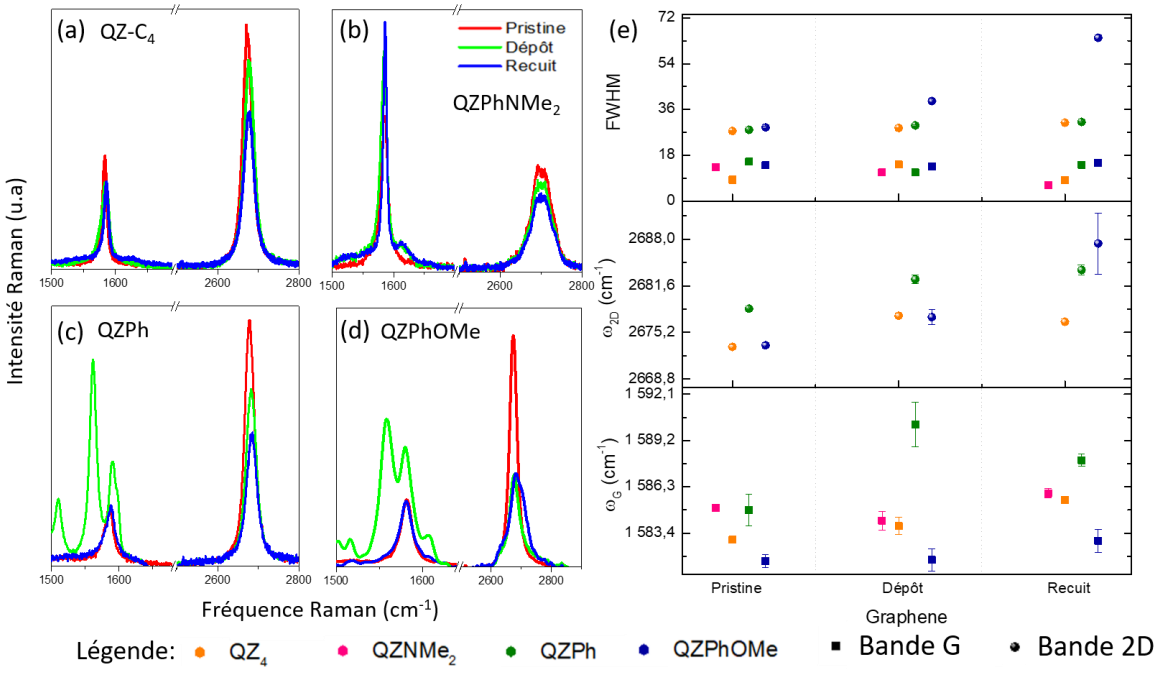


Figure 96: Spectres Raman des systèmes graphène avec (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe_2 (c) QZPh et (d) QZPhOMe. Les spectres rouges correspondent aux échantillons pristines, Les spectres verts correspondent aux échantillons après le dépôt des molécules QZ et Les spectres bleus correspondent aux échantillons après le recuit post dépôt. Les multiples pics des spectres associés aux dépôts des QZPh et des QZPhOMe (c) et (d) correspondent à des modes de vibrations de

molécules. (e) Paramètres extraits des ajustements des spectres (a)(b)(c) et (d) aux différentes étapes des expériences : pristine, dépôt et recuit. Les carrés représentent les paramètres de la bande G et les ronds ceux de la bande 2D. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe_2, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu). Les barres d'erreur représentent l'incertitude liée aux mesures et au traitement des données.

La Table 3 contient tous les paramètres extraits des spectres Raman des différents systèmes graphène- QZ.

QZ4	Pristine	Dépôt	Recuit
X (G)	1582,98	1583,84	1585,49
W (G)	8,32	14,39	8,14
X (2D)	2673,22	2677,49	2676,66
W (2D)	26,39	28,05	30,13

QZPhNMe_2	Pristine	Dépôt	Recuit
X (G)	1584,97	1584,14	1585,90
W (G)	13,56	11,7	6,47
X (2D)	2700,34	2699,98	2700,52
W (2D)	60	59,12	62,00

QZPh	Pristine	Dépôt	Recuit
X (G)	1584,83	1590,20	1587,39
W (G)	15,53	11,46	18,15
X (2D)	2678,46	2682,50	2683,79
W (2D)	27,75	29,31	30,32

QZPhOMe	Pristine	Dépôt	Recuit
X (G)	1581,64	1582,87	1581,18
W (G)	13,64	17,01	15,90
X (2D)	2673,43	2677,41	2679,11
W (2D)	28,37	39,28	39,00

Table 3 : Tableau répertoriant les différents paramètres extraits des ajustements des spectres Raman du graphène pour chaque molécule étudiée. Sont répertoriés X(G) et X(2D), les fréquences Raman respectives de la bande G et 2D en cm^{-1} et W(G) et W(2D), les largeurs à mi-hauteur respectives de la bande G et 2D.

Contribution du dopage et de la contrainte

Les paramètres d'ajustement sont ensuite analysés pour les relier au dopage et aux contraintes mécaniques exercées sur le feuillet. Une méthode largement référencée consiste à étudier la contribution de ces deux effets dans le décalage en fréquence des bandes G et 2D. On reporte tout d'abord la position de la bande 2D en fonction de la bande G (Figure 97). On reporte ensuite des valeurs de référence, extraites de la littérature. Pour les contraintes, les points sont obtenus expérimentalement par Lee et al.[196]. On utilise ces valeurs en référence, car c'est l'étude récente la plus approfondie concernant l'évolution des spectres Raman du graphène en fonction des contraintes uni axiales appliquées. Pour la densité de porteur de charge, nous utilisons les données obtenues par Berciaud et al.[68] expérimentalement. Nous avons choisi d'utiliser ces données car elles sont obtenues sur des transistors à grille électrolytique permettant d'accéder à une large gamme de dopage.

On définit ainsi une base de vecteur directeur $\overrightarrow{e_c}$ pour les contraintes et de vecteur $\overrightarrow{e_h}$ ($\overrightarrow{e_e}$) pour la concentration en trous (électrons). On détermine alors les contributions de contraintes et de dopage à partir des coordonnées de nos points exprimées dans cette base[68,141,197,198] (Table 4).

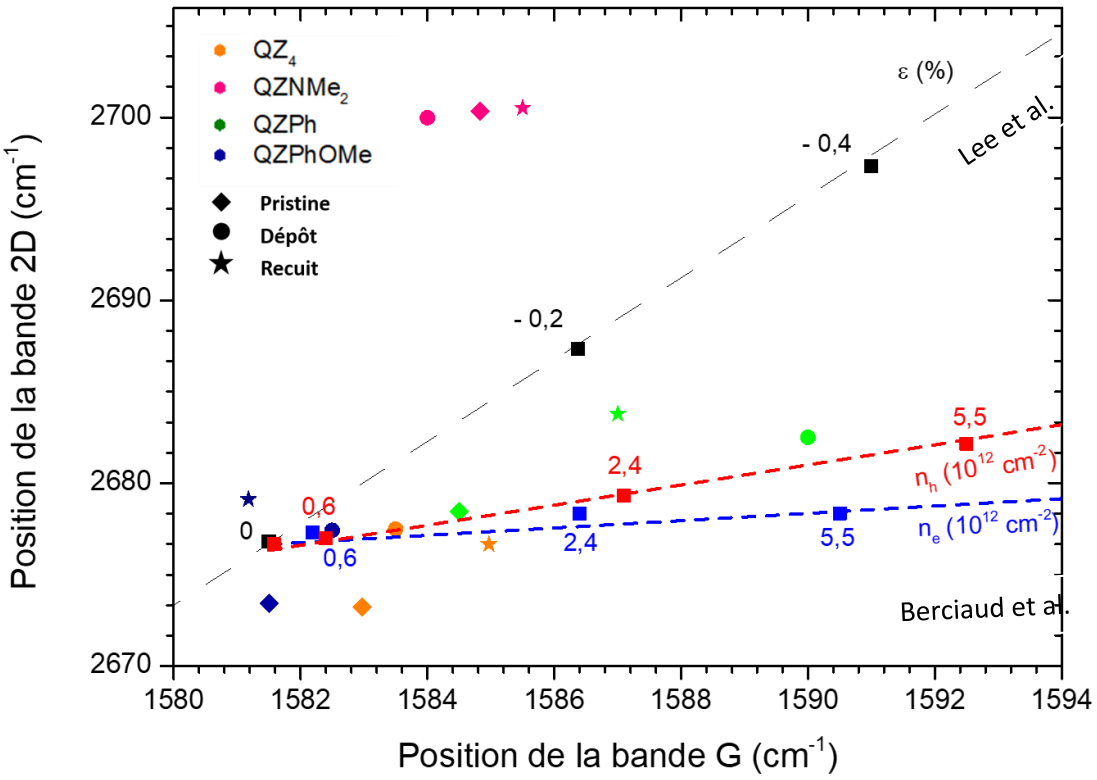


Figure 97: Position de la bande 2D (cm^{-1}) en fonction de celle de la bande G (cm^{-1}). Les droites en pointillés noire, rouge et bleue représente respectivement les contraintes (%), la concentration de trous ($x10^{12}$ cm^{-2}) et la concentration d'électrons ($x10^{12}$ cm^{-2}). Les losanges représentent les échantillons pristines, les ronds les échantillons après le dépôt et les étoiles les échantillons après le recuit post dépôt. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

(a)		Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	$\|\vec{n}\|$	4,9	2,9	5
	$\|\vec{\varepsilon}\|$	3,5	0,1	0,5
QZPh	$\|\vec{n}\|$	3,6	10,2	3,6
	$\|\vec{\varepsilon}\|$	0,2	1,3	4,2
QZPhOMe	$\|\vec{n}\|$	2,1	0,9	2,5
	$\|\vec{\varepsilon}\|$	2,6	0,4	2,3

Table 4: Table des contributions dopage / contrainte exprimées dans la base ($\overrightarrow{e_c}$, $\overrightarrow{e_h}$) pour les différents couples graphène QZ. Extraits de la figure 94.

Contraintes mécaniques

A partir de la référence de Lee et al.[196] on extrait les taux de contraintes des coordonnées de nos points expérimentaux exprimés dans la base ($\overrightarrow{e_c}$, $\overrightarrow{e_h}$ $\overrightarrow{e_e}$) (Table 5)

	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	0,09	-0,01	-0,01
QZPh	-0,01	-0,03	-0,11
QZPhOMe	0,07	-0,02	-0,06

Table 5 : Contraintes exercées sur les feuillets de graphène (en %) pour les différents systèmes QZ étudiés.

Dans la majorité des cas, la contribution des contraintes est négligeable devant celle du dopage. Néanmoins, ce n'est pas le cas pour les échantillons pristines des échantillons graphène - QZ-C_4 et graphène - QZPhOMe, dont la contribution importante des contraintes est importante. Ce résultat montre que différents feuillets préparés simultanément, c'est-à-dire lors d'une même exfoliation, peuvent avoir des états de contraintes très différents. Cette inhomogénéité peut être dû à une inhomogénéité du cristal de graphite, à l'exfoliation en elle-même, ou à une interaction inhomogène du feuillet avec le substrat de SiO_2. On retrouve également des états de contraintes non négligeables dans les phases recuites des systèmes graphène - QZPh et graphène – QZPhOMe. Il semblerait que cette modification des contraintes provienne d'un effet lié à la nature de la molécule car on ne le retrouve pas avec les QZ-C4.

Cas d'une tri couche de graphène

Le système graphène QZPhNMe$_2$ a jusqu'à maintenant été laissé de côté car les outils utilisés précédemment n'étaient valables que pour des monocouches et non pour une tri couche comme c'est le cas ici. Il existe aussi dans la littérature, des données Raman permettant de déterminer la concentration de porteur de charges ainsi que les contraintes exercées dans le cas d'une tricouche[199,200]. Elles sont présentées Figure 98.

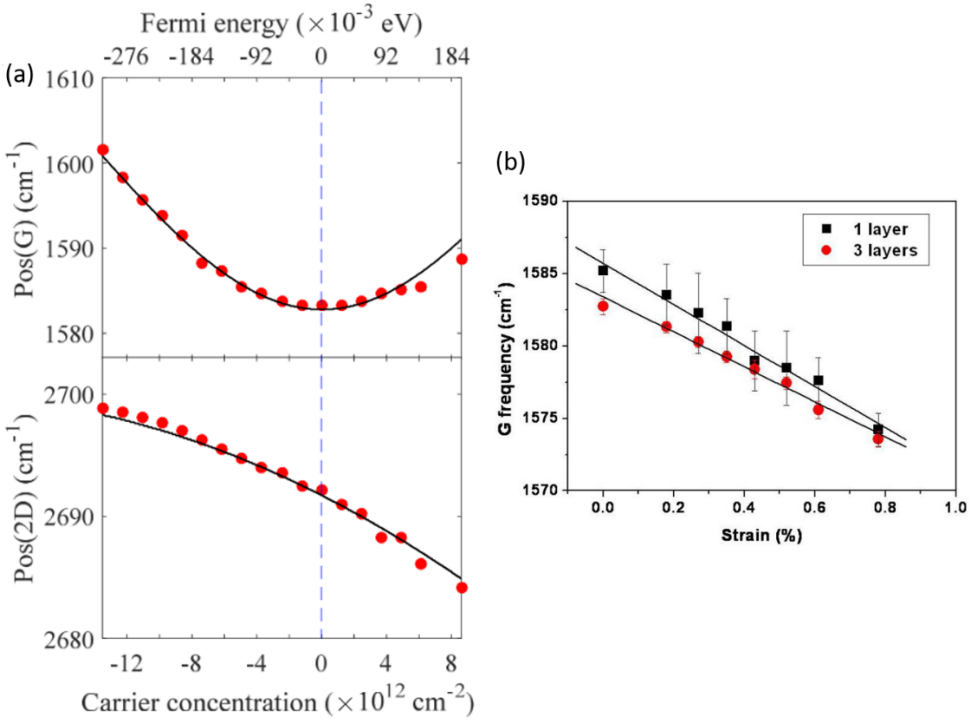


Figure 98 : (a) Position des bandes G et 2D (cm^{-1}) en fonction de la concentration de porteurs de charges (x10^{12} cm^{-2})[199] d'une tri couche de graphène. (b) Position de la bande G (cm^{-1}) en fonction de la contrainte (%)[200] d'une monocouche et d'une tri couche.

En corrélant les données obtenues expérimentalement et la littérature, il est possible d'extraire le dopage et la contrainte exercée, présentés dans la Table 6.

		Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-PhNMe$_2$	n (x10^{12}) cm^{-2}	4,21	3,44	5,10
	ε (%)	-0,12	-0,06	-0,20

Table 6: Tableau répertoriant le dopage (x10^{12} cm^{-2}) et la contrainte (%) dans le cas d'une tri couche de graphène pristine, après dépôt des molécules QZPhNMe$_2$ et après un recuit post dépôt.

Le feuillet est contraint dans l'état pristine à -0.12%, le dépôt des molécules semble le relaxer jusqu'à -0.06% alors que le recuit amplifie de nouveau cette contrainte jusqu'à -0.20%.

Pour ce qui est du dopage, le feuillet pristine donne une concentration de porteurs de charges de 4.21×10^{12} cm^{-1} (quantité bien plus élevée que pour les autres feuillets due à sa nature de tri couche). Cette quantité varie à 3.44×10^{12} cm^{-2} lors du dépôt des molécules et 5.10×10^{12} cm^{-2} lors le recuit post dépôt.

Extraction du dopage

Comme le graphène est ambipolaire il est d'abord important avant de quantifier le dopage de connaitre le type de porteurs. Pour cela, il est nécessaire de s'intéresser à la fréquence de la bande 2D et sa largeur à mi-hauteur, dont la référence est présentée Figure 99[68].

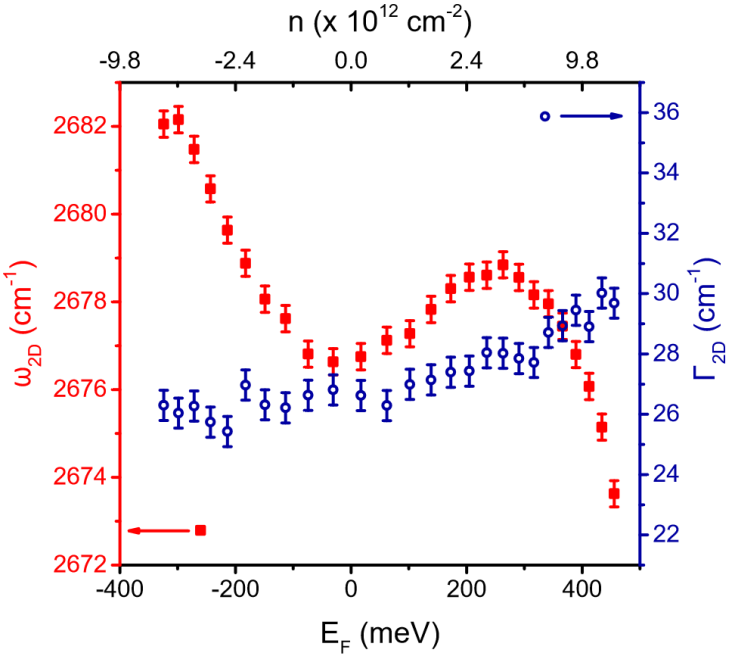


Figure 99: Dépendance au dopage de la fréquence de la bande 2D (carrés rouges, axe de gauche) et la FWHM de la bande 2D (cercles bleus, axe de droite)[68].

On peut approximer que si la fréquence de la bande 2D d'un échantillon est inférieure à 2676.5 cm^{-1}, le graphène est dopé avec des électrons, et si elle est supérieure à 2679 cm^{-1}, avec des trous. Entre ces deux valeurs, il s'agira de se fier, si possible, à la largeur à mi-hauteur de la bande.

Lors des parties précédentes, la méthode utilisée pour quantifier le dopage consistait à examiner les fréquences des bandes G et 2D, en se basant sur les travaux de Berciaud et al.[68], dont l'étude montre également une correspondance entre le dopage et les largeurs à mi-hauteur des bandes G et 2D. L'autre référence que nous avons utilisée est une étude de Das et al[197], qui

présente également des données de concentration en porteurs de charge en fonction de la fréquence de la bande G et de la bande 2D, et de la largeur à mi-hauteur de la bande G.

Nous allons alors comparer les données expérimentales que nous avons obtenues à ces deux études afin de déterminer quels paramètres utiliser pour mesurer le dopage du graphène dans nos systèmes hybrides

Les fréquences des bandes G et 2D mesurées par Berciaud et al ont été les plus appropriées. Nous n'avons pas pu nous appuyer quantitativement sur les largeurs des bandes car dans nos systèmes, certainement plus désordonnés, nous mesurons des largeurs nettement plus importantes. Les références de Das et al., basées quant à elle sur de fort dopages, manque de précision lorsqu'il s'agit d'étudier des valeurs de dopages plus faibles comme ça peut être le cas dans notre étude. Les résultats obtenus sont consignés dans la Table 7.

Dopage ($x10^{12}$ cm^{-2})

	QZ-C_4			QZPh			QZPhOMe		
Références	Pristine	Dépôt	Recuit	Pristine	Dépôt	Recuit	Pristine	Dépôt	Recuit
Largeur à mi-hauteur (Das et al.)	3,9 ± 0,10	0,5 ± 0,10	3,4 ± 0,10	<0,10	1,1 ± 0,10	<0,10 ±	0,70 ± 0,10	<0,10	<0,10
Fréquence de la bande G (Das et al.)	0,07 ± 0,10	0,19 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,27 ± 0,10	0,52 ± 0,10	0,38 ± 0,10	<0,10	0,70 ± 0,10	<0,10
Fréquences des bandes G et 2D (Berciaud et al.)	1,50 ± 0,06	1,04 ± 0,2	1,76 ± 0,10	1,46 ± 0,12	3,53 ± 0,03	1,43 ± 0,01	0,97 ± 0,07	0,72 ± 0,1	1,08 ± 0,07

Table 7 : Concentration des porteurs de charges ($x10^{12}$ cm^{-2}) des différents systèmes graphène / molécule extraits depuis plusieurs paramètres issus de plusieurs références : largeur à mi-hauteur de la bande G et fréquence de la bande G de Das et al.[201] et fréquence des bandes G et 2D de Berciaud et al.[68].

On notera que la mesure de la phase recuite du système graphène – QZPhOMe, a été faussée par un drift du dispositif et que le spectre mesuré correspond vraisemblablement à celui de la bicouche de graphène voisine de la monocouche. Nous avons donc extrait le dopage dans le cas d'une bicouche à partir des travaux de Sood et al.[202]. Finalement, les valeurs extraites de dopages qui seront retenus pour chaque système sont présentées dans la Figure 100.

		Concentration de porteurs de charges (x10^{12} cm^{-2})
QZ-C_4	Pristine	1,50 ± 0,06
	Dépôt	1,04 ± 0,20
	Recuit	1,76 ± 0,10
$QZPhNMe_2$	Pristine	4,21 ± 0,20
	Dépôt	3,44 ± 0,20
	Recuit	5,10 ± 0,20
QZPh	Pristine	1,46 ± 0,12
	Dépôt	3,53 ± 0,03
	Recuit	1,43 ± 0,01
QZPhOMe	Pristine	0,97 ± 0,07
	Dépôt	1,41 ± 0,40
	Recuit	0,60 ± 0,40

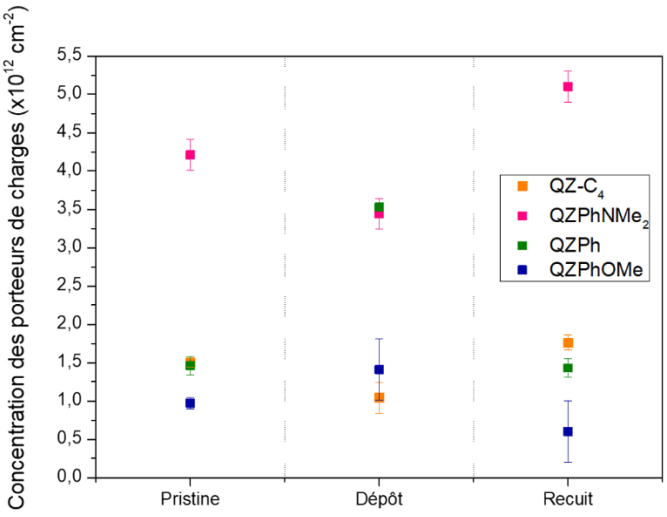


Figure 100: Tableau des valeurs de dopages des différents couples graphène / QZ. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), $QZPhNMe_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

La Figure 100 présente la valeur absolue de la concentration de porteur de charges, ne discriminant pas le transport de type p de celui de type n. Ce problème est discuté en détail à la fin de ce chapitre. Néanmoins, il reste clair que les molécules interagissent avec le graphène et le MoS_2, puisque des variations dans la concentration de porteurs de charges sont tout de même observées. De plus, l'extraction des contraintes exercées sur le feuillet permet de mettre en évidence une interaction entre la couche organique et la surface du matériau 2D, différant lors du dépôt des molécules et du recuit de ces dernières.

Asymétrie des pics

Certains spectres présentent des pics asymétriques. Si l'on écarte les déformations dues aux modes Raman des molécules (QZPh et QZPhOMe) on constate que le système graphène $QZPhNMe_2$ présente une asymétrie importante de la bande G (Figure 101). Cette réponse Raman pourrait résulter à la fois d'inhomogénéité de dopage et de contrainte à des échelles inférieures à la dimension du spot laser. On peut alors établir un lien avec la morphologie très inhomogène de cette couche organique et l'asymétrie des pics observés[203–205].

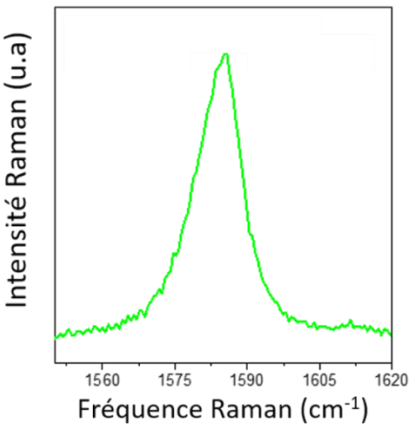


Figure 101: Spectres Raman des bandes G des feuillets de graphène lors du dépôt des $QZPhNMe_2$.

Cette observation montre aussi que les valeurs de dopage et de contrainte que nous avons obtenu à partir de nos mesures ponctuelles sont à relativiser car elles pourraient varier spatialement. La réalisation de cartographies Raman serait certainement intéressante pour approfondir l'étude.

3-3-2 Analyse Raman du MoS_2

Spectres Raman du MoS_2

Les épaisseurs des feuillets de MoS_2 étudiés ont été mesurées par réflectivité spectrale et ici sont toutes des monocouches. Les images de microscopie optique de ces feuillets sont présentées Figure 102. Les spectres Raman de chaque échantillon sont présentés Figure 103 et la Table 8 regroupe tous les paramètres extraits de ces derniers.

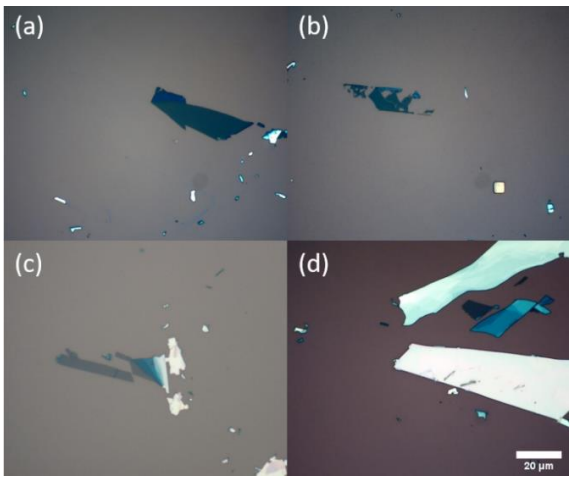


Figure 102 : images optiques des feuillets de MoS_2 utilisés pour les mesures de spectroscopie Raman avec les molécules (a) $QZ\text{-}C_4$ (b) $QZPhNMe_2$ (c) QZPh et (d) QZPhOMe. L'échelle est de 20 µm pour toutes les images. Le substrat utilisé est du SiO_2 90 nm.

Dans un premier temps, le spectre Raman du système MoS_2 – QZ-C_4 est représenté Figure 103.a. Dans l'état pristine, la bande E_{2g} se trouve à une fréquence de 384.6 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 2.66 cm^{-1}. La bande A_{1g} se trouve à 403.61 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 4.93 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules, les bandes E_{2g} et A_{1g} se décalent respectivement à 384.36 cm^{-1} et 401.97 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur sont respectivement de 2.59 et 7.09 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la bande E_{2g} a une fréquence de 384.62 cm^{-1} et la bande A_{1g} passe à 400.74 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteur valent respectivement 2.44 et 8.27 cm^{-1}.

Le spectre Raman du système MoS_2 – QZPhNMe_2 est présenté Figure 103.b. A l'état pristine, sa bande E_{2g} se trouve à une fréquence de 385.66 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 3.73 cm^{-1}. Sa bande A_{1g} est à 405.86 cm^{-1} et possède une largeur à mi-hauteur de 6.06 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules organiques, les fréquences des bandes E_{2g} et A_{1g} se décalent à 386.38 et 404.06 cm^{-1} ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur jusqu'à 3.04 et 7.55 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande E_{2g} est de 386.87 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur de 2.97 cm^{-1}, la fréquence de la bande A_{1g} est à 403.72 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur de 8.81 cm^{-1}.

La Figure 103.c présente le spectre Raman du système MoS_2 – QZPh. L'échantillon pristine présente une bande E_{2g} à une fréquence de 386.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 2.5 cm^{-1}, une bande A_{1g} à une fréquence de 405.0 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 4.4 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules organiques, la bande E_{2g} voit sa fréquence très légèrement décalée à 386.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur passer à 2.8 cm^{-1}. La fréquence de la bande A_{1g} augmente également à 404.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 5.7 cm^{-1}. Après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande E_{2g} est de 386.3 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur est de 3.4 cm^{-1}. La fréquence de la bande A_{1g} passe à 404.9 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 5.4 cm^{-1}.

Enfin, le système MoS_2 – QZPhOMe est présenté Figure 103.d. Dans l'état pristine, la bande E_{2g} se trouve à une fréquence de 386.0 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 2.7 cm^{-1}. La bande A_{1g} se trouve à une fréquence de 404.7 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 5.8 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules, les bandes E_{2g} et A_{1g} se décalent respectivement à 386.17 cm^{-1} et 404.79 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur sont inchangées. Enfin, après le recuit de la phase organique, la bande E_{2g} a une fréquence de 386.53 cm^{-1} et la bande A_{1g} passe à 404.36 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteurs respectives sont de 2.91 et 5.99 cm^{-1}.

Les paramètres extraits des spectres sont regroupés dans la Table 8.

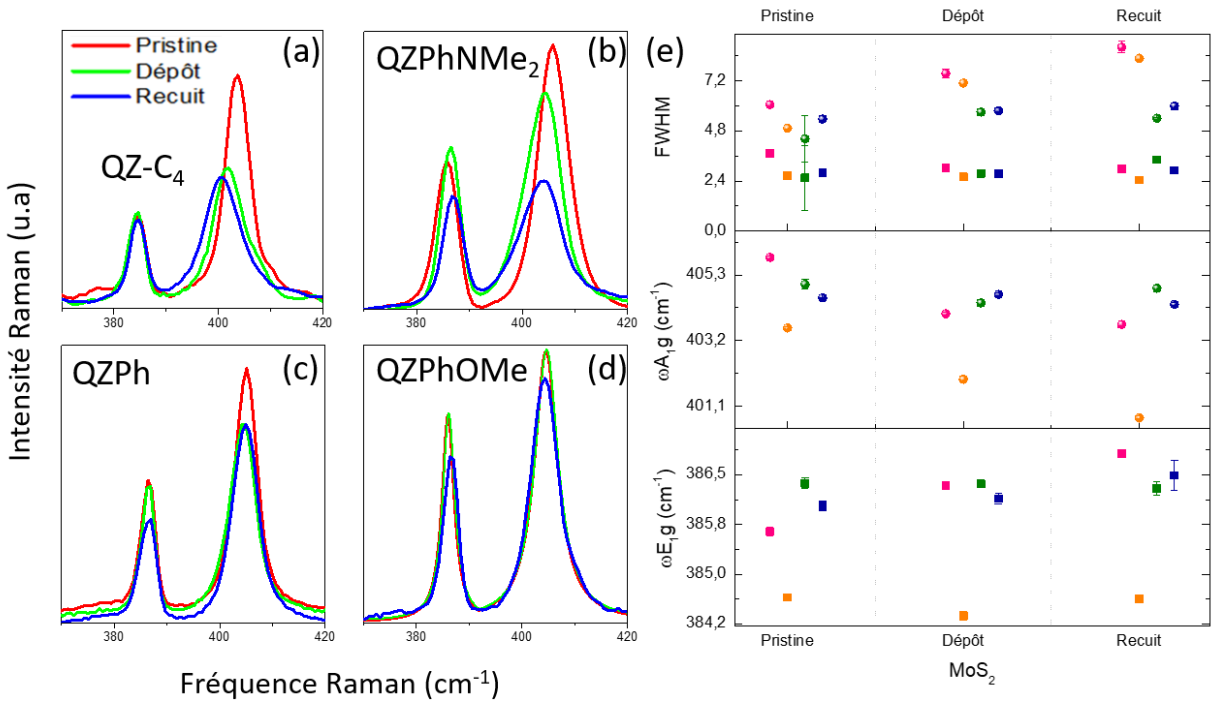


Figure 103 : Spectres Raman des systèmes MoS_2 avec (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe$_2$ (c) QZPh et (d) QZPhOMe. Les spectres rouges correspondent aux échantillons pristines, Les spectres verts correspondent aux échantillons après le dépôt des molécules QZ et les spectres bleus correspondent aux échantillons après le recuit post dépôt. (e) Paramètres extraits des ajustés des spectres (a)(b)(c) et (d) aux différentes étapes des expériences : pristine, dépôt et recuit. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

		Bande	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	Fréquence (cm^{-1})	E_2g	384,6	384,36	384,62
		A_1g	403,6	402,0	400,7
	FWHM	E_2g	2,7	2,6	2,4
		A_1g	4,9	7,1	8,3
QZPhNMe$_2$	Fréquence (cm^{-1})	E_2g	385,6	386,4	386,9
		A_1g	405,9	404,1	403,7
	FWHM	E_2g	3,7	3,0	3,0
		A_1g	6,0	7,5	8,8
QZPh	Fréquence (cm^{-1})	E_2g	386,4	386,4	386,3
		A_1g	405,0	404,4	404,9
	FWHM	E_2g	2,5	2,8	3,4
		A_1g	4,4	5,7	5,4
QZPhOMe	Fréquence (cm^{-1})	E_2g	386,1	386,2	386,5
		A_1g	404,7	404,8	404,4
	FWHM	E_2g	2,7	2,7	2,9
		A_1g	5,8	5,8	6,0

Table 8: Tableau répertoriant les différents paramètres extraits des ajustements des spectres Raman sur MoS_2 pour chaque molécule étudiée.

Contribution du dopage et de la contrainte

Les deux pics E_{2g} et A_{1g} sont sensibles au dopage et aux contraintes. Comme dans le cas du graphène, on étudie l'impact de ces deux paramètres sur les décalages des bandes E_{2g} et A_{1g} et on les compare à la littérature (Figure 104). Les contraintes mécaniques sont issues des travaux Papagelis et al.[142], dont les conditions expérimentales sont proches de celles étudiées dans ce manuscrit, et les ordres de grandeur cohérents également. On utilise également les données de Kabac et al.[137] pour le dopage. Il présente l'avantage d'avoir des valeurs de fréquence très proches des valeurs obtenues expérimentalement dans cette étude.

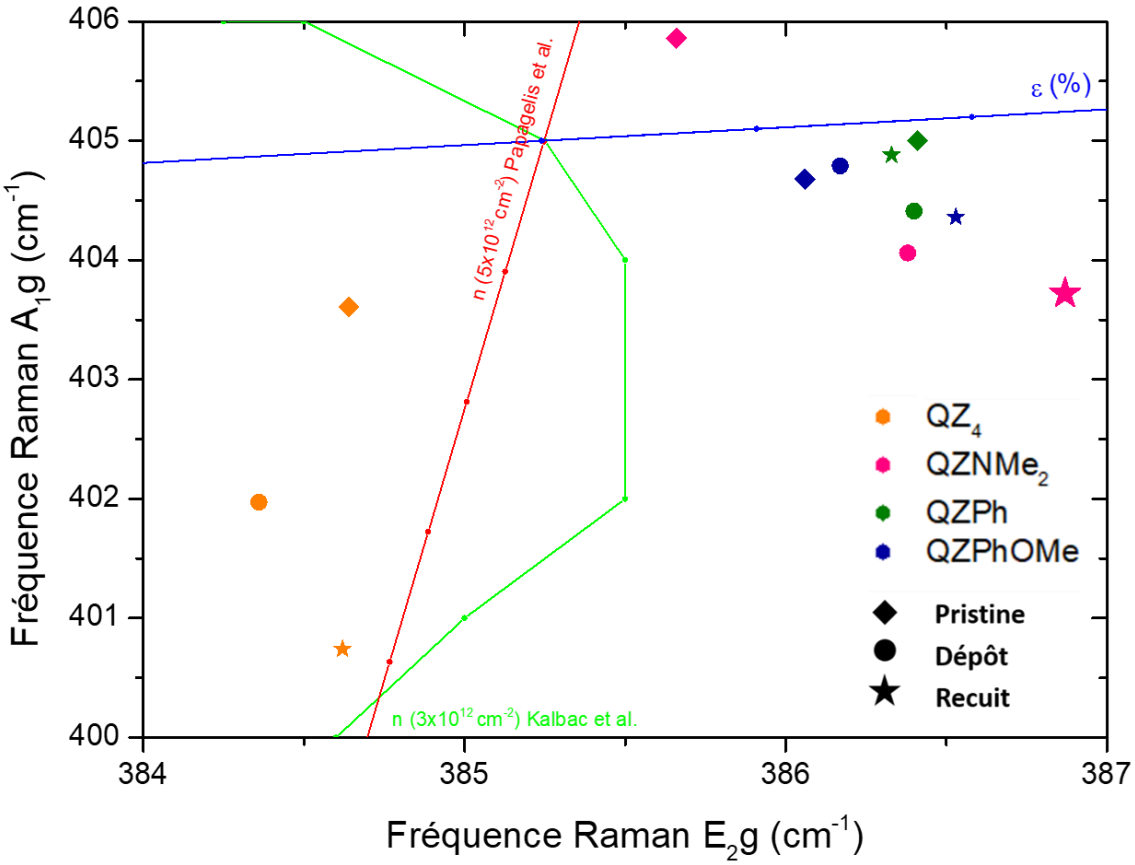


Figure 104 : Position de la bande $A_{1}g$ (cm^{-1}) en fonction de celle de la bande $E_{2}g$ (cm^{-1}). Les droites en bleu, rouge et vert représente respectivement les contraintes (%), la concentration de porteur de charges ($5x10^{12}$ cm^{-2}) suivant Papagelis et al.[142] et la concentration d'électrons ($3x10^{12}$ cm^{-2}) selon Kalbac et al.[137]. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

Les coordonnées de nos points expérimentaux exprimées dans le base ($\overrightarrow{e_c}$, $\overrightarrow{e_h}$, $\overrightarrow{e_e}$) reportées dans la Table 9.

	Référence		Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	Papagelis et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	1,1	6,1	4,9
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	15,3	16,3	17,8
	Kalbac et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	1,3	5,8	4,6
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	14,0	12,6	14,9
$QZPhNMe_2$	Papagelis et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	2,6	3,5	4,9
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	3,2	12,5	17,8
	Kalbac et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	3,0	4,1	4,7
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	6,0	8,7	14,9
QZPh	Papagelis et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	0,5	2,5	0,9
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	11,8	12,4	11,1
	Kalbac et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	0,7	2,9	1,0
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	11,1	9,6	10,1
QZPhOMe	Papagelis et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	1,5	1,1	2,7
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	8,6	9,5	13,8
	Kalbac et al.	$\|\|\vec{n}\|\|$	1,6	1,3	3,1
		$\|\|\vec{\varepsilon}\|\|$	7,1	8,4	10,9

Table 9 : Table des contributions dopage / contrainte pour les différents couples MoS_2 QZ en comparant les deux références différentes.

Contraintes mécaniques

Pour l'étude des contraintes mécaniques exercées par les molécules sur la surface de MoS_2, plusieurs références dans la littérature sont disponibles, mais souvent adaptées aux contraintes importantes, comme c'est le cas de l'étude Li et al.[143], qui utilise une nouvelle méthode d'encapsulation des feuillets de MoS_2 par un polymère Cependant ne prenne pas en compte la contribution de la bande A_1g. C'est pourquoi il nous est apparu plus rigoureux d'utiliser les données de Papagelis et al.[142]. Les valeurs de contraintes extraites de la Figure 104 sont présentées dans la Table 10.

ε (%)	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	-0,09	-0,17	-0,01
$QZPhNMe_2$	0,05	0,19	0,27
QZPh	0,18	0,19	0,17
QZPhOMe	0,13	0,14	0,21

Table 10: Contraintes mécaniques (%) exercées sur les feuillets de MoS_2 pour les différentes molécules QZ, aux différentes étapes de l'expérience.

On constate qu'à l'exception des $QZphNMe_2$, les états de contraintes des feuillets de MoS_2 évoluent peu sous l'effet des dépôts de molécule et des recuits. Cependant, les états de contraintes initiaux diffèrent d'une expérience à l'autre, ce qui ne permet pas de conclure simplement sur l'impact des molécules.

Par contre, dans le cas des $QZphNMe_2$, la contrainte initialement faible évolue significativement à chaque étape.

Extraction du dopage

Le dopage a été extrait depuis plusieurs références de la littérature. D'abord, depuis les fréquences des bandes E_{2g} et A_{1g} de la figure 104 selon Papagelis et al. et selon Kalbac et al., mais également en se basant sur la largeur à mi-hauteur selon Kalbac et al.[136,137]. La Figure 105 présente la fréquence de la bande A_1g en fonction de la différence de fréquence entre la bande A_1g et E_2g, elle inclut une droite de variation du potentiel[137], qui est proportionnel à la concentration de porteur de charges.

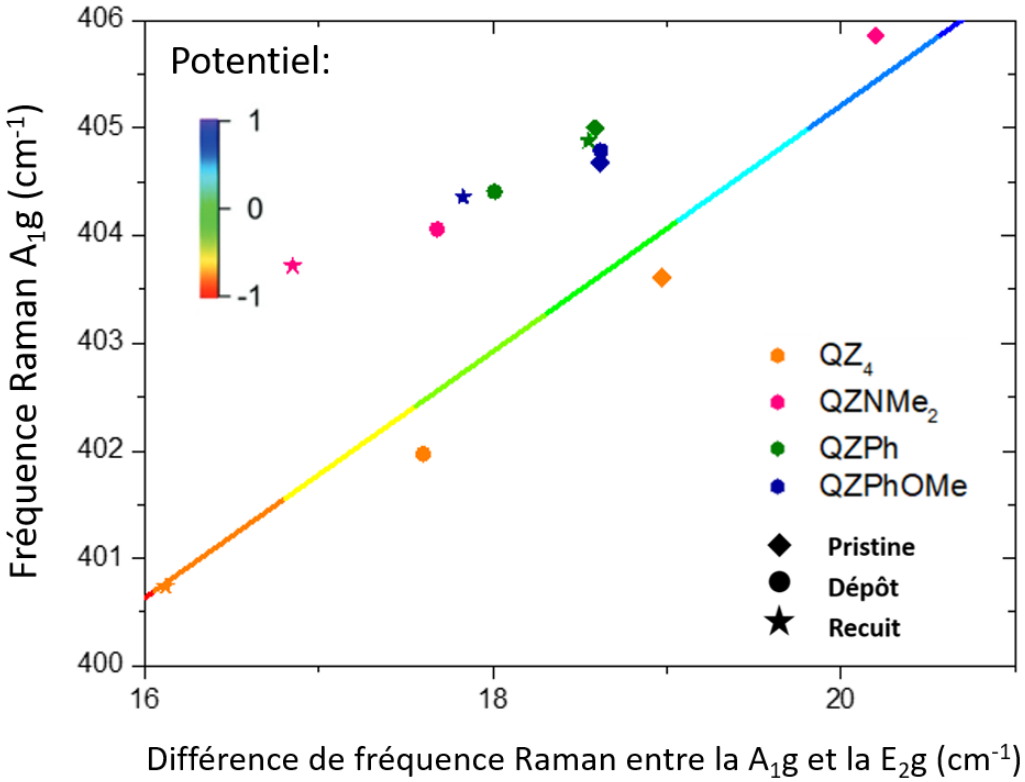


Figure 105: Fréquence de la bande A_1g en fonction de la différence de fréquence entre la bande A_1g et E_2g. L'échelle colorée représente la variation de potentiel. Les losanges représentent les échantillons pristines, les ronds les échantillons après le dépôt et les étoiles les échantillons après le recuit post dépôt. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

La tendance générale dégagée sur cette figure est que tous les points expérimentaux sont dans une zone dopée n.

Les valeurs de concentration en porteurs de charges obtenues à partir des différentes méthodes sont regroupées dans la Table 11. Il regroupe les références de variations de fréquence de la Figure 104, mais également les variations de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de Kalbac et al.[137].

	Référence	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ-C_4	ωA_1g et ωE_2g (Papagelis et al.)	6,20 ± 0,14	13,4 ± 0,09	19,4 ± 0,10
	ωA_1g et ωE_2g (Kalbac et al.)	2,23 ± 0,76	5,30 ± 0,77	8,98 ± 0,76
	FWHM A_1g (Kalbac et al.)	N/A	1,5 ± 0,1	5,1 ± 0,1
$QZPhNMe_2$	ωA_1g et ωE_2g (Papagelis et al.)	3,82 ± 0,12	5,14 ± 0,1	7,21 ± 0,11
	ωA_1g et ωE_2g (Kalbac et al.)	2,00 ± 0,12	2,69 ± 0,1	4,09 ± 0,40
	FWHM A_1g (Kalbac et al.)	1,8 ± 0,1	3,6 ± 0,1	6,7 ± 0,1
QZPh	ωA_1g et ωE_2g (Papagelis et al.)	0,73 ± 0,23	3,67 ± 0,16	1,32 ± 0,22
	ωA_1g et ωE_2g (Kalbac et al.)	0,54 ± 0,23	2,23 ± 0,16	0,77 ± 0,22
	FWHM A_1g (Kalbac et al.)	0,70 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1
QZPhOMe	ωA_1g et ωE_2g (Papagelis et al.)	2,20 ± 0,14	1,61 ± 0,14	3,97 ± 0,31
	ωA_1g et ωE_2g (Kalbac et al.)	1,23 ± 0,14	1,00 ± 0,14	2,38 ± 0,31
	FWHM A_1g (Kalbac et al.)	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Table 11: Concentration des porteurs de charges ($x10^{12}$ cm^{-2}) des différents systèmes MoS_2 / molécule extraits depuis plusieurs paramètres issus de plusieurs références : les fréquences Raman des bandes A_1g et E_2g (ωA_1g et ωE_2g) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de Kalbac et al[137] de les fréquences Raman des bandes A_1g et E_2g (ωA_1g et ωE_2g) issus des travaux de Papagelis et al[142].

Les tendances générales sont les mêmes quelle que soit la méthode utilisée. Les valeurs de dopage obtenues par les données de Papagelis et al. sont extraites pour de forts dopages et sont donc des valeurs de références éloignées de ceux de nos échantillons originaux. Ceux obtenus avec uniquement la largeur à mi-hauteur ne prennent pas en compte la contrainte, c'est pourquoi la suite de cette étude prendra les données de fréquences de Kalbac et al. comme valeurs extraites.

La présentation de trois de ces méthodes est néanmoins importante car, en plus de souligner la difficulté de trouver une bibliographie unanime sur le Raman du MoS_2, elle confronte des visions différentes.

Les variations de concentrations en porteurs de charges des échantillons de MoS_2 obtenus avec les différentes molécules QZ, sont présentées Figure 106.

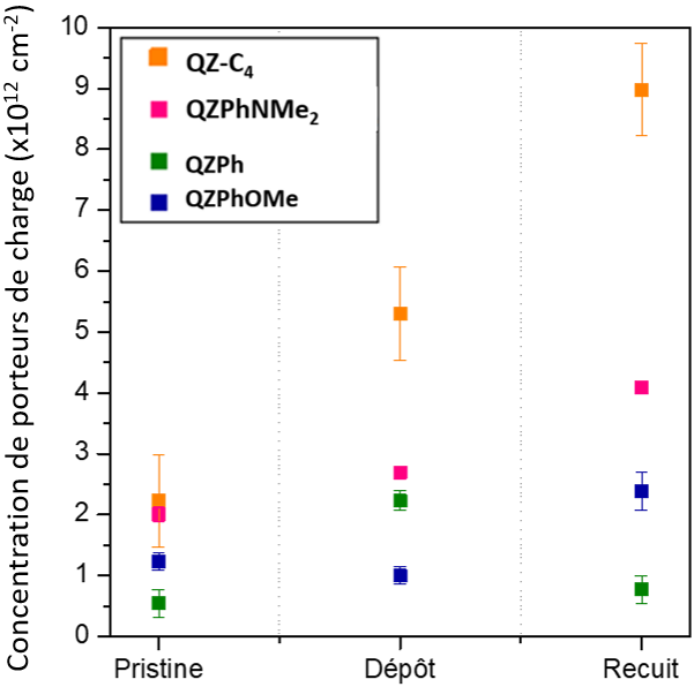


Figure 106 : Evolution de la concentration de porteur de charges (x10^{12} cm^{-2}) sur les systèmes MoS_2 QZ durant les différentes étapes de l'expérience. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe$_2$, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

Les échantillons de MoS_2 pristine présentent de légères variations de dopage à l'état pristine malgré le fait qu'ils soient issus du même cristal et de la même exfoliation. Les différents substituants des molécules QZ ont des effets distincts sur les transistors de MoS_2. Les QZ-C_4 et les QZPhNMe$_2$ dopent très fortement les canaux lors du dépôt des molécules et du recuit de ces dernières. C'est d'ailleurs lors du dépôt de ces deux molécules que la variation de contrainte du feuillet est la plus importante, montrant qu'il y a bien une interaction entre la couche organique et la surface. L'hétérostructure MoS_2 – QZPh présente une légère augmentation de dopage lors du dépôt des molécules, qui retourne à l'état pristine lors du recuit. Cela est dû au fait que les molécules sont entièrement désorbées lors du recuit, comme le montre son spectre Raman dont la signature Raman des molécules disparaît lors de cette étape. Enfin, les QZPhOMe ne semblent pas impacter significativement le MoS_2 lors du dépôt. Lors du recuit de ces derniers, un léger dopage du canal du transistor est notable.

Asymétrie des pics

Certaines asymétries de pics sont présentes dans les spectres Raman de MoS_2. En effet, dans le cas du système comprenant les molécules QZPhNMe, une asymétrie de la bande A_{1g} apparait lors du dépôt des molécules et s'amplifie après le recuit (Figure 107.a). Une nouvelle

fois, nous pensons que cet effet pourrait être dû au manque d'uniformité et d'ordre du film organique (Figure 107.b).

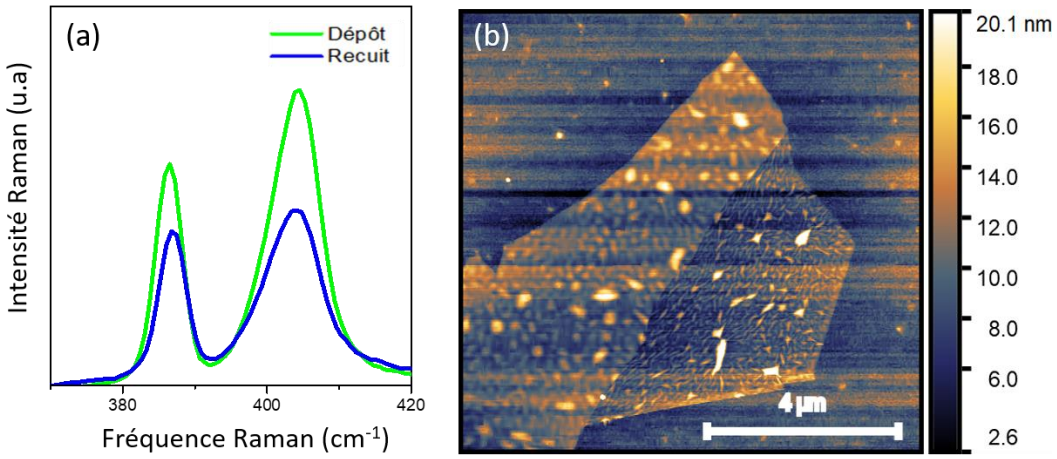


Figure 107: (a) Spectre Raman du système MoS_2 – QZPhNMe$_2$ lors du dépôt des molécules (vert) et lors du recuit de la phase organique (bleu). (b) Image AFM de la phase recuite du même système mesurée sur un échantillon différent.

3-3-3 Analyse Raman du WSe_2

Les feuillets de WSe_2 étudiés sont présentés Figure 108. Le nombre de couches des échantillons est mesuré par réflectivité spectrale. Tous les échantillons sont des monocouches. Les spectres Raman associés à ces feuillets, aux différentes étapes de l'expérience, sont présentées Figure 109.

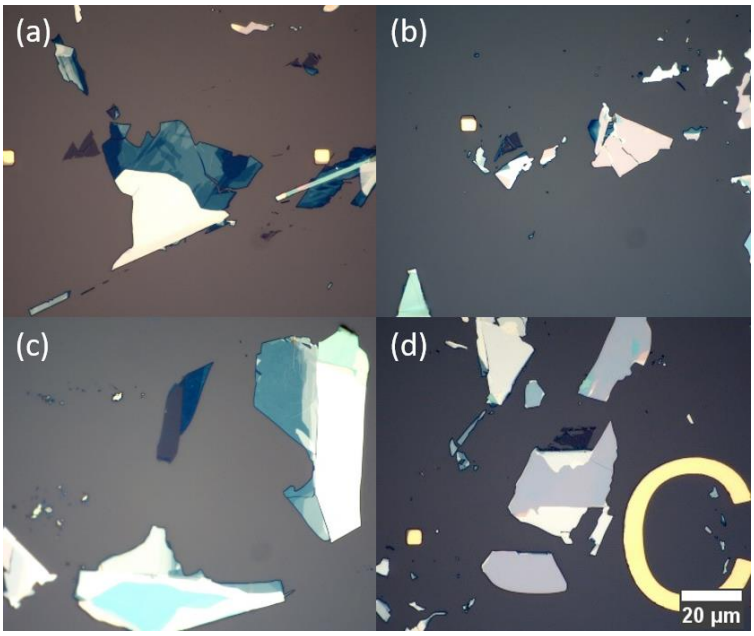


Figure 108: images optiques des feuillets de WSe_2 utilisés pour les mesures de spectroscopie Raman avec les molécules (a) QZ-C_4 (b) $QZPhNMe_2$ (c) QZPh et (d) QZPhOMe. L'échelle est de 20 µm pour toutes les images. Le substrat utilisé est du SiO_2 90 nm.

Dans un premier temps, le spectre Raman du système WSe_2 – QZ-C_4 est représenté Figure 109.a. Dans l'état pristine, la bande E_{1g} se trouve à une fréquence de 251.3 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 2.6 cm^{-1}. La bande A_{1g} se trouve à 260.0 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 4.4 cm^{-1}. Après le recuit de la phase organique, la bande E_{1g} a une fréquence de 251.0 cm^{-1} et la bande A_{1g} passe à 259.6 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteur valent respectivement 3.2 et 4.8 cm^{-1}. La phase dépôt n'a pas pu être mesurée dû à une trop grande épaisseur de molécules sur la surface.

Le spectre Raman du système WSe_2 – $QZPhNMe_2$ est présenté Figure 109.b. A l'état pristine, sa bande E_{1g} se trouve à une fréquence de 250.8 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 3.4 cm^{-1}. Sa bande A_{1g} est à 260.8 cm^{-1} et possède une largeur à mi-hauteur de 4.7 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules organiques, les fréquences des bandes E_{1g} et A_{1g} se décalent très légèrement à 250.1 et 259.3 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur sont de 4.8 et 2.2 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande E_{1g} est de 250.4 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur de 4.2 cm^{-1}, la fréquence de la bande A_{1g} est à 259.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur de 3.7 cm^{-1}.

La Figure 109.c présente le spectre Raman du système WSe_2 – QZPh. L'échantillon pristine présente une bande E_{1g} à une fréquence de 251.1 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 2.6 cm^{-1}, une bande A_{1g} à une fréquence de 263.0 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 2.8 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules organiques, la bande E_{1g} voit sa fréquence décalée à 250.5 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur passer à 3.0 cm^{-1}. La fréquence de la bande A_{1g} est décalée à 261.4 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 3.3 cm^{-1}. Après le recuit de la phase organique, la fréquence de la bande E_{1g} est de 250.0 cm^{-1}, sa largeur à mi-hauteur est de 3.1 cm^{-1}. La fréquence de la bande A_{1g} passe à 261.9 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur à 3.1 cm^{-1}.

Enfin, le système WSe_2 – QZPhOMe est présenté Figure 109.d. Dans l'état pristine, la bande E_{1g} se trouve à une fréquence de 250.6 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 2.8 cm^{-1}. La bande A_{1g} se trouve à une fréquence de 262.1 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur vaut 4.8 cm^{-1}. Après le dépôt des molécules, les bandes E_{1g} et A_{1g} se décalent respectivement à 250.6 cm^{-1} et 261.4 cm^{-1} et leurs largeurs à mi-hauteur sont respectivement à 3.3 et 4.7 cm^{-1}. Enfin, après le recuit de la phase organique, la bande E_{1g} a une fréquence de 250.6 cm^{-1} et la bande A_{1g} passe à 262.0 cm^{-1}. Leurs largeurs à mi-hauteurs respectives sont de 3.1 et 5.0 cm^{-1}.

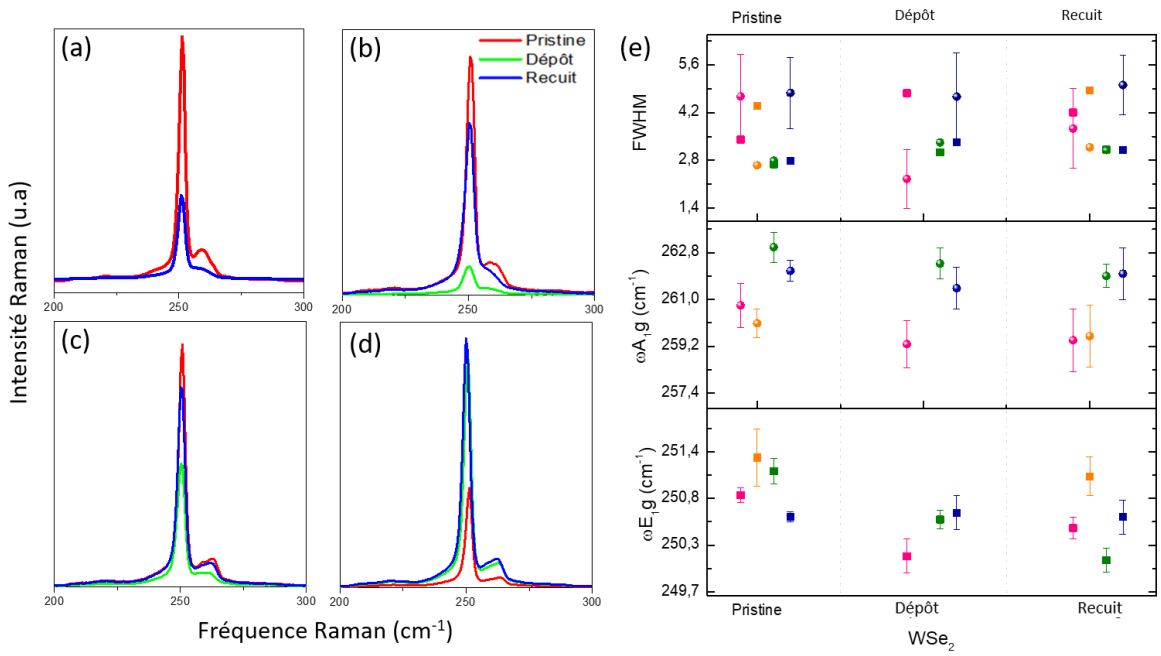


Figure 109 : Spectres Raman des systèmes WSe_2 avec (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe_2 (c) QZPh et (d) QZPhOMe. Les spectres rouges sont les échantillons pristines, les verts après le dépôt des molécules QZ et les bleus après le recuit post dépôt. (e) Paramètres extraits des fits des spectres (a)(b)(c) et (d) aux différentes étapes des expériences : pristine, dépôt et recuit. Les carrés représentent les paramètres de la bande E_1g et les ronds ceux de la bande A_1g. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe_2, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu).

La Table 12 répertorie toutes ces données. Le manque de bibliographie concernant les mesures quantitatives de dopage en Raman du WSe_2 rend difficile une quelconque interprétation. Néanmoins, la tendance générale est qu'il n'y a pas de variations remarquables quelles que soient les QZ utilisées.

		Bande	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ_4	Fréquence (cm^{-1})	E_1g	251,28	N/A	251,06
		A_1g	260	N/A	259,59
	FWHM	E_1g	2,65	N/A	3,18
		A_1g	4,40	N/A	4,85
$QZPhNMe_2$	Fréquence (cm^{-1})	E_1g	250,83	250,11	250,44
		A_1g	260,78	259,28	259,43
	FWHM	E_1g	3,42	4,77	4,21
		A_1g	4,68	2,25	3,75
QZPh	Fréquence (cm^{-1})	E_1g	251,11	250,55	250,06
		A_1g	263,00	262,39	261,90
	FWHM	E_1g	2,65	3,02	3,12
		A_1g	2,81	3,33	3,09
QZPhOMe	Fréquence (cm^{-1})	E_1g	250,58	250,62	250,58
		A_1g	262,15	261,45	262,02
	FWHM	E_1g	2,79	3,32	3,11
		A_1g	4,77	4,66	5,00

Table 12 :Tableau répertoriant les différents paramètres extraits des ajustés des spectres Raman sur WSe_2 pour chaque molécule étudiée. Le nom de la molécule est présenté à la première colonne de la première ligne de chaque tableau. La notation N/A correspond à une donnée non disponible.

3-5 Discussion

Dans cette partie, nous discutons les informations obtenues expérimentalement à partir des corrélations observées, entre la morphologie des films organiques, les propriétés de transport et les propriétés vibrationnelles des hétérostructures hybrides étudiées.

Les expériences réalisées ont permis de déterminer plusieurs grandeurs physiques : la densité et le type de porteur de charges, la mobilité FET, le taux de contrainte et une estimation de l'inhomogénéité de dopage.

Ces grandeurs ont été déterminées, de manière quantitative, pour 12 couples molécule / matériau 2D, formés par 4 types de quinones zwitterioniques, différant par leur substituant (R= C_4, $PhNMe_2$, Ph et PhOMe) et 3 matériaux bidimensionnels (graphène, MoS_2, WSe_2).

Nous avons également étudié l'influence d'un recuit des hétérostructures sur ces grandeurs.

Dans un premier temps, nous avons observé que les taux de dopage induits dépendaient fortement du type de molécules, du matériau bidimensionnel et du recuit. Les concentrations de porteurs de charge extraites en transport et en spectroscopie Raman de chaque système matériau

2D / molécule sont consignés dans la Table 13. Une représentation graphique est présentée Figure 110.

Molécule QZ	Méthode	Graphène			MoS_2			WSe_2		
		Pristine	Dépôt	Recuit	Pristine	Dépôt	Recuit	Pristine	Dépôt	Recuit
QZ_4	Transport	2,92 ± 0,15	1,62 ± 0,11	N/A	1,60 ± 0,23	3,66 ± 0,31	4,09 ± 0,30	1,54 ± 0,45	1,54 ± 0,45	1,36 ± 0,45
	Raman	1,50 ± 0,06	1,04 ± 0,20	1,76 ± 0,10	2,23 ± 0,76	5,30 ± 0,77	8,98 ± 0,77	N/A	N/A	N/A
$QZPhNMe_2$	Transport	2,40 ± 0,15	1,18 ± 0,11	N/A	-1,24 ± 0,23	-0,66 ± 0,18	0,65 ± 0,20	4,71 ± 0,45	4,57 ± 0,45	4,28 ± 0,45
	Raman	4,21 ± 0,20	3,44 ± 0,20	5,10 ± 0,20	2,00 ± 0,12	2,69 ± 0,1	4,09 ± 0,11	N/A	N/A	N/A
QZPh	Transport	N/A	N/A	N/A	2,65 ± 0,10	4,02 ± 0,31	2,32 ± 0,14	1,96 ± 0,45	1,84 ± 0,45	1,80 ± 0,45
	Raman	1,46 ± 0,12	3,53 ± 0,03	1,43 ± 0,01	0,54 ± 0,23	2,23 ± 0,16	0,77 ± 0,22	N/A	N/A	N/A
QZPhOMe	Transport	N/A	N/A	N/A	0,28 ± 0,14	1,45 ± 0,30	1,28 ± 0,31	4,56 ± 0,45	4,63 ± 0,45	4,70 ± 0,45
	Raman	0,97 ± 0,07	1,41 ± 0,40	0,60 ± 0,40	1,23 ± 0,14	1,00 ± 0,14	2,38 ± 0,31	N/A	N/A	N/A

Table 13 : Tableau résumant les données de dopage (x10^{12} cm^{-2}) issues du transport et de la spectroscopie Raman pour les matériaux 2D graphène, MoS_2 et WSe_2 avec les différentes molécules QZ étudiées aux différentes étapes du processus.

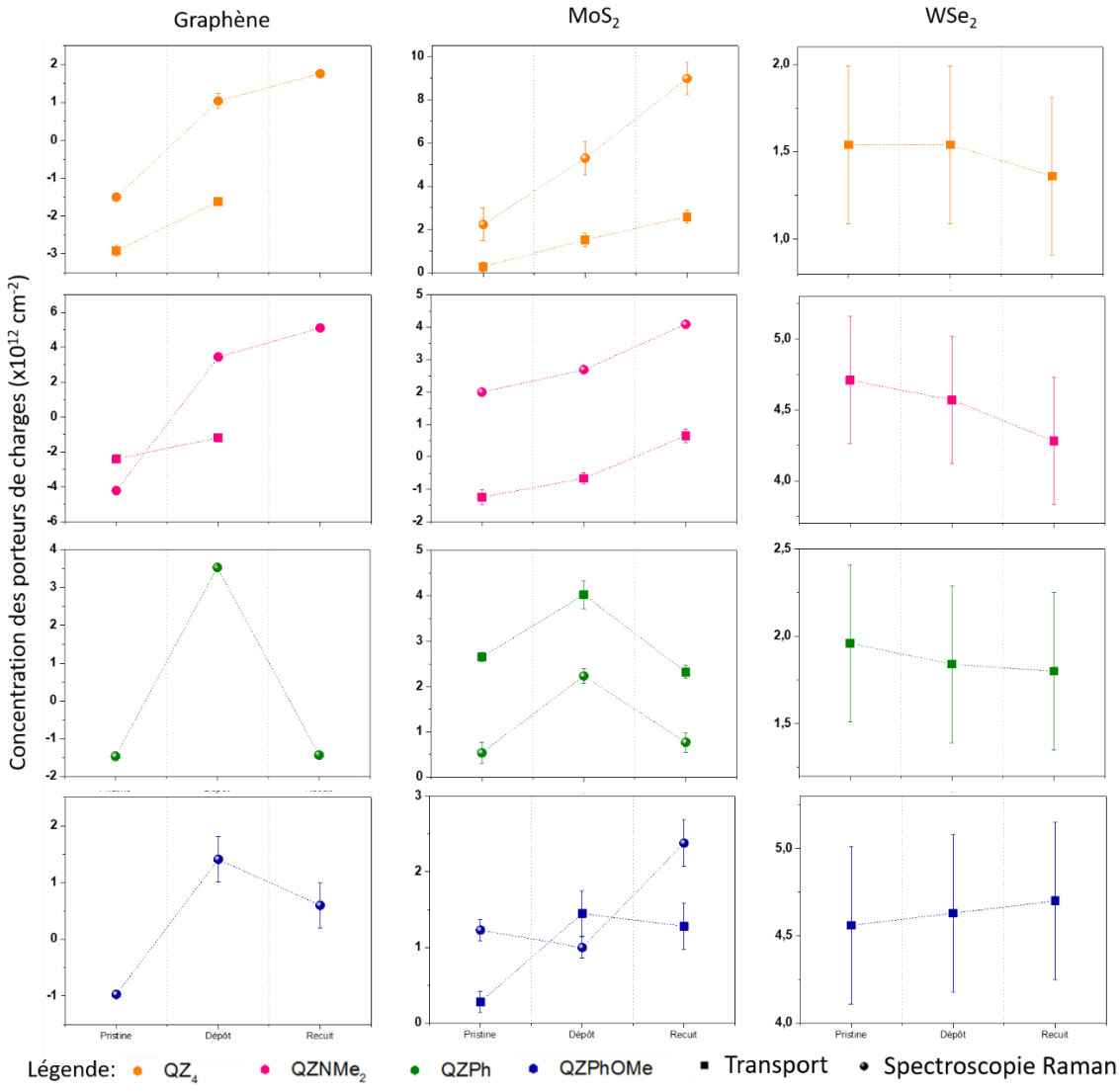


Figure 110 : Dopage en fonction des différentes étapes du processus pour les échantillons de graphène, de MoS_2 et de WSe_2 avec les différentes molécules QZ étudiées. Les carrés représentent

les mesures de transport et les ronds celles de spectroscopie Raman. Les molécules sont distinguées par couleur : QZ-C_4 (orange), QZPhNMe_2, (rose), QZPh (vert) et QZPhOMe (bleu). Seul le transport des électrons est représenté pour les systèmes de WSe_2.

La variation de concentration de porteurs de charges est due à des transferts de charges depuis les molécules vers le matériau 2D. Tous ces transferts sont des transferts d'électrons.

Même si les tendances sont identiques, on observe des différences entre les résultats obtenus par transport et ceux obtenus par spectroscopie Raman. Ces différences peuvent avoir plusieurs origines : ce ne sont pas les mêmes échantillons, ils n'ont pas les mêmes épaisseurs et, les résultats sont obtenus par deux expériences distinctes. On peut également supposer que des effets photo induits pourraient être engendrés par l'irradiation laser.

Certaines inhomogénéités de dopage importantes, comme c'est le cas avec les hétérostructures contenant des QZPhNMe_2, peuvent également influer sur les mesures de spectroscopie Raman réalisées localement. On observe une nette corrélation entre ces inhomogénéités de dopage supposées sur les spectres Raman et une inhomogénéité de la surface du film organique imagée par AFM. Une cartographie Raman de toute la surface des hétérostructures contenant des QZPhNMe_2 pourrait être utile pour éclaircir ce point.

Dans le cas des hétérostructures à base de graphène, il manque des données de transport qui nous renseigneraient avec plus d'assurance sur le changement de comportement de type p à n. En effet, tous les échantillons pristines mesurés en transport sont de type p, et c'est ce postulat que nous avons adopté pour l'interprétation des données Raman.

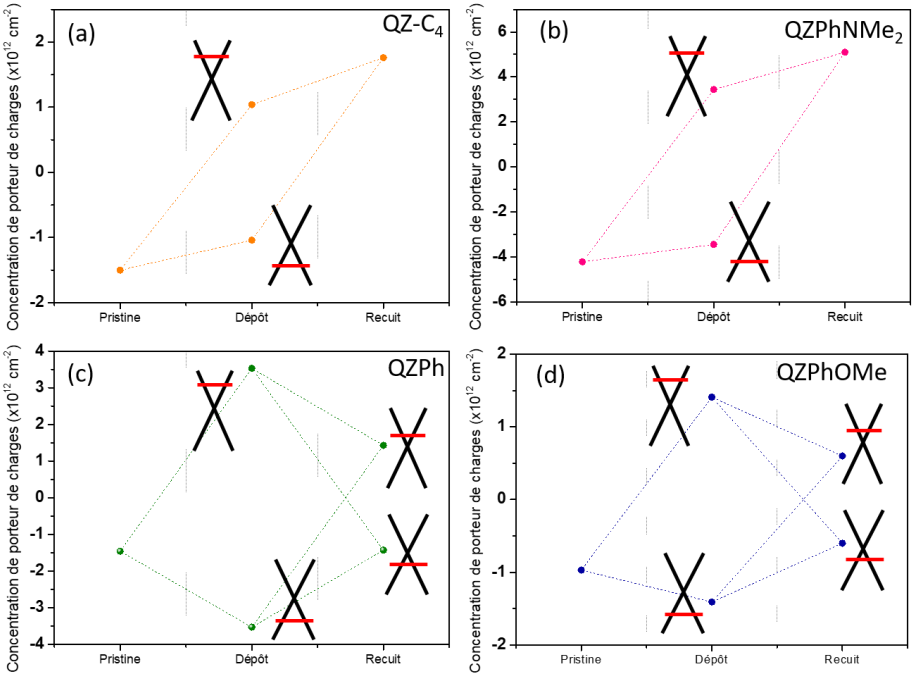


Figure 111 : Evolution de la concentration des porteurs de charges pour les hétérostructures graphène (a) QZ-C_4 (b) QZPhNMe_2 (c) QZPh et (d) QZPhOMe. En l'absence de mesures de

transport, il est impossible d'assurer avec certitude si le transistor reste de type p ou devient de type n après le dépôt et/ou le recuit de la phase organique, c'est pourquoi les deux cas sont représentés ici.

Lors du dépôt des molécules, il est impossible, à partir de la seule réponse Raman, de savoir si le type de porteurs du graphène change de trous à électrons. Les deux cas sont envisagés et illustrés sur la figure 109. Les mesures de transport réalisées après le dépôt des molécules et après le recuit sont nécessaires pour éclaircir ce point.

Nous avons montré également que le recuit de la couche organique influe fortement sur la concentration de porteurs de charges. En effet, certaines molécules QZ changent de morphologie durant la phase de recuit et la couche moléculaire tend à mieux s'organiser. Ce n'est pas le cas des QZPh, qui désorbent lors du recuit pour rendre au transistor ses caractéristiques initiales.

La Table 14 présente un classement des différents systèmes en fonction de la variation de concentration de porteurs de charges par rapport à l'échantillon pristine. Certaines approximations ont été faites pour ce classement : la méthode ayant donné la plus grande variation de concentration de porteur de charges a été retenue, et l'hypothèse selon laquelle les échantillons de graphène pouvaient passer du type p au type n a été appliquée. Les systèmes de WSe_2, totalement inerte au transfert de charges des QZ, n'a pas été inclus dans ce classement.

Classement	Système	Variation de concentration de porteur de charge par rapport à l'échantillon pristine (x10^{12} cm^{-2})
1	Graphène – $QZPhNMe_2$ (recuit)	9,31
2	MoS_2 – $QZ\text{-}C_4$ (recuit)	6,75
3	MoS_2 – $QZPhNMe_2$ (recuit)	6,09
4	Graphène – $QZPhNMe_2$ (dépôt)	4,99
4	Graphène – QZPh (dépôt)	4,99
6	MoS_2 – $QZPhNMe_2$ (dépôt)	4,69
7	Graphène – $QZ\text{-}C_4$ (recuit)	3,26
8	MoS_2 – $QZ\text{-}C_4$ (dépôt)	3,07
9	Graphène – $QZ\text{-}C_4$ (dépôt)	2,54
10	Graphène – QZPhOMe (dépôt)	2,38
11	Graphène – QZPhOMe (recuit)	1,53
12	MoS_2 – QZPh (dépôt)	1,37
13	MoS_2 – QZPhOMe (dépôt)	1,17
14	MoS_2 – QZPhOMe (recuit)	1,00
15	MoS_2 – QZPh (recuit)	0,32
16	Graphène – QZPh (recuit)	0,03

Table 14 : Tableau du classement des différents systèmes graphène et MoS_2 étudiés lors de cette étude comparative en fonction de la variation de la concentration de porteurs de charges (x10^{12} cm^{-2}) par rapport à l'échantillon pristine. La méthode ayant donné la plus grande variation de

concentration de porteur de charges a été retenue, et l'hypothèse selon laquelle les échantillons de graphène pouvaient passer du type p au type n a été appliquée.

Cette étude comparative a également permis d'étudier l'évolution de certains paramètres caractéristiques des transistors après dépôt des molécules QZ et après recuit. Le rapport I_{ON}/I_{OFF} est inchangé pour la quasi-totalité des systèmes. La mobilité FET est toujours conservée lorsque le substrat utilisé est SiO_2 300 nm, mais se dégrade pour des échantillons de graphène de haute mobilité ayant comme substrat du hBN. Nous sommes donc parvenus à induire un dopage sélectif, c'est-à-dire modifier la concentration de porteurs de charges sans dégrader les autres paramètres du transistor à effet de champ.

Les mesures de spectroscopie Raman ont également mis en évidence la présence de contraintes mécaniques exercées par la couche de molécules sur les surfaces des matériaux bidimensionnels. Bien qu'elles soient relativement faibles, elles sont néanmoins susceptibles d'évoluer lors du recuit de la phase organique.

Les perspectives pour compléter cette étude sont vastes. En ce qui concerne le recuit initial, la température appliquée est la même pour tous les matériaux, c'est la température limite de désulfurisation du MoS_2. Pour le graphène, il est possible de recuire à plus haute température pour obtenir des surfaces de meilleure qualité. Dans le cas du WSe_2, c'est peut-être aussi le cas. Il pourrait être intéressant d'investiguer de manière plus systématique l'influence de la température de recuit de la couche organique. Par exemple, la température fixée était trop élevée pour les QZPh, puisque les molécules désorbent de la surface, alors qu'elle était peut-être trop basse pour les QZPhOMe qui ne semblaient pas impactés par ces changements.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été consacrés à l'élaboration d'hétérostructures hybrides à base de graphène, MoS_2 et WSe_2 et de quinones zwiterrioniques et à l'étude de leurs propriétés électroniques et vibrationnelles.

Dans le premier chapitre, essentiellement bibliographique, nous avons présenté les propriétés cristallographiques, électroniques et vibrationnelles des matériaux bidimensionnels ainsi que leurs différentes techniques de préparations. Par la suite, nous avons présenté les caractéristiques Raman des matériaux étudiés et leur évolution en fonction du nombre de couches, des contraintes exercées ainsi que du dopage. Nous avons ensuite présenté un état de l'art des transistors à base de matériaux 2D. Enfin, nous avons présenté les hétérostructures de van der Waals et les hétérostructures hybrides notamment à travers les transferts de charges qui ont lieu dans ces systèmes. Nous avons également présenté une étude bibliographique sur la croissance moléculaire sur les matériaux 2D

Le second chapitre a été consacré à la présentation des méthodes expérimentales. La première partie de ce chapitre est consacrée à la fabrication des échantillons, depuis l'exfoliation mécanique des feuillets des différents matériaux étudiés, jusqu'à la fabrication des transistors à effet de champ par des méthodes de lithographie et de gravure. Nous avons ensuite présenté les quinones zwitterioniques utilisées dans cette étude, leurs propriétés physiques et leurs propriétés d'auto assemblage. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté le réacteur développé pour réaliser les dépôts moléculaires et les mesures *in situ* de transport et de spectroscopie Raman. Par la suite, une brève introduction à la microscopie à force atomique est présentée ainsi qu'une partie consacrée au traitement des données.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les premiers résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse. Ils concernent les hétérostructures de van der Waals hybrides MoS_2 – QZ-C_4. Des mesures de transport des transistors à effet de champ en MoS_2 ont été réalisées au cours du temps lors du dépôt des molécules QZ-C_4 et lors du recuit. Ces dernières ont montré une augmentation du courant, comprenant certaines irrégularités au cours de son évolution. Ces irrégularités, répétables sur plusieurs échantillons, ont été étudiées à l'aide de mesures de transport en fonction de la tension de grille et d'images de topographie des films organiques. Pour imager les stades de croissance des films organiques nous avons réalisé des dépôts à différentes concentrations en molécules. A faible concentration, la présence d'un film formé d'agrégats quasi sphériques, discontinu et désordonné s'accompagne d'une dégradation de la mobilité des transistors. A plus forte concentration, des microcristaux allongés apparaissent et s'organisent progressivement en présentant un mode de croissance par épitaxie. Lors de cette phase de la croissance la mobilité électronique retrouve sa valeur initiale. On retrouve cette évolution lors du

recuit qui conduit à une phase ordonnée et dense d'agrégats quasi-sphériques. Cette étude montre la forte sensibilité des transistors de MoS_2 au désordre de surface.

Nous avons également montré que les phases stables du film (après dépôt et après recuit) induisaient sélectivement une modification du dopage du MoS_2 sans affecter les rapports de courant Ion/Ioff des transistors.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons étendu l'étude à 12 hétérostructures utilisant 3 matériaux 2D : du graphène, du MoS_2 et du WSe_2. Nous avons également étudié des molécules QZ avec d'autres substituants : QZ-C_4, QZPhNMe_2, QZPh et QZPhOMe. L'objectif de cette étude comparative était d'étudier les différentes interactions possibles entre ces différentes combinaisons d'hétérostructures hybrides de van der Waals. Pour cela, nous avons pour chaque système effectué des mesures de topographie AFM, de transport type I(V_G) ainsi que des mesures de spectroscopie Raman. Le MoS_2 et le graphène se sont révélés être les meilleurs récepteurs aux transferts de charges induit par les molécules QZ alors qu'aucun transfert n'a été observé avec WSe_2. On a également observé des variations significatives en fonction du type de QZ. Par exemple, les QZPhOMe n'induisent qu'un faible dopage. Ce n'est pas le cas des QZ-C_4 et des QZPhNMe_2 qui dopent fortement le graphène et le MoS_2 lors de leur dépôt et encore plus fortement après recuit. La mise en commun des données de topographie de surface, de transport et de spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence des inhomogénéités de dopage. On a également mesuré la présence de contraintes mécaniques induites par les molécules organiques dans les matériaux 2D. Nous avons également étudié l'effet du substrat utilisé en comparant des mesures de transport réalisées sur du graphène déposé sur deux substrats différents : SiO_2 300 nm et hBN 10 nm sur SiO_2 500 nm.

Perspectives

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives. En effet, certaines mesures de transport concernant les hétérostructures à base de graphène sont nécessaires pour compléter l'étude comparative. Des mesures de spectroscopie Raman sont également prévues pour avoir des mesures sur chaque système formé de monocouche de matériaux 2D. Des mesures de luminescence ont été effectuées en même temps que les mesures de spectroscopie Raman présentées dans ce manuscrit. L'analyse de ces données qui est en cours apportera de nouvelles informations. Enfin, une étude systématique des températures de recuit permettra de d'optimiser les performances de ces systèmes

Grâce à des simulations numériques type DFT, nous avons pu simuler la position des niveaux HOMO LUMO par rapport aux bandes des matériaux 2D et expliquer les transferts de charges. Les simulations des différents systèmes étudiés sont en préparation.

Les compétences expérimentales acquises en parallèle, en transport et en spectroscopie Raman in situ, ont permis de développer un dispositif permettant de réaliser ces deux types de mesures de manière simultané. Ce dispositif, qui permet de coupler transport et optique, va nous permettre d'explorer les propriétés optoélectroniques des hétérostructures hybrides. Ces systèmes sont potentiellement intéressant car, comme nous l'avons montré, les transferts de charges sont efficaces et les couches organiques n'altèrent pas les performances des composants. De plus, suivants les substituants les molécules QZ absorbent la lumière à différentes longueurs d'onde. Ces hétérostructures matériau 2D / QZ pourraient donc être utilisées comme photodétecteur sélectif spectralement.

Enfin, même si notre étude a permis de mieux comprendre les systèmes matériaux 2D /QZ et que ces derniers ont montré des propriétés intéressantes, ils restent des systèmes complexes et nous manquons d'informations sur l'interface entre la surface du transistor et la couche moléculaire. Au sein de notre équipe, 2D ASAP, ces hétérostructures sont étudiées par STM à des taux de couverture de l'ordre de la monocouche moléculaire. Ce qui permet d'accéder à des informations structurales de l'interface et à des propriétés électroniques locales.

	90 nm SiO_2/Si								300 nm SiO_2/Si					
	C_D		C_{DR}		C_{DG}		C_{DB}		C_D		C_{DR}		C_{DG}	
	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD
1L	-10.4	0.5	-9.0	1.4	-12.8	1.1	-8.8	2.4	-3.7	0.8	-2.9	0.7	-8.3	0.8
2L	-22.5	0.5	-20.0	1.7	-27.4	0.9	-19.4	3.8	-6.6	0.5	-6.0	0.8	-17.2	0.5
3L	-34.3	0.8	-29.1	1.0	-42.3	1.2	-32.7	2.6	-9.8	0.4	-6.9	0.8	-24.3	1.0
4L	-46.3	0.7	-38.2	2.8	-59.6	1.8	-41.1	3.4	-13.3	0.9	-10.0	1.4	-31.4	1.6
5L	-57.2	0.7	-47.8	4.4	-75.6	2.2	-48.9	9.0	-15.9	1.0	-15.3	1.0	-36.2	1.1
6L	-67.9	0.8	-55.4	2.3	-91.0	1.1	-57.1	5.8	-18.6	0.5	-19.2	1.4	-38.7	0.9
7L	-77.2	0.4	-64.9	2.4	-105.6	1.1	-62.8	4.4	-21.5	0.7	-25.3	1.7	-41.8	1.2
8L	-86.4	0.5	-77.5	3.6	-119.4	0.8	-63.7	5.9	-24.7	1.0	-31.9	2.7	-44.4	0.4
9L	-93.2	1.5	-88.6	1.6	-130.8	1.3	-63.1	4.4	-27.1	1.0	-35.4	1.1	-46.9	0.4
10L	-100.6	0.4	-95.6	0.9	-141.2	0.7	-67.3	1.5	-28.5	0.7	-38.9	0.9	-47.4	1.4
11L	-107.6	0.5	-106.6	4.2	-153.1	1.9	-66.8	1.8	-31.3	0.3	-43.3	0.7	-50.4	0.5
12L	-111.1	1.0	-116.8	0.9	-156.1	1.3	-65.8	1.6	-31.7	0	-46.6	0	-50.4	0
13L	-116.0	0.7	-118.8	0	-160.0	0	-67.5	0	-33.5	0.8	-48.6	1.5	-53.0	0.9
14L	-117.3	0.3	-127	0	-157.7	0	-65.8	0						
15L	-119.7	0	-136.8	0	-158.3	0	-64.7	0						

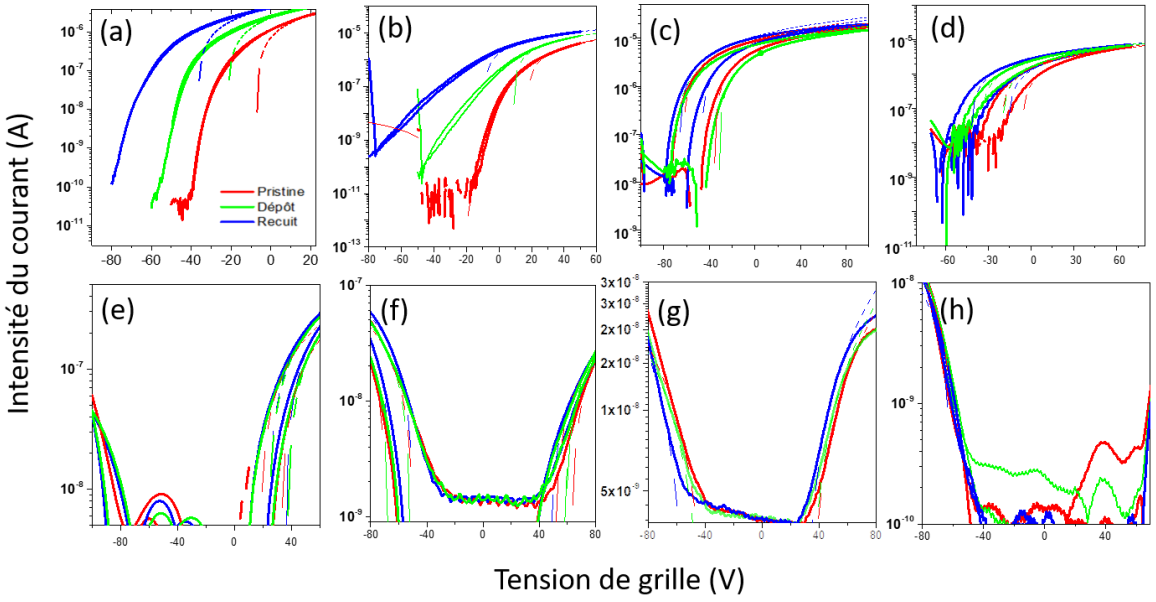
Annexe 1.a : Table de la différence de contraste optique de couches minces de graphène pour des substrats de SiO_2 de 90 et 300 nm[182].

	90 nm SiO_2/Si								300 nm SiO_2/Si							
	C_D		C_{DR}		C_{DG}		C_{DB}		C_D		C_{DR}		C_{DG}		C_{DB}	
	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD
1L	-36.3	0.8	-47.9	2.9	-38.7	2.4	-28.1	2.0	-8.9	0.2	-28.8	1.8	-9.3	1.5	12.1	1.0
2L	-53.6	0.5	-93.3	2.3	-55.4	2.6	-19.9	1.3	-17.9	0.2	-55.9	0.8	-15.7	2.2	19.7	0.9
3L	-52.9	0.6	-123.4	0.8	-47.0	1.3	3.4	1.4	-21.8	0.3	-88.1	0.5	-7.9	1.6	30.5	0.7
4L	-41.1	0.3	-137.9	2.2	-21.8	0.5	29.5	0.9	-21.7	0.4	-111.3	0.9	6.0	1.3	40.1	0.6
5L	-21.8	0.5	-125.0	3.7	5.4	0.9	54.1	0.8	-17.0	0.5	-124.0	0.4	28.1	2.1	49.0	0.6
6L	1.0	0.7	-110.2	0.3	31.8	1.0	73.8	1.9	-8.8	0.2	-139.9	0.6	45.7	2.5	58.9	1.1
7L	23.0	0.9	-77.1	2.7	53.3	0.7	89.9	1.2	-4.4	0.2	-136.1	1.3	62.3	3.5	64.0	0.9
8L	44.3	0.3	-46.3	2.0	71.5	1.3	101.0	1.5	4.7	0.3	-121.1	2.0	72.2	0.7	66.5	0.5
9L	61.4	0.7	-13.0	0.6	85.9	0.6	110.7	1.2	16.0	0.4	-108.4	0.3	85.3	1.3	70.1	0.8
10L	73.8	0.7	10.1	0.6	93.8	0.8	116.5	2.0	27.0	0.6	-89.8	0.7	96.8	0.9	76.4	0.3
11L	85.7	0.7	32.6	1.0	101.4	1.0	125.6	1.0	35.9	0.8	-74.6	0.4	98.2	3.3	78.2	2.4
12L	95.4	0.5	51.0	0.8	107.5	1.0	131.9	0.3	44.3	1.9	-52.5	0.9	110.0	2.0	79.2	0.9
13L	104.5	0.8	61.6	1.2	109.8	1.0	137.8	0.9	53.4	0.6	-35.9	2.1	115.9	0.5	81.5	3.1
14L	109.0	0.3	68.2	0.7	112.3	0.1	140.6	0.1	60.7	0.7	-17.4	5.8	119.9	0.7	81.6	5.0
15L	111.80063	0.1	77.0	0.3	122.3	0.1	136.8	3.7	68.8	0	-1.3	0	121.5	0	82.1	0

Annexe 1.b: Table de la différence de contraste optique de couches minces de MoS_2 pour des substrats de SiO_2 de 90 et 300 nm.

	90 nm SiO_2/Si								300 nm SiO_2/Si							
	C_D		C_{DR}		C_{DG}		C_{DB}		C_D		C_{DR}		C_{DG}		C_{DB}	
	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD	Mean value	SD
1L	-38.4	1.7	-43.0	2.1	-46.3	2.7	-27.6	1.4	-13.7	0.6	-41.9	2.4	-9.3	1.3	11.0329	1.1
2L	-59.2	1.4	-80.0	0.9	-76.8	1.4	-21.6	0.5	-25.2	0.7	-69.5	2.4	-28.8	2.6	17.1861	1.0
3L	-62.9	1.5	-103.0	0.4	-76.5	1.9	-13.9	1.2	-31.5	0.6	-100.7	1.2	-21.2	2.3	23.55704	1.4
4L	-55.3	1.4	-107.9	1.4	-62.7	1.9	0.3	0.8	-31.8	0.2	-119.7	2.8	-12.9	2.6	30.29348	0.8
5L	-36.8	2.4	-93.6	1.2	-34.7	0.7	16.7	0.9	-26.0	0.6	-132.0	2.2	18.6	2.6	35.01708	0.4
6L	-14.2	2.1	-71.3	1.8	-5.5	0.6	32.4	1.5	-18.6	0.6	-128.8	1.3	32.8	1.2	41.65274	1.6
7L	7.8	1.7	-37.0	1.3	14.1	1.3	48.1	1.3	-9.2	0.9	-117.0	2.1	47.7	1.5	44.15263	1.1
8L	28.6	0.9	-9.2	1.5	36.6	0.4	53.2	2.7	0.8	0.2	-102.3	1.7	55.3	2.5	49.98872	1.8
9L	46.4	2.1	22.3	2.0	61.2	0.9	59.1	0.5	13.4	1.2	-81.7	3.1	68.0	2.2	53.38465	2.2
10L	61.8	1.5	48.4	1.3	71.7	0.9	66.2	0.3	22.7	0.7	-52.9	2.9	77.6	2.9	54.51789	2.1
11L	74.5	0.9	64.4	1.0	82.7	0.9	77.4	1.5	33.9	0.5	-33.9	2.6	82.5	3.0	61.04936	5.7
12L	82.4	0.9	73.6	1.3	87.7	1.1	85.8	1.1	43.3	0.1	-27.7	2.9	89.3	2.7	64.37087	1.4
13L	89.3	1.0	79.6	1.5	96.5	1.3	92.2	0.5	51.3	1.8	-11.4	0	90.7	0	66.02392	0
14L	95.5	0	82.9	0	101.2	0	101.0	0	55.3	0	2.4	0	91.7	0	66.27921	0

Annexe 1.c : Table de la différence de contraste optique de couches minces de WSe_2 pour des substrats de SiO_2 de 90 et 300 nm.



Annexe 2: Courbes de transport tracées en échelle logarithmiques des systèmes MoS_2 (a) QZ-C_4 (b) $QZPhNMe_2$ (c) QZPh (d) QZPhOMe et WSe_2 (e) QZ-C C_4 (f) $QZPhNMe_2$ (g) QZPh (h) QZPhOMe

References

(1) Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *PROCEEDINGS OF THE IEEE* **1998**, *86* (1).

(2) Moore's Law Https://En.Wikipedia.Org/Wiki/Moore%27s_law.

(3) TSMC, 2019 Corporate Social Responsibility Report, 2019.

(4) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347* (6293), 539–541. https://doi.org/10.1038/347539a0.

(5) Menard, E.; Podzorov, V.; Hur, S. -H.; Gaur, A.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. High-Performance N- and p-Type Single-Crystal Organic Transistors with Free-Space Gate Dielectrics. *Advanced Materials* **2004**, *16* (23–24), 2097–2101. https://doi.org/10.1002/adma.200401017.

(6) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. N-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (34), 3876–3892. https://doi.org/10.1002/adma.200903628.

(7) Van De Burgt, Y.; Melianas, A.; Keene, S. T.; Malliaras, G.; Salleo, A. Organic Electronics for Neuromorphic Computing. *Nat Electron* **2018**, *1* (7), 386–397. https://doi.org/10.1038/s41928-018-0103-3.

(8) Faist, J.; Capasso, F.; Sivco, D. L.; Sirtori, C.; Hutchinson, A. L.; Cho, A. Y. Quantum Cascade Laser. *Science* **1994**, *264* (5158), 553–556. https://doi.org/10.1126/science.264.5158.553.

(9) Nakamura, S.; Senoh, M.; Nagahama, S.; Iwasa, N.; Yamada, T.; Matsushita, T.; Hiroyuki Kiyoku, H. K.; Yasunobu Sugimoto, Y. S. InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35* (1B), L74. https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L74.

(10) Rozhansky, I. V.; Zakheim, D. A. Analysis of the Causes of the Decrease in the Electroluminescence Efficiency of AlGaInN Light-Emitting-Diode Heterostructures at High Pumping Density. *Semiconductors* **2006**, *40* (7), 839–845. https://doi.org/10.1134/S1063782606070190.

(11) *Silicon-germanium base heterojunction bipolar transistors by molecular beam epitaxy. IEEE Electron Device Letters, 9(4), 165–167 | 10.1109/55.677*. https://sci-hub.live/10.1109/55.677 (accessed 2023-09-14).

(12) *AlGaN/GaN heterojunction bipolar transistor. IEEE Electron Device Letters, 20(6), 277–279 | 10.1109/55.767097*.

(13) Hasan, M. Z.; Kane, C. L. *Colloquium* : Topological Insulators. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82* (4), 3045–3067. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045.

(14) Zhang, J.; Chang, C.-Z.; Zhang, Z.; Wen, J.; Feng, X.; Li, K.; Liu, M.; He, K.; Wang, L.; Chen, X.; Xue, Q.-K.; Ma, X.; Wang, Y. Band Structure Engineering in (Bi1−xSbx)2Te3 Ternary Topological Insulators. *Nat Commun* **2011**, *2* (1), 574. https://doi.org/10.1038/ncomms1588.

(15) *The birth of topological insulators. Nature, 464(7286), 194–198 | 10.1038/nature08916*. https://sci-hub.live/https://doi.org/10.1038/nature08916 (accessed 2023-09-14).

(16) Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (9), 622–634. https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622.

(17) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896.

(18) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. In *Nanoscience and Technology*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009; pp 11–19. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002.

(19) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (1), 109–162. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109.
(20) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications* **2008**, *146* (9–10), 351–355. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024.
(21) Wang, Z.; Li, Q.; Chen, Y.; Cui, B.; Li, Y.; Besenbacher, F.; Dong, M. The Ambipolar Transport Behavior of WSe2 Transistors and Its Analogue Circuits. *NPG Asia Mater* **2018**, *10* (8), 703–712. https://doi.org/10.1038/s41427-018-0062-1.
(22) Izyumskaya, N.; Demchenko, D. O.; Avrutin, V.; Özgür, Ü.; Morkoç, H. Two-Dimensional MoS$_{2}$ as a New Material for Electronic Devices. *Turk J Phys* **2014**, *38*, 478–496. https://doi.org/10.3906/fiz-1407-16.
(23) *Tuning On–Off Current Ratio and Field-Effect Mobility in a MoS2–Graphene Heterostructure via Schottky Barrier Modulation. ACS Nano, 8(6), 5790–5798 | 10.1021/nn500676t*.
(24) *High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS2 grains | Applied Physics Letters | AIP Publishing*. https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/102/14/142106/1022519/High-mobility-and-high-on-off-ratio-field-effect (accessed 2023-10-26).
(25) Kufer, D.; Konstantatos, G. Highly Sensitive, Encapsulated MoS $_2$ Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed. *Nano Lett.* **2015**, *15* (11), 7307–7313. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02559.
(26) Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS2. *Nature Nanotech* **2013**, *8* (7), 497–501. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100.
(27) Nguyen, D. A.; Oh, H. M.; Duong, N. T.; Bang, S.; Yoon, S. J.; Jeong, M. S. Highly Enhanced Photoresponsivity of a Monolayer WSe $_2$ Photodetector with Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (12), 10322–10329. https://doi.org/10.1021/acsami.7b18419.
(28) Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C.-Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS $_2$. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1271–1275. https://doi.org/10.1021/nl903868w.
(29) Ajayi, O. A.; Ardelean, J. V.; Shepard, G. D.; Wang, J.; Antony, A.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Heinz, T. F.; Strauf, S.; Zhu, X.-Y.; Hone, J. C. Approaching the Intrinsic Photoluminescence Linewidth in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *2D Mater.* **2017**, *4* (3), 031011. https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa6aa1.
(30) Fiori, G.; Bonaccorso, F.; Iannaccone, G.; Palacios, T.; Neumaier, D.; Seabaugh, A.; Banerjee, S. K.; Colombo, L. Electronics Based on Two-Dimensional Materials. *Nature Nanotech* **2014**, *9* (10), 768–779. https://doi.org/10.1038/nnano.2014.207.
(31) Rehn, D. A.; Li, Y.; Pop, E.; Reed, E. J. Theoretical Potential for Low Energy Consumption Phase Change Memory Utilizing Electrostatically-Induced Structural Phase Transitions in 2D Materials. *npj Comput Mater* **2018**, *4* (1), 2. https://doi.org/10.1038/s41524-017-0059-2.
(32) Castellanos-Gomez, A. Black Phosphorus: Narrow Gap, Wide Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4280–4291. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01686.
(33) Xu, Y.; Cheng, C.; Du, S.; Yang, J.; Yu, B.; Luo, J.; Yin, W.; Li, E.; Dong, S.; Ye, P.; Duan, X. Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and *p* – *n* Heterojunctions. *ACS Nano* **2016**, *10* (5), 4895–4919. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01842.

(34) *A review on mechanisms and recent developments in p-n heterojunctions of 2D materials for gas sensing applications. Journal of Materials Science, 56(16), 9575–9604 | 10.1007/s10853-021-05884-4*. https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1007/s10853-021-05884-4 (accessed 2023-10-26).
(35) *Atomically thin p–n junctions based on two-dimensional materials. Chemical Society Reviews, 47(9), 3339–3358 | 10.1039/C7CS00880E*.
(36) Schaibley, J. R.; Yu, H.; Clark, G.; Rivera, P.; Ross, J. S.; Seyler, K. L.; Yao, W.; Xu, X. Valleytronics in 2D Materials. *Nat Rev Mater* **2016**, *1* (11), 16055. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55.
(37) Yuchen Du; Lingming Yang; Jingyun Zhang; Han Liu; Majumdar, K.; Kirsch, P. D.; Ye, P. D. ${\rm MoS}_{2}$ Field-Effect Transistors With Graphene/Metal Heterocontacts. *IEEE Electron Device Lett.* **2014**, *35* (5), 599–601. https://doi.org/10.1109/LED.2014.2313340.
(38) Chuang, H.-J.; Tan, X.; Ghimire, N. J.; Perera, M. M.; Chamlagain, B.; Cheng, M. M.-C.; Yan, J.; Mandrus, D.; Tománek, D.; Zhou, Z. High Mobility WSe_2 p - and n - Type Field-Effect Transistors Contacted by Highly Doped Graphene for Low-Resistance Contacts. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3594–3601. https://doi.org/10.1021/nl501275p.
(39) Chee, S.; Seo, D.; Kim, H.; Jang, H.; Lee, S.; Moon, S. P.; Lee, K. H.; Kim, S. W.; Choi, H.; Ham, M. Lowering the Schottky Barrier Height by Graphene/Ag Electrodes for High-Mobility MoS_2 Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2019**, *31* (2), 1804422. https://doi.org/10.1002/adma.201804422.
(40) Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Geim, A. K. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **2011**, *11* (6), 2396–2399. https://doi.org/10.1021/nl200758b.
(41) Wang, J. I.-J.; Yang, Y.; Chen, Y.-A.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Churchill, H. O. H.; Jarillo-Herrero, P. Electronic Transport of Encapsulated Graphene and WSe2 Devices Fabricated by Pick-up of Prepatterned hBN. *Nano Lett.* **2015**, *15* (3), 1898–1903. https://doi.org/10.1021/nl504750f.
(42) Pomerantseva, E.; Gogotsi, Y. Two-Dimensional Heterostructures for Energy Storage. *Nat Energy* **2017**, *2* (7), 17089. https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.89.
(43) Gobbi, M.; Orgiu, E.; Samorì, P. When 2D Materials Meet Molecules: Opportunities and Challenges of Hybrid Organic/Inorganic van Der Waals Heterostructures. *Advanced Materials* **2018**, *30* (18), 1706103. https://doi.org/10.1002/adma.201706103.
(44) Xie, C.; Wang, Y.; Zhang, Z.-X.; Wang, D.; Luo, L.-B. Graphene/Semiconductor Hybrid Heterostructures for Optoelectronic Device Applications. *Nano Today* **2018**, *19*, 41–83. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.009.
(45) Jariwala, D.; Howell, S. L.; Chen, K.-S.; Kang, J.; Sangwan, V. K.; Filippone, S. A.; Turrisi, R.; Marks, T. J.; Lauhon, L. J.; Hersam, M. C. Hybrid, Gate-Tunable, van Der Waals p–n Heterojunctions from Pentacene and MoS2. *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 497–503. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04141.
(46) Kim, C.-H.; Kymissis, I. Graphene–Organic Hybrid Electronics. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (19), 4598–4613. https://doi.org/10.1039/C7TC00664K.
(47) Matković, A.; Kratzer, M.; Kaufmann, B.; Vujin, J.; Gajić, R.; Teichert, C. Probing Charge Transfer between Molecular Semiconductors and Graphene. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 9544. https://doi.org/10.1038/s41598-017-09419-3.
(48) Matković, A.; Petritz, A.; Schider, G.; Krammer, M.; Kratzer, M.; Karner-Petritz, E.; Fian, A.; Gold, H.; Gärtner, M.; Terfort, A.; Teichert, C.; Zojer, E.; Zojer, K.; Stadlober, B. Interfacial Band Engineering of MoS_2 /Gold Interfaces Using Pyrimidine-Containing

Self-Assembled Monolayers: Toward Contact-Resistance-Free Bottom-Contacts. *Adv Elect Materials* **2020**, *6* (5), 2000110. https://doi.org/10.1002/aelm.202000110.

(49) Boulet, I.; Pascal, S.; Bedu, F.; Ozerov, I.; Ranguis, A.; Leoni, T.; Becker, C.; Masson, L.; Matkovic, A.; Teichert, C.; Siri, O.; Attaccalite, C.; Huntzinger, J.-R.; Paillet, M.; Zahab, A.-A.; Parret, R. Electrical Monitoring of Organic Crystal Phase Transition Using MoS2 Field Effect Transistor. *Nanoscale Adv.* **2023**. https://doi.org/10.1039/D2NA00817C.

(50) *Tunable doping of graphene by using physisorbed self-assembled networks. Nanoscale, 8(48), 20017–20026 | 10.1039/c6nr07912a*.

(51) Shih, C.-J.; Pfattner, R.; Chiu, Y.-C.; Liu, N.; Lei, T.; Kong, D.; Kim, Y.; Chou, H.-H.; Bae, W.-G.; Bao, Z. Partially-Screened Field Effect and Selective Carrier Injection at Organic Semiconductor/Graphene Heterointerface. *Nano Lett.* **2015**, *15* (11), 7587–7595. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03378.

(52) Huang, M.; Li, S.; Zhang, Z.; Xiong, X.; Li, X.; Wu, Y. Multifunctional High-Performance van Der Waals Heterostructures. *Nature Nanotech* **2017**, *12* (12), 1148–1154. https://doi.org/10.1038/nnano.2017.208.

(53) Kang, D.-H.; Shim, J.; Jang, S. K.; Jeon, J.; Jeon, M. H.; Yeom, G. Y.; Jung, W.-S.; Jang, Y. H.; Lee, S.; Park, J.-H. Controllable Nondegenerate P-Type Doping of Tungsten Diselenide by Octadecyltrichlorosilane. *ACS Nano* **2015**, *9* (2), 1099–1107. https://doi.org/10.1021/nn5074435.

(54) Kiriya, D.; Tosun, M.; Zhao, P.; Kang, J. S.; Javey, A. Air-Stable Surface Charge Transfer Doping of MoS2 by Benzyl Viologen. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 7853–7856. https://doi.org/10.1021/ja5033327.

(55) Béraud, A.; Sauvage, M.; M. Bazán, C.; Tie, M.; Bencherif, A.; Bouilly, D. Graphene Field-Effect Transistors as Bioanalytical Sensors: Design, Operation and Performance. *Analyst* **2021**, *146* (2), 403–428. https://doi.org/10.1039/D0AN01661F.

(56) Dowben, P. A.; Kunkel, D. A.; Enders, A.; Rosa, L. G.; Routaboul, L.; Doudin, B.; Braunstein, P. The Dipole Mediated Surface Chemistry of P-Benzoquinonemonoimine Zwitterions. *Top Catal* **2013**, *56* (12), 1096–1103. https://doi.org/10.1007/s11244-013-0075-5.

(57) Fang, Y.; Nguyen, P.; Ivasenko, O.; Aviles, M. P.; Kebede, E.; Askari, M. S.; Ottenwaelder, X.; Ziener, U.; Siri, O.; Cuccia, L. A. Charge-Assisted Hydrogen Bond-Directed Self-Assembly of an Amphiphilic Zwitterionic Quinonemonoimine at the Liquid–Solid Interface. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (40), 11255. https://doi.org/10.1039/c1cc14085j.

(58) Ruiz, A. T.; Bousquet, M. H. E.; Pascal, S.; Canard, G.; Mazan, V.; Elhabiri, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Small Panchromatic and NIR Absorbers from Quinoid Zwitterions. *Org. Lett.* **2020**, *22* (20), 7997–8001. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02926.

(59) Luczak, A.; Ruiz, A. T.; Pascal, S.; Adamski, A.; Jung, J.; Luszczynska, B.; Siri, O. The Quinonoid Zwitterion Interlayer for the Improvement of Charge Carrier Mobility in Organic Field-Effect Transistors. *Polymers* **2021**, *13* (10), 1567. https://doi.org/10.3390/polym13101567.

(60) Yang, Q.-Z.; Siri, O.; Braunstein, P. First Transamination Reactions for the One-Pot Synthesis of Substituted Zwitterionic Quinones. *Chem. Commun.* **2005**, No. 21, 2660. https://doi.org/10.1039/b501926e.

(61) Pascal, S.; Lavaud, L.; Azarias, C.; Canard, G.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Controlling the Canonical/Zwitterionic Balance through Intramolecular Proton Transfer: A Strategy for Vapochromism. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (9), 1618–1625. https://doi.org/10.1039/C8QM00171E.

(62) Pascal, S.; Lavaud, L.; Azarias, C.; Varlot, A.; Canard, G.; Giorgi, M.; Jacquemin, D.; Siri, O. Azacalixquinarenes: From Canonical to (Poly-)Zwitterionic Macrocycles. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (3), 1387–1397. https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02847.
(63) Chung, D. D. L. Review of Graphite. *Journal of Materials Sciences, 37(8)*. 2002.
(64) Sprinkle, M.; Siegel, D.; Hu, Y.; Hicks, J.; Tejeda, A.; Taleb-Ibrahimi, A.; Le Fèvre, P.; Bertran, F.; Vizzini, S.; Enriquez, H.; Chiang, S.; Soukiassian, P.; Berger, C.; de Heer, W. A.; Lanzara, A.; Conrad, E. H. First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (22), 226803. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.226803.
(65) Varchon, F. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. 177.
(66) Pimenta, M. A.; del Corro, E.; Carvalho, B. R.; Fantini, C.; Malard, L. M. Comparative Study of Raman Spectroscopy in Graphene and MoS_2 -Type Transition Metal Dichalcogenides. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 41–47. https://doi.org/10.1021/ar500280m.
(67) Lazzeri, M.; Attaccalite, C.; Wirtz, L.; Mauri, F. Impact of the Electron-Electron Correlation on Phonon Dispersion: Failure of LDA and GGA DFT Functionals in Graphene and Graphite. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (8), 081406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.081406.
(68) Froehlicher, G.; Berciaud, S. Raman Spectroscopy of Electrochemically Gated Graphene Transistors: Geometrical Capacitance, Electron-Phonon, Electron-Electron, and Electron-Defect Scattering. *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (20), 205413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205413.
(69) Wang, L.; Meric, I.; Huang, P. Y.; Gao, Q.; Gao, Y.; Tran, H.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Campos, L. M.; Muller, D. A.; Guo, J.; Kim, P.; Hone, J.; Shepard, K. L.; Dean, C. R. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. *Science* **2013**, *342* (6158), 614–617. https://doi.org/10.1126/science.1244358.
(70) Tan, Y.-W.; Zhang, Y.; Stormer, H. L.; Kim, P. Temperature Dependent Electron Transport in Graphene. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2007**, *148* (1), 15–18. https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00221-9.
(71) Tong, J.; Muthee, M.; Chen, S.-Y.; Yngvesson, S. K.; Yan, J. Antenna Enhanced Graphene THz Emitter and Detector. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5295–5301. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01635.
(72) Otsuji, T.; Boubanga Tombet, S. A.; Satou, A.; Fukidome, H.; Suemitsu, M.; Sano, E.; Popov, V.; Ryzhii, M.; Ryzhii, V. Graphene-Based Devices in Terahertz Science and Technology. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45* (30), 303001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/30/303001.
(73) Auton, G.; But, D. B.; Zhang, J.; Hill, E.; Coquillat, D.; Consejo, C.; Nouvel, P.; Knap, W.; Varani, L.; Teppe, F.; Torres, J.; Song, A. Terahertz Detection and Imaging Using Graphene Ballistic Rectifiers. *Nano Lett.* **2017**, *17* (11), 7015–7020. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03625.
(74) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320* (5881), 1308–1308. https://doi.org/10.1126/science.1156965.
(75) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4359–4363. https://doi.org/10.1021/nl902623y.
(76) Alcaraz Iranzo, D.; Nanot, S.; Dias, E. J. C.; Epstein, I.; Peng, C.; Efetov, D. K.; Lundeberg, M. B.; Parret, R.; Osmond, J.; Hong, J.-Y.; Kong, J.; Englund, D. R.; Peres, N.

M. R.; Koppens, F. H. L. Probing the Ultimate Plasmon Confinement Limits with a van Der Waals Heterostructure. *Science* **2018**, *360* (6386), 291–295. https://doi.org/10.1126/science.aar8438.

(77) Gomez De Arco, L.; Zhang, Y.; Schlenker, C. W.; Ryu, K.; Thompson, M. E.; Zhou, C. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2865–2873. https://doi.org/10.1021/nn901587x.

(78) Liu, M.; Yin, X.; Ulin-Avila, E.; Geng, B.; Zentgraf, T.; Ju, L.; Wang, F.; Zhang, X. A Graphene-Based Broadband Optical Modulator. *Nature* **2011**, *474* (7349), 64–67. https://doi.org/10.1038/nature10067.

(79) Bistritzer, R.; MacDonald, A. H. Moiré Bands in Twisted Double-Layer Graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108* (30), 12233–12237. https://doi.org/10.1073/pnas.1108174108.

(80) Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature* **2018**, *556* (7699), 43–50. https://doi.org/10.1038/nature26160.

(81) Xi, X.; Wang, Z.; Zhao, W.; Park, J.-H.; Law, K. T.; Berger, H.; Forró, L.; Shan, J.; Mak, K. F. Ising Pairing in Superconducting NbSe2 Atomic Layers. *Nature Phys* **2016**, *12* (2), 139–143. https://doi.org/10.1038/nphys3538.

(82) Ugeda, M. M.; Bradley, A. J.; Zhang, Y.; Onishi, S.; Chen, Y.; Ruan, W.; Ojeda-Aristizabal, C.; Ryu, H.; Edmonds, M. T.; Tsai, H.-Z.; Riss, A.; Mo, S.-K.; Lee, D.; Zettl, A.; Hussain, Z.; Shen, Z.-X.; Crommie, M. F. Characterization of Collective Ground States in Single-Layer NbSe2. *Nature Phys* **2016**, *12* (1), 92–97. https://doi.org/10.1038/nphys3527.

(83) Lorchat, E.; Froehlicher, G.; Berciaud, S. Splitting of Interlayer Shear Modes and Photon Energy Dependent Anisotropic Raman Response in *N* -Layer $ReSe_2$ and ReS_2. *ACS Nano* **2016**, *10* (2), 2752–2760. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07844.

(84) Froehlicher, G.; Lorchat, E.; Fernique, F.; Joshi, C.; Molina-Sánchez, A.; Wirtz, L.; Berciaud, S. Unified Description of the Optical Phonon Modes in *N* -Layer $MoTe_2$. *Nano Lett.* **2015**, *15* (10), 6481–6489. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02683.

(85) Wakabayashi, N.; Smith, H. G.; Nicklow, R. M. Lattice Dynamics of Hexagonal Mo S 2 Studied by Neutron Scattering. *Phys. Rev. B* **1975**, *12* (2), 659–663. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.659.

(86) Zhu, Z. Y.; Cheng, Y. C.; Schwingenschlögl, U. Giant Spin-Orbit-Induced Spin Splitting in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (15), 153402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.153402.

(87) Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nat Rev Mater* **2017**, *2* (8), 17033. https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33.

(88) Strachan, J.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. 3R-MoS_2 in Review: History, Status, and Outlook. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (8), 7405–7418. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00638.

(89) Voiry, D.; Mohite, A.; Chhowalla, M. Phase Engineering of Transition Metal Dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (9), 2702–2712. https://doi.org/10.1039/C5CS00151J.

(90) Li, L.; Chen, J.; Wu, K.; Cao, C.; Shi, S.; Cui, J. The Stability of Metallic MoS2 Nanosheets and Their Property Change by Annealing. *Nanomaterials* **2019**, *9* (10), 1366. https://doi.org/10.3390/nano9101366.

(91) Baglio, J. A. Characterization of N-Type Semiconducting Tungsten Disulfide Photoanodes in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129* (7), 1461. https://doi.org/10.1149/1.2124184.
(92) Lu, C.-P.; Li, G.; Mao, J.; Wang, L.-M.; Andrei, E. Y. Bandgap, Mid-Gap States, and Gating Effects in MoS_2. *Nano Lett.* **2014**, *14* (8), 4628–4633. https://doi.org/10.1021/nl501659n.
(93) Kam, K. K.; Parkinson, B. A. Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group VIB Transition Metal Dichalcogenides. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (4), 463–467. https://doi.org/10.1021/j100393a010.
(94) Jiang, J.-W. Graphene versus MoS2: A Short Review. *Front. Phys.* **2015**, *10* (3), 287–302. https://doi.org/10.1007/s11467-015-0459-z.
(95) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chem* **2013**, *5* (4), 263–275. https://doi.org/10.1038/nchem.1589.
(96) Ridolfi, E.; Le, D.; Rahman, T. S.; Mucciolo, E. R.; Lewenkopf, C. H. A Tight-Binding Model for MoS_2 Monolayers. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27* (36), 365501. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/36/365501.
(97) Kam, K.-K.; Chang, C.-L.; Lynch, D. W. Fundamental Absorption Edges and Indirect Band Gaps in $W_{1-x}Mo_xSe_2$ ($O \leqslant x \leqslant 1$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17* (22), 4031–4040. https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/22/021.
(98) Cheng, Q.; Pang, J.; Sun, D.; Wang, J.; Zhang, S.; Liu, F.; Chen, Y.; Yang, R.; Liang, N.; Lu, X.; Ji, Y.; Wang, J.; Zhang, C.; Sang, Y.; Liu, H.; Zhou, W. WSe_2 2D P-type Semiconductor-based Electronic Devices for Information Technology: Design, Preparation, and Applications. *InfoMat* **2020**, *2* (4), 656–697. https://doi.org/10.1002/inf2.12093.
(99) Gusakova, J.; Wang, X.; Shiau, L. L.; Krivosheeva, A.; Shaposhnikov, V.; Borisenko, V.; Gusakov, V.; Tay, B. K. Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method). *Phys. Status Solidi A* **2017**, *214* (12), 1700218. https://doi.org/10.1002/pssa.201700218.
(100) *Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides. Journal of Raman Spectroscopy, 49(1), 66–75 | 10.1002/jrs.5200*.
(101) Feng, J.; Fan, Y.; Zhao, H.; Zhang, Y. The First Principles Calculation on the Raman Spectrum and Optical Properties of the Defect Monolayer MoS2. *Braz J Phys* **2021**, *51* (3), 493–498. https://doi.org/10.1007/s13538-021-00863-1.
(102) Zeng, H.; Liu, G.-B.; Dai, J.; Yan, Y.; Zhu, B.; He, R.; Xie, L.; Xu, S.; Chen, X.; Yao, W.; Cui, X. Optical Signature of Symmetry Variations and Spin-Valley Coupling in Atomically Thin Tungsten Dichalcogenides. *Sci Rep* **2013**, *3* (1), 1608. https://doi.org/10.1038/srep01608.
(103) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS_2: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (13), 136805. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805.
(104) Mouri, S.; Miyauchi, Y.; Matsuda, K. Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS_2 via Chemical Doping. *Nano Lett.* **2013**, *13* (12), 5944–5948. https://doi.org/10.1021/nl403036h.
(105) Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-Layer MoS2 Transistors. *Nature Nanotech* **2011**, *6* (3), 147–150. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279.
(106) Kim, S.; Konar, A.; Hwang, W.-S.; Lee, J. H.; Lee, J.; Yang, J.; Jung, C.; Kim, H.; Yoo, J.-B.; Choi, J.-Y.; Jin, Y. W.; Lee, S. Y.; Jena, D.; Choi, W.; Kim, K. High-Mobility and

Low-Power Thin-Film Transistors Based on Multilayer MoS2 Crystals. *Nat Commun* **2012**, *3* (1), 1011. https://doi.org/10.1038/ncomms2018.
(107) Krasnozhon, D.; Lembke, D.; Nyffeler, C.; Leblebici, Y.; Kis, A. MoS $_2$ Transistors Operating at Gigahertz Frequencies. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5905–5911. https://doi.org/10.1021/nl5028638.
(108) Lembke, D.; Bertolazzi, S.; Kis, A. Single-Layer MoS $_2$ Electronics. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 100–110. https://doi.org/10.1021/ar500274q.
(109) Li, N.; Wang, Q.; Shen, C.; Wei, Z.; Yu, H.; Zhao, J.; Lu, X.; Wang, G.; He, C.; Xie, L.; Zhu, J.; Du, L.; Yang, R.; Shi, D.; Zhang, G. Large-Scale Flexible and Transparent Electronics Based on Monolayer Molybdenum Disulfide Field-Effect Transistors. *Nat Electron* **2020**, *3* (11), 711–717. https://doi.org/10.1038/s41928-020-00475-8.
(110) Lee, G.-H.; Cui, X.; Kim, Y. D.; Arefe, G.; Zhang, X.; Lee, C.-H.; Ye, F.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Hone, J. Highly Stable, Dual-Gated MoS $_2$ Transistors Encapsulated by Hexagonal Boron Nitride with Gate-Controllable Contact, Resistance, and Threshold Voltage. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7019–7026. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01341.
(111) Mak, K. F.; McGill, K. L.; Park, J.; McEuen, P. L. The Valley Hall Effect in MoS $_2$ Transistors. *Science* **2014**, *344* (6191), 1489–1492. https://doi.org/10.1126/science.1250140.
(112) Mak, K. F.; He, K.; Shan, J.; Heinz, T. F. Control of Valley Polarization in Monolayer MoS2 by Optical Helicity. *Nature Nanotech* **2012**, *7* (8), 494–498. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.96.
(113) Liu, W.; Kang, J.; Sarkar, D.; Khatami, Y.; Jena, D.; Banerjee, K. Role of Metal Contacts in Designing High-Performance Monolayer n-Type WSe $_2$ Field Effect Transistors. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 1983–1990. https://doi.org/10.1021/nl304777e.
(114) Fang, H.; Chuang, S.; Chang, T. C.; Takei, K.; Takahashi, T.; Javey, A. High-Performance Single Layered WSe $_2$ p-FETs with Chemically Doped Contacts. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3788–3792. https://doi.org/10.1021/nl301702r.
(115) Luo, H.; Wang, B.; Wang, E.; Wang, X.; Sun, Y.; Liu, K. High-Responsivity Photovoltaic Photodetectors Based on MoTe2/MoSe2 van Der Waals Heterojunctions. *Crystals* **2019**, *9* (6), 315. https://doi.org/10.3390/cryst9060315.
(116) Xue, H.; Dai, Y.; Kim, W.; Wang, Y.; Bai, X.; Qi, M.; Halonen, K.; Lipsanen, H.; Sun, Z. High Photoresponsivity and Broadband Photodetection with a Band-Engineered WSe $_2$ /SnSe $_2$ Heterostructure. *Nanoscale* **2019**, *11* (7), 3240–3247. https://doi.org/10.1039/C8NR09248F.
(117) *Transport Properties of a MoS2/WSe2 Heterojunction Transistor and its Potential for Application | 10.1021/acs.nanolett.5b04791*.
(118) Chiu, M.-H.; Zhang, C.; Shiu, H.-W.; Chuu, C.-P.; Chen, C.-H.; Chang, C.-Y. S.; Chen, C.-H.; Chou, M.-Y.; Shih, C.-K.; Li, L.-J. Determination of Band Alignment in the Single-Layer MoS2/WSe2 Heterojunction. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 7666. https://doi.org/10.1038/ncomms8666.
(119) Velický, M.; Donnelly, G. E.; Hendren, W. R.; McFarland, S.; Scullion, D.; DeBenedetti, W. J. I.; Correa, G. C.; Han, Y.; Wain, A. J.; Hines, M. A.; Muller, D. A.; Novoselov, K. S.; Abruña, H. D.; Bowman, R. M.; Santos, E. J. G.; Huang, F. Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **2018**, *12* (10), 10463–10472. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06101.
(120) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1226419. https://doi.org/10.1126/science.1226419.

(121) Gerchman, D.; Alves, A. K. Solution-Processable Exfoliation and Suspension of Atomically Thin WSe2. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *468*, 247–252. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.073.
(122) Coleman, J. N. Liquid Exfliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research, 46(1), 14-22*. 2012. doi:10.1021/ar300009f.
(123) Li, Z.; Young, R. J.; Backes, C.; Zhao, W.; Zhang, X.; Zhukov, A. A.; Tillotson, E.; Conlan, A. P.; Ding, F.; Haigh, S. J.; Novoselov, K. S.; Coleman, J. N. Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. *ACS Nano* **2020**, *14* (9), 10976–10985. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03916.
(124) Endler, I.; Leonhardt, A.; König, U.; van den Berg, H.; Pitschke, W.; Sottke, V. Chemical Vapour Deposition of MoS2 Coatings Using the Precursors MoCl5 and H2S. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *120–121*, 482–488. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00413-2.
(125) Yu, Y.; Li, C.; Liu, Y.; Su, L.; Zhang, Y.; Cao, L. Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-Layer MoS2 Films. *Sci Rep* **2013**, *3* (1), 1866. https://doi.org/10.1038/srep01866.
(126) Liu, B.; Fathi, M.; Chen, L.; Abbas, A.; Ma, Y.; Zhou, C. Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe_2 with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study. *ACS Nano* **2015**, *9* (6), 6119–6127. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01301.
(127) Muñoz, R.; Gómez-Aleixandre, C. Review of CVD Synthesis of Graphene: Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Deposition* **2013**, *19* (10-11–12), 297–322. https://doi.org/10.1002/cvde.201300051.
(128) Virojanadara, C.; Syväjarvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L. I.; Zakharov, A. A.; Balasubramanian, T. Homogeneous Large-Area Graphene Layer Growth on 6 H -SiC(0001). *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (24), 245403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245403.
(129) Hass, J.; De Heer, W. A.; Conrad, E. H. The Growth and Morphology of Epitaxial Multilayer Graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20* (32), 323202. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202.
(130) Martins Ferreira, E. H.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Lucchese, M. M.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. Evolution of the Raman Spectra from Single-, Few-, and Many-Layer Graphene with Increasing Disorder. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (12), 125429. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429.
(131) Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From Bulk to Monolayer MoS_2 : Evolution of Raman Scattering. *Adv Funct Materials* **2012**, *22* (7), 1385–1390. https://doi.org/10.1002/adfm.201102111.
(132) Sahin, H.; Tongay, S.; Horzum, S.; Fan, W.; Zhou, J.; Li, J.; Wu, J.; Peeters, F. M. Anomalous Raman Spectra and Thickness Dependent Electronic Properties of WSe2. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (16), 165409. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165409.
(133) Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS_2. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2695–2700. https://doi.org/10.1021/nn1003937.
(134) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports* **2009**, *473* (5–6), 51–87. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003.
(135) Bayle, M.; Reckinger, N.; Huntzinger, J.-R.; Felten, A.; Bakaraki, A.; Landois, P.; Colomer, J.-F.; Henrard, L.; Zahab, A.-A.; Sauvajol, J.-L.; Paillet, M. Dependence of the Raman Spectrum Characteristics on the Number of Layers and Stacking Orientation in Few-Layer Graphene: Raman Spectrum Dependence on Layers and Stacking Orientation

in FLG. *Phys. Status Solidi B* **2015**, *252* (11), 2375–2379. https://doi.org/10.1002/pssb.201552204.
(136) Chakraborty, B.; Bera, A.; Muthu, D. V. S.; Bhowmick, S.; Waghmare, U. V.; Sood, A. K. Symmetry-Dependent Phonon Renormalization in Monolayer MoS2 Transistor. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (16), 161403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161403.
(137) Melnikova, Z., Jurkova, K., Vales, V., Drogowska, K., Frank, O., & Kalbac, M. Strong and Efficient Doping of Monolayer MoS2 by Graphene Electrode. Physical Chemistry Chemical Physics. Doi:10.1039/C9cp04993b.
(138) Jung, J. H.; Choi, W. Unusual N-Type Doping of Monolayer WSe2 by CF4 Plasma Treatment. *Materials Letters* **2021**, *295*, 129865. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129865.
(139) Pang, C.; Hung, T. Y. T.; Khosravi, A.; Addou, R.; Wang, Q.; Kim, M. J.; Wallace, R. M.; Chen, Z. Atomically Controlled Tunable Doping in High-Performance WSe_2 Devices. *Adv Elect Materials* **2020**, *6* (8), 1901304. https://doi.org/10.1002/aelm.201901304.
(140) Chen, C.-H.; Wu, C.-L.; Pu, J.; Chiu, M.-H.; Kumar, P.; Takenobu, T.; Li, L.-J. Hole Mobility Enhancement and *p* -Doping in Monolayer WSe_2 by Gold Decoration. *2D Mater.* **2014**, *1* (3), 034001. https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/3/034001.
(141) Mohiuddin, T. M. G.; Lombardo, A.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D. M.; Galiotis, C.; Marzari, N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C. Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Gr\"uneisen Parameters, and Sample Orientation. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (20), 205433. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433.
(142) Michail, A.; Delikoukos, N.; Parthenios, J.; Galiotis, C.; Papagelis, K. Optical Detection of Strain and Doping Inhomogeneities in Single Layer MoS2. *Applied Physics Letters* **2016**, *108* (17), 173102. https://doi.org/10.1063/1.4948357.
(143) Li, Z.; Lv, Y.; Ren, L.; Li, J.; Kong, L.; Zeng, Y.; Tao, Q.; Wu, R.; Ma, H.; Zhao, B.; Wang, D.; Dang, W.; Chen, K.; Liao, L.; Duan, X.; Duan, X.; Liu, Y. Efficient Strain Modulation of 2D Materials via Polymer Encapsulation. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 1151. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15023-3.
(144) *Strain Engineering and Raman Spectroscopy of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides. Chemistry of Materials, 30(15), 5148–5155 | 10.1021/acs.chemmater.8b01672*.
(145) Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene. *Nature Nanotech* **2008**, *3* (8), 491–495. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199.
(146) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896.
(147) Liang, Y.; Liang, X.; Zhang, Z.; Li, W.; Huo, X.; Peng, L. High Mobility Flexible Graphene Field-Effect Transistors and Ambipolar Radio-Frequency Circuits. *Nanoscale* **2015**, *7* (25), 10954–10962. https://doi.org/10.1039/C5NR02292D.
(148) Nag, A.; Mitra, A.; Mukhopadhyay, S. C. Graphene and Its Sensor-Based Applications: A Review. *Sensors and Actuators A: Physical* **2018**, *270*, 177–194. https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.12.028.
(149) Koppens, F. H. L.; Mueller, T.; Avouris, Ph.; Ferrari, A. C.; Vitiello, M. S.; Polini, M. Photodetectors Based on Graphene, Other Two-Dimensional Materials and Hybrid Systems. *Nature Nanotech* **2014**, *9* (10), 780–793. https://doi.org/10.1038/nnano.2014.215.

(150) Vicarelli, L.; Vitiello, M. S.; Coquillat, D.; Lombardo, A.; Ferrari, A. C.; Knap, W.; Polini, M.; Pellegrini, V.; Tredicucci, A. Graphene Field-Effect Transistors as Room-Temperature Terahertz Detectors. *Nature Mater* **2012**, *11* (10), 865–871. https://doi.org/10.1038/nmat3417.
(151) Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B.; Coleman, J. N. Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene-Rubber Composites. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 8819–8830. https://doi.org/10.1021/nn503454h.
(152) Hempel, M.; Nezich, D.; Kong, J.; Hofmann, M. A Novel Class of Strain Gauges Based on Layered Percolative Films of 2D Materials. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5714–5718. https://doi.org/10.1021/nl302959a.
(153) Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L. Graphene for Electrochemical Sensing and Biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29* (9), 954–965. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.011.
(154) Xia, F.; Mueller, T.; Lin, Y.; Valdes-Garcia, A.; Avouris, P. Ultrafast Graphene Photodetector. *Nature Nanotech* **2009**, *4* (12), 839–843. https://doi.org/10.1038/nnano.2009.292.
(155) Desai, S. B.; Madhvapathy, S. R.; Sachid, A. B.; Llinas, J. P.; Wang, Q.; Ahn, G. H.; Pitner, G.; Kim, M. J.; Bokor, J.; Hu, C.; Wong, H.-S. P.; Javey, A. MoS_2 Transistors with 1-Nanometer Gate Lengths. *Science* **2016**, *354* (6308), 99–102. https://doi.org/10.1126/science.aah4698.
(156) Gupta, S.; Rortais, F.; Ohshima, R.; Ando, Y.; Endo, T.; Miyata, Y.; Shiraishi, M. Monolayer MoS2 Field Effect Transistor with Low Schottky Barrier Height with Ferromagnetic Metal Contacts. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 17032. https://doi.org/10.1038/s41598-019-53367-z.
(157) Das, S.; Chen, H.-Y.; Penumatcha, A. V.; Appenzeller, J. High Performance Multilayer MoS2 Transistors with Scandium Contacts. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 100–105. https://doi.org/10.1021/nl303583v.
(158) Bhattacharjee, S.; Ganapathi, K. L.; Nath, D. N.; Bhat, N. Surface States Engineering of Metal/MoS2 Contacts Using Sulfur Treatment for Reduced Contact Resistance and Variability. *IEEE Trans. Electron Devices* **2016**, *63* (6), 2556–2562. https://doi.org/10.1109/TED.2016.2554149.
(159) Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. Van Der Waals Heterostructures. *Nature, 499(7459), 419-425*. 2013. 10.1038/nature12385.
(160) Rivera, P.; Schaibley, J. R.; Jones, A. M.; Ross, J. S.; Wu, S.; Aivazian, G.; Klement, P.; Seyler, K.; Clark, G.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Yao, W.; Xu, X. Observation of Long-Lived Interlayer Excitons in Monolayer MoSe2–WSe2 Heterostructures. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 6242. https://doi.org/10.1038/ncomms7242.
(161) Withers, F.; Del Pozo-Zamudio, O.; Mishchenko, A.; Rooney, A. P.; Gholinia, A.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Haigh, S. J.; Geim, A. K.; Tartakovskii, A. I.; Novoselov, K. S. Light-Emitting Diodes by Band-Structure Engineering in van Der Waals Heterostructures. *Nature Mater* **2015**, *14* (3), 301–306. https://doi.org/10.1038/nmat4205.
(162) Szafranek, B. N.; Schall, D.; Otto, M.; Neumaier, D.; Kurz, H. High On/Off Ratios in Bilayer Graphene Field Effect Transistors Realized by Surface Dopants. *Nano Lett.* **2011**, *11* (7), 2640–2643. https://doi.org/10.1021/nl200631m.
(163) Du, Y.; Liu, H.; Neal, A. T.; Si, M.; Ye, P. D. Molecular Doping of Multilayer $\rm MoS_2$ Field-Effect Transistors: Reduction in Sheet and Contact Resistances. *IEEE Electron Device Letters* **2013**, *34* (10), 1328–1330. https://doi.org/10.1109/LED.2013.2277311.

(164) Yang, L.; Majumdar, K.; Liu, H.; Du, Y.; Wu, H.; Hatzistergos, M.; Hung, P. Y.; Tieckelmann, R.; Tsai, W.; Hobbs, C.; Ye, P. D. Chloride Molecular Doping Technique on 2D Materials: WS2 and MoS2. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6275–6280. https://doi.org/10.1021/nl502603d.
(165) Koishi, A. Carbonate Mineral Nucleation Pathways. 2017.
(166) Van Driessche, A. E. S.; Stawski, T. M.; Kellermeier, M. Calcium Sulfate Precipitation Pathways in Natural and Engineered Environments. *Chemical Geology* **2019**, *530*, 119274. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119274.
(167) Yang, Q.-Z.; Kermagoret, A.; Agostinho, M.; Siri, O.; Braunstein, P. Nickel Complexes with Functional Zwitterionic *N,O* -Benzoquinonemonoimine-Type Ligands: Syntheses, Structures, and Catalytic Oligomerization of Ethylene. *Organometallics* **2006**, *25* (23), 5518–5527. https://doi.org/10.1021/om060600s.
(168) Dandrade, B.; Datta, S.; Forrest, S.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. Relationship between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors. *Organic Electronics* **2005**, *6* (1), 11–20. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.01.002.
(169) Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Measurement of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital Energies of Molecular Organic Semiconductors. *Organic Electronics* **2009**, *10* (3), 515–520. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.12.011.
(170) Zhang, Z.; Alvira, J.; Barbosa, X.; Rosa, L. G.; Routaboul, L.; Braunstein, P.; Doudin, B.; Dowben, P. A. Lock and Key Adsorption Chemistry: Preferential Absorption of an Isomer of Di-Iodobenzene on Molecular Films of Quinonoid Zwitterions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (6), 2812–2818. https://doi.org/10.1021/jp110611u.
(171) Routaboul, L.; Tanabe, I.; Santana, J. C.; Yuan, M.; Ghisolfi, A.; Garcia, W. S.; Dowben, P. A.; Doudin, B.; Braunstein, P. Changes in Molecular Film Metallicity with Minor Modifications of the Constitutive Quinonoid Zwitterions. *RSC Adv.* **2017**, *7* (35), 21906–21917. https://doi.org/10.1039/C7RA01597F.
(172) Kunkel, D. A.; Simpson, S.; Nitz, J.; Rojas, G. A.; Zurek, E.; Routaboul, L.; Doudin, B.; Braunstein, P.; Dowben, P. A.; Enders, A. Dipole Driven Bonding Schemes of Quinonoid Zwitterions on Surfaces. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (57), 7143. https://doi.org/10.1039/c2cc32462h.
(173) Simpson, S.; Hooper, J.; Miller, D. P.; Kunkel, D. A.; Enders, A.; Zurek, E. Modulating Bond Lengths via Backdonation: A First-Principles Investigation of a Quinonoid Zwitterion Adsorbed to Coinage Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (12), 6633–6641. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00360.
(174) Chen, Z.; Canard, G.; Jacquemin, D.; Bucher, C.; Giorgi, M.; Siri, O. Hetero-Bimetallic Effect as a Route to Access Multinuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (20), 12536–12542. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01466.
(175) *Self-assembly of strongly dipolar molecules on metal surfaces. The Journal of Chemical Physics, 142(10), 101921 | 10.1063/1.4907943*.
(176) *The interface bonding and orientation of a quinonoid zwitterion. Physical Chemistry Chemical Physics, 12(35), 10329 | 10.1039/c003996a*.
(177) Castellanos-Gomez, A.; Buscema, M.; Molenaar, R.; Singh, V.; Janssen, L.; Van Der Zant, H. S. J.; Steele, G. A. Deterministic Transfer of Two-Dimensional Materials by All-Dry Viscoelastic Stamping. *2D Mater.* **2014**, *1* (1), 011002. https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/1/011002.
(178) Blake, P.; Hill, E. W.; Castro Neto, A. H.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K. Making Graphene Visible. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (6), 063124. https://doi.org/10.1063/1.2768624.

(179) Donnelly, G. E.; Velický, M.; Hendren, W. R.; Bowman, R. M.; Huang, F. Achieving Extremely High Optical Contrast of Atomically-Thin MoS $_2$. *Nanotechnology* **2020**, *31* (14), 145706. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6237.
(180) Bing, D.; Wang, Y.; Bai, J.; Du, R.; Wu, G.; Liu, L. Optical Contrast for Identifying the Thickness of Two-Dimensional Materials. *Optics Communications* **2018**, *406*, 128–138. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.06.012.
(181) Benameur, M. M.; Radisavljevic, B.; Héron, J. S.; Sahoo, S.; Berger, H.; Kis, A. Visibility of Dichalcogenide Nanolayers. *Nanotechnology* **2011**, *22* (12), 125706. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/12/125706.
(182) Li, H.; Wu, J.; Huang, X.; Lu, G.; Yang, J.; Lu, X.; Xiong, Q.; Zhang, H. Rapid and Reliable Thickness Identification of Two-Dimensional Nanosheets Using Optical Microscopy. *ACS Nano* **2013**, *7* (11), 10344–10353. https://doi.org/10.1021/nn4047474.
(183) Pizzocchero, F.; Gammelgaard, L.; Jessen, B. S.; Caridad, J. M.; Wang, L.; Hone, J.; Bøggild, P.; Booth, T. J. The Hot Pick-up Technique for Batch Assembly of van Der Waals Heterostructures. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 11894. https://doi.org/10.1038/ncomms11894.
(184) Sim, D. M.; Kim, M.; Yim, S.; Choi, M.-J.; Choi, J.; Yoo, S.; Jung, Y. S. Controlled Doping of Vacancy-Containing Few-Layer MoS2 via Highly Stable Thiol-Based Molecular Chemisorption. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 12115–12123. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05173.
(185) Stassen, A. F.; De Boer, R. W. I.; Iosad, N. N.; Morpurgo, A. F. Influence of the Gate Dielectric on the Mobility of Rubrene Single-Crystal Field-Effect Transistors. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (17), 3899–3901. https://doi.org/10.1063/1.1812368.
(186) Xu, Y.; Guo, Y.; Yong-Young, N. Precise Extraction of Charge Carrier Mobility for Organic Transistors. **2020**.
(187) SCHRODER, D. *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*, John Wilet&Sons Inc.; 2006.
(188) Woessner, A.; Parret, R.; Davydovskaya, D.; Gao, Y.; Wu, J.-S.; Lundeberg, M. B.; Nanot, S.; Alonso-González, P.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Hillenbrand, R.; Fogler, M. M.; Hone, J.; Koppens, F. H. L. Electrical Detection of Hyperbolic Phonon-Polaritons in Heterostructures of Graphene and Boron Nitride. *npj 2D Mater Appl* **2017**, *1* (1), 25. https://doi.org/10.1038/s41699-017-0031-5.
(189) Maity, G.; Dubey, S.; El-Azab, A.; Singhal, R.; Ojha, S.; Kulriya, P. K.; Dhar, S.; Som, T.; Kanjilal, D.; Patel, S. P. An Assessment on Crystallization Phenomena of Si in Al/a-Si Thin Films *via* Thermal Annealing and Ion Irradiation. *RSC Adv.* **2020**, *10* (8), 4414–4426. https://doi.org/10.1039/C9RA08836A.
(190) Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Buongiorno Nardelli, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; Colonna, N.; Carnimeo, I.; Dal Corso, A.; De Gironcoli, S.; Delugas, P.; DiStasio, R. A.; Ferretti, A.; Floris, A.; Fratesi, G.; Fugallo, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Giustino, F.; Gorni, T.; Jia, J.; Kawamura, M.; Ko, H.-Y.; Kokalj, A.; Küçükbenli, E.; Lazzeri, M.; Marsili, M.; Marzari, N.; Mauri, F.; Nguyen, N. L.; Nguyen, H.-V.; Otero-de-la-Roza, A.; Paulatto, L.; Poncé, S.; Rocca, D.; Sabatini, R.; Santra, B.; Schlipf, M.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Timrov, I.; Thonhauser, T.; Umari, P.; Vast, N.; Wu, X.; Baroni, S. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29* (46), 465901. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79.
(191) Terentjev, A. V.; Constantin, L. A.; Pitarke, J. M. Dispersion-Corrected PBEsol Exchange-Correlation Functional. *Phys. Rev. B* **2018**, *98* (21), 214108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.214108.

(192) Song, J.-W.; Yamashita, K.; Hirao, K. Communication: A New Hybrid Exchange Correlation Functional for Band-Gap Calculations Using a Short-Range Gaussian Attenuation (Gaussian-Perdue–Burke–Ernzerhof). *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135* (7), 071103. https://doi.org/10.1063/1.3628522.
(193) Sohier, T.; Calandra, M.; Mauri, F. Density Functional Perturbation Theory for Gated Two-Dimensional Heterostructures: Theoretical Developments and Application to Flexural Phonons in Graphene. *Phys. Rev. B* **2017**, *96* (7), 075448. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.075448.
(194) Makov, G.; Payne, M. C. Periodic Boundary Conditions in *Ab Initio* Calculations. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (7), 4014–4022. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014.
(195) Lembke, D.; Allain, A.; Kis, A. Thickness-Dependent Mobility in Two-Dimensional MoS_2 Transistors. *Nanoscale* **2015**, *7* (14), 6255–6260. https://doi.org/10.1039/C4NR06331G.
(196) Lee, J. E.; Ahn, G.; Shim, J.; Lee, Y. S.; Ryu, S. Optical Separation of Mechanical Strain from Charge Doping in Graphene. *Nat Commun* **2012**, *3* (1), 1024. https://doi.org/10.1038/ncomms2022.
(197) Das, A.; Pisana, S.; Chakraborty, B.; Piscanec, S.; Saha, S. K.; Waghmare, U. V.; Novoselov, K. S.; Krishnamurthy, H. R.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Sood, A. K. Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor. *Nature Nanotech* **2008**, *3* (4), 210–215. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67.
(198) Basko, D. M.; Piscanec, S.; Ferrari, A. C. Electron-Electron Interactions and Doping Dependence of the Two-Phonon Raman Intensity in Graphene. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (16), 165413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.165413.
(199) Fates, R.; Bouridah, H.; Raskin, J.-P. Probing Carrier Concentration in Gated Single, Bi- and Tri-Layer CVD Graphene Using Raman Spectroscopy. *Carbon* **2019**, *149*, 390–399. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.078.
(200) Ni, Z. H.; Yu, T.; Lu, Y. H.; Wang, Y. Y.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano* **2008**, *2* (11), 2301–2305. https://doi.org/10.1021/nn800459e.
(201) Das, A.; Chakraborty, B.; Sood, A. K. Raman Spectroscopy of Graphene on Different Substrates and Influence of Defects. *Bull Mater Sci* **2008**, *31* (3), 579–584. https://doi.org/10.1007/s12034-008-0090-5.
(202) *PROBING SINGLE AND BILAYER GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTORS BY RAMAN SPECTROSCOPY. Modern Physics Letters B, 25(08), 511–535 | 10.1142/s0217984911025973*.
(203) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications* **2007**, *143* (1–2), 47–57. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052.
(204) Roscher, S.; Hoffmann, R.; Ambacher, O. Determination of the Graphene–Graphite Ratio of Graphene Powder by Raman 2D Band Symmetry Analysis. *Analytical Methods* **2019**, *11* (9), 1224–1228. https://doi.org/10.1039/C8AY02619J.
(205) Costa, S. D.; Righi, A.; Fantini, C.; Hao, Y.; Magnuson, C.; Colombo, L.; Ruoff, R. S.; Pimenta, M. A. Resonant Raman Spectroscopy of Graphene Grown on Copper Substrates. *Solid State Communications* **2012**, *152* (15), 1317–1320. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.05.001.
(206) Ghoneim, H.; Knoch, J.; Riel, H.; Webb, D.; Björk, M. T.; Karg, S.; Lörtscher, E.; Schmid, H.; Riess, W. Suppression of Ambipolar Behavior in Metallic Source/Drain Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (21), 213504. https://doi.org/10.1063/1.3266526.

(207) Schwierz, F. Graphene Transistors. *Nature Nanotechnology*. 2010. doi:10.1038/nnano.2010.89.
(208) Shishir, R. S.; Ferry, D. K. Intrinsic Mobility in Graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter, 21(23), 232204*. 2009. 10.1088/0953-8984/21/23/232204.
(209) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nature Mater* **2007**, *6* (9), 652–655. https://doi.org/10.1038/nmat1967.
(210) Pudasaini, P. R.; Oyedele, A.; Zhang, C.; Stanford, M. G.; Cross, N.; Wong, A. T.; Hoffman, A. N.; Xiao, K.; Duscher, G.; Mandrus, D. G.; Ward, T. Z.; Rack, P. D. High-Performance Multilayer WSe2 Field-Effect Transistors with Carrier Type Control. *Nano Res.* **2018**, *11* (2), 722–730. https://doi.org/10.1007/s12274-017-1681-5.