THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal
Spécialité : Nano électronique et Nano technologies
Unité de recherche : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique

Développement d'hétérostructures bi-dimensionnelles (2D) GaSe/InSe pour la réalisation de nouveaux concepts de dispositifs nano et opto-électroniques économes en éléments critiques III

Development of two-dimensional (2D) GaSe / InSe heterostructures for the realization of new concepts of nano and opto-electronic devices that save on critical elements III

Présentée par :

Rémy BERNARDIN

Direction de thèse :

Thierry BARON Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Bérangère HYOT DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE GRENOBLE	Co-directrice de thèse

Rapporteurs :

Sylvain BOLLAERT
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lille

Yamina ANDRE
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Clermont Auvergne

Thèse soutenue publiquement le **17 mars 2026**, devant le jury composé de :

Eirini SARIGIANNIDOU, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA	Présidente
Thierry BARON, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes	Directeur de thèse
Bérangère HYOT, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Co-directrice de thèse
Sylvain BOLLAERT, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lille	Rapporteur
Yamina ANDRE, MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Clermont Auvergne	Rapporteur
Adrien MICHON, CHARGE DE RECHERCHE, CNRS délégation Côte d'Azur	Examinateur

Contents

Table des matières 3

1 Introduction et état de l'art **6**
1.1 Contexte et présentation du sujet 7
1.2 Vers les matériaux bidimensionnels 7
1.2.1 Panorama des matériaux 2D 7
1.2.2 Cas du GaSe et de l'InSe 8
1.3 Croissance des matériaux bidimensionnels et obtention d'hétérostructures . . . 9
1.3.1 Survol des méthodes d'obtention de couches bidimensionnelles 9
1.3.2 Cas du GaSe et de l'InSe dans la littérature 10
1.3.3 Croissance en MOCVD des matériaux 2D 11
1.4 Stabilité et problématique de l'oxydation 11
1.5 Conclusion 13

2 Croissance planaire du GaSe et de l'InSe sur saphir **14**
2.1 Introduction 15
2.2 Croissance sur Saphir 16
2.2.1 Résultats préliminaires de la croissance GaSe sur saphir 16
2.2.2 Effet de l'état de surface du saphir sur la croissance du GaSe 17
2.2.3 Étude de la nucléation du GaSe sur la surface du saphir 21
2.2.4 Sublimation de la couche de GaSe sur saphir 23
2.2.5 Reprise de croissance sur une couche de GaSe/saphir après étape de sublimation 25
2.2.6 Conclusion 25
2.2.7 Étude de la croissance d'InSe 26
2.3 Essais électriques 33
2.3.1 Réalisation des contacts 33
2.3.2 Problème d'adhérence des contacts électriques 36
2.3.3 Préparation des couches GaSe/saphir par des recuits pour améliorer l'adhésion des contacts 37
2.4 Conclusion 39

3 Croissance par MOCVD pulsée de l'InSe et du GaSe **41**
3.1 Croissance via recuit sélénium 42
3.2 Introduction au recuit sélénium 42
3.3 Vers la croissance pulsée : maturation sous flux de sélénium de billes métalliques 42
3.4 Nucléation par bille de gallium et recuit sélénium 43
3.4.1 Introduction 43

3.4.2 Résultats : Recuit de billes de gallium sous flux sélénium 44
3.4.3 Étape de croissance latérale 54
3.5 Conclusion de la méthode du recuit sélénium 59
3.6 Croissance MOCVD pulsée 60
3.7 Croissance pulsée 60
3.7.1 Croissance des couches d'InSe et de GaSe – introduction 60
3.7.2 Résultats sur GaSe 60
3.7.3 Résultats sur InSe et mécanisme proposé 69
3.7.4 Premiers essais d'hétérostructures InSe – GaSe 79
3.8 Conclusion 85

4 Croissance de NanoRubans 2D **86**
4.1 Introduction et état de l'art 87
4.1.1 Intérêt des nano-rubans par croissance VLS et leurs potentielles applications 87
4.1.2 Description des nano-rubans 87
4.1.3 Etat de l'art : Obtention de nano-rubans bidimensionnels 87
4.1.4 Introduction à la croissance VLS 88
4.1.5 Croissance des NRs GaSe et InSe : État de l'art 90
4.2 Croissance de nano-rubans III-VI par MOCVD pulsée 92
4.2.1 Croissance des NRs InSe 92
4.2.2 Étude du mode de croissance 92
4.2.3 Déroulement de la croissance des NRs InSe 99
4.2.4 Stabilité des rubans à l'oxydation 106
4.3 Conclusion I

References **I**

1

Introduction et état de l'art

1.1 Contexte et présentation du sujet

L'évolution des technologies en microélectronique et optoélectronique s'accompagne depuis plusieurs décennies d'une augmentation continue des besoins en performances, en intégration et en miniaturisation. Dans le domaine des télécommunications, des capteurs et de la conversion d'énergie, l'efficacité et la densité des dispositifs reposent largement sur l'utilisation de semi-conducteurs à gap direct, principalement issus des familles III-V et II-VI. Cette tendance a mécaniquement accru la demande en certains éléments, en particulier le gallium (Ga) et l'indium (In), dont les filières d'approvisionnement se trouvent aujourd'hui sous tension.

Ces deux éléments figurent désormais sur la liste des matières premières critiques établie par la Commission Européenne ; en raison de leur importance stratégique et de leur dépendance vis-à-vis de zones de production limitées. Le gallium est principalement obtenu comme sous-produit de la bauxite, avec une concentration géographique marquée en Chine, tandis que l'indium provient essentiellement des sous-produits du traitement du zinc, également dominé par quelques pays producteurs. Leur disponibilité mondiale est donc structurellement contrainte, et les filières électroniques dépendent d'une chaîne d'approvisionnement vulnérable aux aléas géopolitiques et économiques [1].

Au-delà des considérations d'approvisionnement, l'extraction et la purification de ces éléments posent des questions environnementales importantes. Les procédés industriels associés sont énergivores, mobilisent des flux chimiques complexes et génèrent des résidus dont le traitement demeure coûteux. L'empreinte carbone de ces filières, déjà significative en amont (production minière et métallurgique), s'ajoute aux consommations énergétiques propres aux procédés d'obtentions de couche minces, comme par exemple la MOCVD. Celle-ci, malgré ces avantages notables, requière néanmoins des températures élevées, des flux gazeux importants et continus ainsi qu'une gestion des effluents adaptée. Réduire les consommations de gallium et d'indium est donc un objectif important, que cela soit pour des raisons stratégiques ou environnementales.

Dans ce contexte, les matériaux semi-conducteurs bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt croissant. Leur structure lamellaire, caractérisée par de fortes liaisons covalentes ou ioniques dans le plan et des interactions faibles de type van der Waals entre les couches, autorise l'obtention de films ultraminces, parfois limités à une seule monocouche atomique. Cette configuration permet de mobiliser une quantité de matière première considérablement réduite, tout en conservant des propriétés électroniques et optiques intéressantes. La possibilité d'un empilement contrôlé de plusieurs couches distinctes ouvre en outre la voie à la conception d'hétérostructures fonctionnelles nouvelles, les moirées en sont un exemple.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude sur les matériaux de la famille des III-VI lamellaires, et en particulier le séléniure de gallium (GaSe) et le séléniure d'indium (InSe). Grâce à leurs propriétés, ces matériaux apparaissent comme des candidats prometteurs pour le développement des futures générations de dispositifs optoélectroniques intégrés, couvrant une gamme spectrale allant de l'ultraviolet (GaSe) à l'infrarouge proche (InSe).

1.2 Vers les matériaux bidimensionnels

1.2.1 Panorama des matériaux 2D

La mise en évidence des propriétés du Graphene a marqué un tournant majeur dans l'exploration des matériaux bidimensionnels. Ce matériau, du graphite réduit à l'épaisseur d'une mono-

couche atomique de carbone avec des atomes organisés en réseau hexagonal, présente une mobilité électronique extrêmement élevée et une résistance mécanique remarquable. Cependant, son absence de gap électronique constitue une limitation rédhibitoire pour de nombreuses applications en électronique et en optoélectronique. Cette contrainte a conduit à l'exploration de nouvelles familles de matériaux 2D présentant un gap ajustable, notamment les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs).

Les TMDCs (MoS_2, WS_2, WSe_2, $MoSe_2$, etc.) possèdent une structure lamellaire de type MX_2, où M est un métal de transition et X un chalcogène. Leur intérêt principal réside dans la modification de leur bande interdite (gap) en fonction de l'épaisseur. Alors qu'ils présentent un gap indirect à l'état massif, celui-ci devient direct lorsque l'épaisseur est réduite à une seule monocouche [2]. Cette transition s'accompagne d'une augmentation marquée de leurs photoluminescences et ouvre la voie à des applications en photodétection, en émission ou plus classiquement à la réalisation de transistors à effet de champ. Les TMDCs se sont ainsi imposés comme matériaux modèles dans la recherche sur les semi-conducteurs 2D, et de nombreux travaux ont été consacrés à leur croissance contrôlée, à la fabrication d'hétérostructures et à l'ingénierie de leurs propriétés électroniques [3].

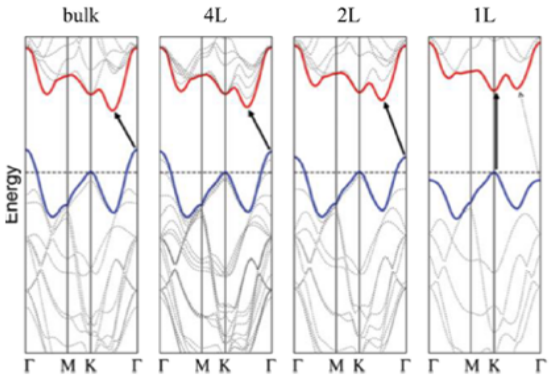


Figure 1.1: Changement du gap en fonction de l'épaisseur dans le cas du MoS2 d'après Splendiani et al [2]

Malgré ces atouts, les TMDCs présentent plusieurs limitations structurelles et technologiques. On observe ainsi que le gap direct n'est maintenu que pour une monocouche, ce qui impose un contrôle extrêmement précis de l'épaisseur lors de l'obtention du matériau, et complique grandement la croissance sur des surfaces de grande dimension. Leur intégration dans des procédés compatibles CMOS reste complexe, notamment en raison de la température de croissance souvent élevée.

Ces limites incitent à explorer d'autres familles de matériaux 2D capables de conserver un gap direct au-delà de la monocouche et de permettre une plus grande flexibilité en termes de croissance et d'intégration. C'est précisément le cas des semi-conducteurs lamellaires de type III-VI, dont le GaSe et l'InSe constituent les représentants les plus étudiés.

1.2.2 Cas du GaSe et de l'InSe

Le séléniure de gallium (GaSe) et le séléniure d'indium (InSe) appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-VI lamellaires. Ils se caractérisent par des feuillets formés d'un double plan d'atomes de gallium ou d'indium encadré par deux plans d'atomes de sélénium (Fig. 1.2). Ces feuillets sont liés entre eux par des liaisons « faibles » de type van der Waals, ce qui autorise

une exfoliation facile de ces matériaux.

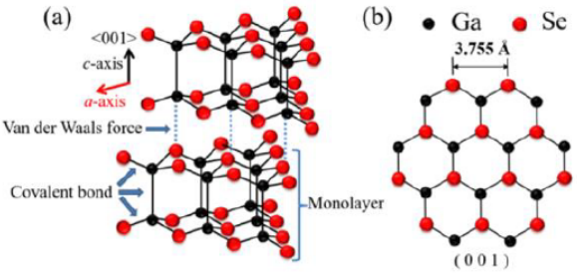


Figure 1.2: Structure lamellaire du GaSe [1]. (a) Vue de « côté » ; (b) Vue du plan (001)

Contrairement aux TMDCs, ces matériaux préservent un gap direct au-delà de la monocouche, ce qui simplifie considérablement leur mise en œuvre.

Le GaSe possède un gap situé dans l'ultraviolet-visible, compris entre 2,0 et 2,2 eV selon l'épaisseur. Il est reconnu pour sa forte non-linéarité optique, en particulier dans les phénomènes de génération de seconde harmonique, et pour ses applications potentielles en photodétection UV [4], [5]. L'InSe, quant à lui, présente un gap plus faible, autour de 1,2 eV pour l'épaisseur bulk (>8-10ML) et qui peut atteindre 1,4 eV en monocouche. Ce matériau se distingue par une mobilité électronique élevée, le rendant particulièrement prometteur pour la réalisation de transistors à haute mobilité 2D [5]. On notera aussi des applications plus avancées faisant usage de propriétés ferroélectrique [6]. L'association du GaSe et de l'InSe dans des hétérostructures permet d'élargir la gamme spectrale couverte, allant de l'UV (GaSe) à l'IR (InSe) et ouvre des perspectives intéressantes pour des photodétecteurs à large bande, mais également pour d'autres types de dispositifs [7].

Les III-VI lamellaires possèdent ainsi un beau potentiel technologique, avec de nombreuses applications. L'obtention de couches homogènes à sur de grandes surfaces reste toutefois un défi.

1.3 Croissance des matériaux bidimensionnels et obtention d'hétérostructures

1.3.1 Survol des méthodes d'obtention de couches bidimensionnelles

La croissance contrôlée de matériaux 2D constitue un enjeu central. Plusieurs approches ont été développées, chacune présentant des avantages et des limitations [1], [8].

L'exfoliation mécanique (Fig. 1.3) ou chimique est la méthode historique, héritée du graphène. Elle permet d'obtenir des monocouches ou des flocons de quelques microns carrés, de bonne qualité cristalline, utiles pour l'étude des propriétés fondamentales. Cependant, l'absence de contrôle sur l'épaisseur et la taille des flocons, ainsi que la non-reproductibilité de la méthode, rendent cette approche inadaptée aux besoins industriels.
Les approches de croissance épitaxiales se sont progressivement imposées comme les voies les plus adaptées. Parmi elles, la molecular beam epitaxy (MBE) offre une maîtrise des conditions de croissance couche atomique par couche atomique. Elle permet d'obtenir des films de haute qualité cristalline et d'étudier finement les mécanismes d'interface. Des dépôts d'InSe sur substrats GaAs(111) par MBE ont par exemple mis en évidence la coexistence de polytypes et de

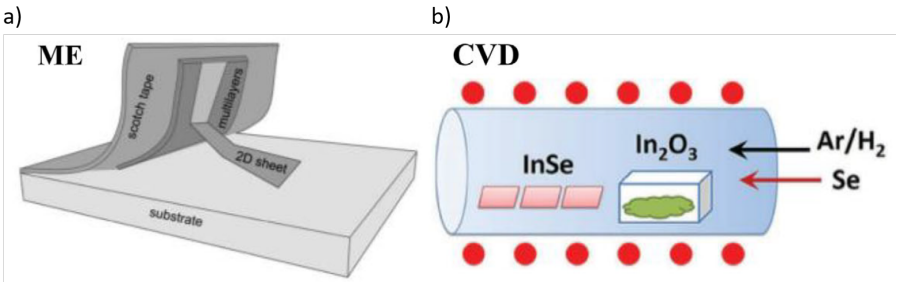


Figure 1.3: (a) Exfoliation mécanique ; (b) Chemical vapor deposition ; (a) et (b) d'après [3]

polymorphes, soulignant la difficulté à stabiliser une phase unique d'InSe [9]. D'autres travaux ont montré la possibilité de croissances sur substrats amorphes, ouvrant des perspectives pour l'intégration sur des supports variés [10]. Des hétérostructures van der Waals GaSe/InSe ont été aussi obtenues avec cette méthode [7]. Malgré cela, la MBE reste limitée par des temps de croissance long et des coûts d'équipement et d'exploitation élevés. Ces contraintes tendent à limiter son déploiement industriel et restreindre son utilisation aux domaines de la recherche aux applications de niches à forte valeur ajouté.

La chemical vapor deposition (CVD) (Fig. 1.3), dans sa forme classique, utilise des précurseurs sous forme de poudres comme sources d'éléments chimiques. Ceux-ci étant ensuite transportés par un gaz porteur jusqu'au substrat. Grace à son faible coût et relative simplicité de mise en œuvre, c'est l'une des techniques les plus utilisées dans les laboratoires. Celle-ci a permis de produire des monocouches de TMDCs, ainsi que des III-VI lamellaires. Cette méthode reste néanmoins elle-aussi restreinte à l'utilisation de substrat de petites dimensions. De nombreuses études sur les mécanismes de nucléation et de croissance ont été réalisées avec cette méthode [11].

La metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) s'impose comme une technique particulièrement attractive pour la croissance des matériaux 2D à base de Ga et d'In. Déjà largement utilisée industriellement pour les semi-conducteurs III-V (GaAs, InP, nitrures), la MOCVD permet un contrôle fin de la stœchiométrie par l'ajustement des flux de précurseurs dans la chambre de croissance. Cette technique est compatible avec des procédés industriels et l'utilisation de substrats de grandes dimensions (200 mm et 300 mm) et bénéficie d'un savoir-faire industriel mature en matière de reproductibilité et d'uniformité. Dans le cas des matériaux 2D lamellaires, elle offre ainsi la possibilité de réaliser des épitaxies pseudo-van der Waals sur des substrats des plus grandes dimensions que ce qui serait réalisable en CVD ou en MBE. Le contrôle fin de la MOCVD sur la croissance permet aussi d'avoir un meilleurs contrôle sur les dynamiques de croissance, des progrès récents démontrant ceci [1], [12].

1.3.2 Cas du GaSe et de l'InSe dans la littérature

Les premiers travaux sur le GaSe et l'InSe ont été réalisés par MBE et CVD dès les années 1980 et 1990, principalement pour des études structurales et optiques. Mais ce n'est qu'au cours de la dernière décennie que des progrès significatifs ont été obtenus, notamment depuis la découverte de leurs propriétés à l'échelle de quelques monocouches atomique et grâce aux développements des procédés de croissance par épitaxie et à l'évolution des méthodes de caractérisations.

Des résultats sur le GaSe et l'InSe sont déjà disponibles dans la littérature, qu'ils s'agissent de résultats obtenus au laboratoire [1], [13], [14] ou dans d'autres laboratoires de recherches. La

thèse de P.Hauchecorne [1] contient un état de l'art bien documenté jusqu'en 2021. Nous pouvons identifier quelques résultats majeurs obtenus depuis ; en particulier les résultats de Claros et al, qui ont réalisé des hétérostructure van der Walls InSe/GaSe par MBE [7], [10]. Nous pouvons aussi citer les travaux de Song et al [12], qui ont rapportés la croissance à l'échelle d'un wafer 2" de couches d'InSe par MOCVD avec une approche plutôt nouvelle. Il y a aussi plus récemment les travaux de Hilse et al [9] où la polymorphie des couches d'InSe est discutée en détails. Un contrôle de celle-ci a d'ailleurs été démontrée par Endo et al en 2025 [15].

1.3.3 Croissance en MOCVD des matériaux 2D

La croissance par MOCVD des matériaux bidimensionnels présente des spécificités par rapport à celle des semi-conducteurs conventionnels. Notamment en raison des interactions intercouches de type van der Waals, de nouveaux mode de croissance peuvent être étudiés. On observe ainsi des croissances qui s'approchent d'un régime dit « van der Waals » ou « quasi-van der Waals » en fonction de la surface du substrat. Ces croissances permettent par exemple de fortement relâcher la contrainte d'accords de maille avec le substrat. Dans ce type de croissance, la diffusion en surface des espèces joue un rôle déterminant, tandis que les contraintes liées au désaccord de maille entre le substrat et le matériau 2D sont relâchés [16].

L'obtention de couches minces en MOCVD est pilotée par un ensemble de quelques paramètres, fortement liés entre eux. La mise au point d'une recette d'épitaxie consiste à optimiser ces paramètres. Pour un aperçu détaillé de ces paramètres, on peut se référer à la thèse de M.Touraton [8]. Dans le cas des TMDCs et des matériaux de cette thèse (GaSe et InSe), on s'intéressera plus particulièrement :

1. Au Ratio VI/III, qui représente le rapport entre le flux de chalcogène et le flux de gallium ou d'indium. Un excès de chalcogène résulte en une nucléation très dense et une croissance en ilots. Un déficit de chalcogène conduit à la formation de surfaces riches en métal voire à la formation de billes métalliques. L'optimisation de ce ratio est donc importante. Celui-ci étant lié à la température et à la pression dans la chambre ; il est donc nécessaire de refaire son étude pour chaque changement d'atmosphère.

2. A la température, qui dans le cas de la MOCVD impacte à la fois la dynamique de la croissance en elle-même (densité de nucléation, désorption des éléments en surface, distance de diffusion des espèces à la surface, etc) et la vitesse de décomposition des précurseurs. Ainsi, lorsque la température est trop basse, les précurseurs ne se décomposent que peu ou, diminuant le flux effectif d'atomes à la surface.

3. A la pression dans la chambre, qui impacte les effets de désorption des espèces en surface.

L'obtention d'un matériau de bonne qualité : faible rugosité de surface, épaisseur régulière et absence de défauts dans la couche (par exemple des liaisons inter-feuillets) repose sur une optimisation de ces paramètres. Ceux-ci sont étroitement liés entre eux et ne tolèrent généralement, pour une pression donnée, qu'une « fenêtre » étroite de valeurs permettant la croissance.

1.4 Stabilité et problématique de l'oxydation

La question de la stabilité constitue un enjeu majeur pour l'exploitation des matériaux bidimensionnels. Cette problématique fait l'objet d'une littérature abondante. Alors que le présente illustre une stabilité remarquable à l'air et à la lumière, la plupart des chalcogénures présentent

une sensibilité importante à l'oxydation. Le GaSe et l'InSe n'échappent pas à cette règle et ont fait l'objet de nombreux travaux visant à évaluer leur comportement et dégradation face à l'atmosphère l'ambiante et sous illumination. Cette stabilité (ou instabilité) fait d'ailleurs débat dans la littérature. On observe une forte disparité entre les différents résultats obtenus, en partie liée à des conditions d'élaboration différentes des échantillons.

Le GaSe est connu pour sa forte sensibilité à l'oxydation. De nombreuses études ont montré que son exposition à l'air, et qui plus est sous illumination, résultait en une dégradation rapide de ses propriétés et une évolution des modes Raman caractéristiques de la couche [17]. L'oxydation du matériau résulte en une dissociation de ses éléments, sous forme d'oxyde de gallium et de sélénium amorphisé. On note néanmoins des nuances sur la cinétique d'oxydation. Celle-ci est d'autant plus rapide que la qualité cristalline de la couche est défectueuse et présente des défauts de surface [18]. Les conditions environnementales impactent aussi de façon notable la cinétique d'oxydation [17], [19].

L'InSe présente lui aussi une faible stabilité [18], [20]. Une dégradation rapide des couches, avec une diminution importante du signal de photoluminescence en quelques heures a été observées. Cette instabilité est particulièrement marquée pour les flocons exfoliés, ce qui suggère que les surfaces créées par ce mécanisme présentent des défauts en surface, par exemple, des liaisons pendantes, probablement causé directement par le processus d'exfoliation. Ces défauts de surface (liaisons pendantes) favorisent l'oxydation. Là encore, l'épaisseur joue un rôle critique : les monocouches et bicouches sont les plus sensibles, tandis que les flocons épais conservent partiellement leurs propriétés sur des durées plus longues [3], [20]. Il est supposé qu'un InSe « parfait », sans lacunes de sélénium, serait à priori stable [21].

Le mécanisme de l'oxydation est bien décrit fans la littérature. Il est similaire pour les deux matériaux et consiste en une oxydation photo-assistée. Celle-ci implique l'adsorption de molécules d'oxygène et/ou d'eau en surface, suivie de leur activation sous illumination par génération de porteurs. Les électrons photo-génésé favorisent la dissociation de l'oxygène et la formation d'espèces oxydantes (superoxydes, hydroxyles) capables de rompre les liaisons M – Se (M = In, Ga). Les défauts, en particulier les lacunes de sélénium, jouent un rôle critique en servant de sites d'amorçage à la réaction. L'oxydation conduit à dissociation de la couche, via la formation progressive d'oxydes stables (In_2O_3 pour InSe, Ga_2O_3 pour GaSe), et de sélénium élémentaire. On peut aussi observer des phases intermédiaires partiellement oxydées. Il est à noter aussi l'effet des liaisons pendantes et des défauts de surface de la couche, qui généreront autant de points de démarrage pour l'oxydation.

Plusieurs stratégies existent pour résoudre la problématique de l'oxydation. Une des principales stratégies est l'encapsulation. Différents essais ont été menés pour recouvrir les couches 2D avec un matériau inerte protecteur (souvent de l'alumine). Cette technique, bien qu'efficace, reste néanmoins délicate. Que cela soit à cause des difficultés liées au dépôts sur la surface d'une couche 2D ou bien à cause d'une d'éventuelle oxydation de la couche avant dépôt, typiquement lors de l'étapes de transfert entre l'équipement de croissance du 2D et l'équipement de dépôt du matériau d'encapsulation. Une deuxième voie est celle de la passivation in-situ ; que cela soit par saturation de la surface via un flux chalcogène ou via une optimisation de la surface des couches, en vue de limiter les défauts de surfaces pouvant encourager une oxydation.

1.5 Conclusion

L'introduction présentée dans ce chapitre a permis de placer nos matériaux (le GaSe et l'InSe) dans un cadre technologique et stratégique. La pression exercée sur l'approvisionnement en gallium et en indium, conjuguée à l'empreinte carbone associée à leur extraction et à leur purification, justifie la recherche de solutions permettant d'optimiser l'utilisation de ces éléments. Les matériaux bidimensionnels constituent dans ce contexte une piste particulièrement prometteuse, en raison de leur structure lamellaire qui autorise la réalisation de couches ultraminces.

Les travaux pionniers sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) ont démontré le potentiel des matériaux 2D en optoélectronique, mais leurs limitations, notamment un gap direct pour une monocouche atomique compliquent leur intégration sur de grandes surfaces. À l'inverse, les semiconducteurs lamellaires de type III-VI, et en particulier le GaSe et l'InSe, conservent un gap direct au-delà de la monocouche et couvrent une large gamme spectrale, allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Leur association dans des hétérostructures offre la possibilité d'élaborer des dispositifs photoniques à large bande spectrale, tout en limitant la quantité de matière première utilisée.

Les avancées récentes en croissance épitaxiale ont confirmé la faisabilité d'une intégration sur grande surface. Pour cela, la MOCVD qui apparaît aujourd'hui comme la technique la plus prometteuse, en raison de sa compatibilité avec les standards industriels et de sa capacité à produire des films uniformes à l'échelle d'un wafer à une vitesse raisonnable. Les résultats obtenus récemment sur l'InSe confirment cette trajectoire.

Les travaux présenté dans le présent manuscrit s'inscrivent dans cette dynamique. Nous avons tous d'abords chercher à réaliser l'épitaxie du GaSe et de l'InSe sur saphir et à optimiser celle-ci. Cela a été suivie d'essais de dépôts des plots métalliques pour des essais électriques. Face à des difficultés importantes liées à la surface des couches, nous avons commencé à étudier des nouveaux modes de croissance. Nous avons commencé cette étude via la méthode du recuit sélénium, qui nous a offert des premiers résultats prometteurs. Au vu de ces résultats et de la littérature, nous avons ensuite développé la méthode de la croissance MOCVD pulsée. Celle-ci à eux de nombreuses résultats intéressants. Parmi ceux-ci, nous avons observé l'obtention de nano-ruban d'InSe. Ceux-ci semble être constitué d'un InSe de très bonne qualité.

Notre objectif pour ce manuscrit est de donner les informations techniques et le processus nécessaires à la production de couches 2D de bonne qualités, ainsi que de présenter des pistes d'améliorations pour la fabrication des couches d'InSe et de GaSe par MOCVD adapté à une intégration fiable de ces matériaux dans des dispositifs nano et optoélectroniques.

2

Croissance planaire du GaSe et de l'InSe sur saphir

2.1 Introduction

Ce chapitre présente les travaux consacrés à la croissance de couches bidimensionnelles de GaSe et d'InSe sur substrat de saphir. Nous nous intéressons tous particulièrement à ce substrat pour sa nature diélectrique, son utilisation préalable dans le cas de la croissance 2D [22] et sa compatibilité avec les procédés déjà existants dans l'industrie.

La nature diélectrique du substrat nous semble très intéressante. En effet, la caractérisation électrique des couches de GaSe et d'InSe constitue un défi : la très faible épaisseur du matériau limite fortement le signal mesuré. L'utilisation d'un substrat conducteur introduit de surcroît une difficulté supplémentaire. Des travaux antérieurs ont montré que les caractérisations électriques des couches de GaSe sur Si étaient délicates du fait d'une contribution excessive du substrat au signal total ; une part du courant injecté dans la couche de GaSe fuit vers le silicium et conduit à un signal superposé mêlant les contributions du GaSe et du substrat. La déconvolution des deux signaux s'est avérée être complexe.

Au vu de ces limitations, et à la lumière de publications suggérant l'intérêt du saphir pour une croissance de type van der Waals (vdW) du GaSe via une auto-passivation de la surface par l'élément du groupe VI (Se) [22], il a été décidé d'explorer la croissance sur substrat de saphir, la nature diélectrique de celui-ci laissant espérer une caractérisation électrique plus simple.

2.2 Croissance sur Saphir

2.2.1 Résultats préliminaires de la croissance GaSe sur saphir

Les recettes utilisées sont directement dérivées de celles développées et mises en œuvre sur silicium. À la différence des recettes sur silicium, la nucléation et la croissance sont conduites ici à la même température (Fig. 2.1). En revanche, des débits différents de précurseurs sont appliqués pour chaque étapes pour contrôler la nucléation ou favoriser la croissance latérale.

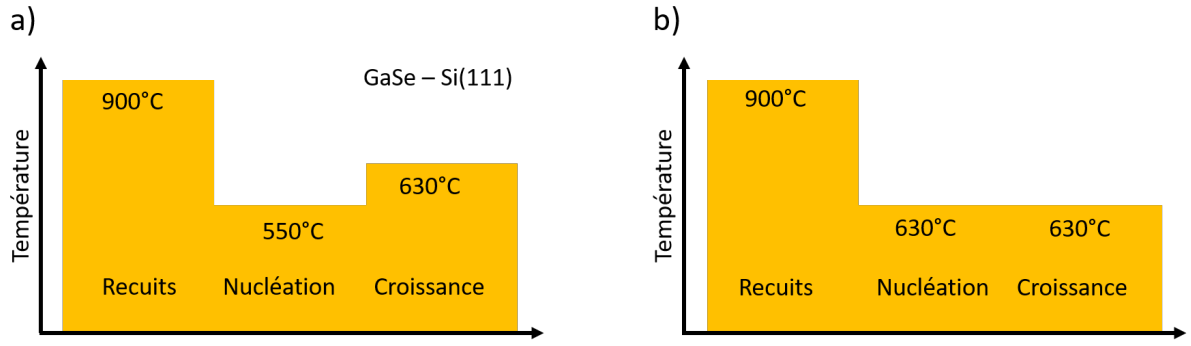


Figure 2.1: Evolution de la température de la chambre en fonction du substrat utilisée. (a) Substrat Si(111) ; (b) Substrat saphir.

Les recettes GaSe utilisées ici ont été développées à partir d'une recette d'épitaxie performante sur silicium, puis ré-optimisées par M. Martin pour tenir compte du changement de substrat ainsi que d'une géométrie interne différente (modification du porte-substrat) pour passer de substrats Si(111) 200 mm à des substrats c-saphir 2 in.

La préparation des substrats consiste en un recuit à 900 °C sous H2 destiné à nettoyer la surface, suivi des étapes de nucléation et de croissance à 630 °C, selon les paramètres résumés ci-dessous.

Etape	**Flux Ga**	**Flux Se**	**Pression**	**Température**
Nucléation	30sccm	308sccm	20torr	630°C
Croissance	15sccm	154sccm	20torr	630°C

Table 2.1: Paramètres de croissance utilisés pour les croissances GaSe sur saphir.

L'aspect des couches obtenues est présenté en fig 2. On y observe des structures en ilots, souvent caractéristiques d'un régime de croissance guidée par dislocation vis (screw-dislocation-driven, SDD). La Fig. 2.2.aillustre une couche de plutôt bonne qualités (surface sans défauts visibles), tandis que la Fig. 2.2.b montre une recette non optimisée (des défauts de surfaces comme des fissures sont présents).

Les différents essais ont mis en évidence une voie d'amélioration intéressante : optimiser la topographie initiale du substrat, en particulier ici la largeur des terrasses atomiques. Celle-ci ont en effet une influence importante sur la taille des domaines. La partie suivante détaille cette approche.

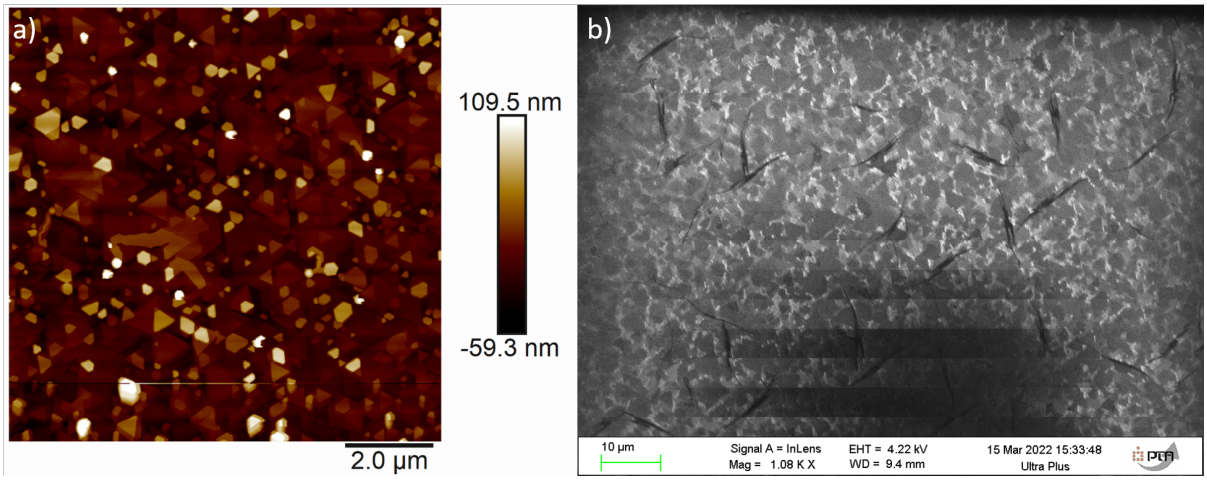


Figure 2.2: Optimisation des paramètres de croissance des couches GaSe sur saphir. a) Image AFM d'une couche de plutôt « belle » qualité. b) Image MEB d'une couche présentant des défauts de surface (fissures) important.

2.2.2 Effet de l'état de surface du saphir sur la croissance du GaSe

Comme évoquée dans la sous-partie précédente, une piste d'amélioration possible est la morphologie de la surface du substrat de saphir. Plus exactement : comment les directions des marches atomiques, la largeur de celles-ci, et la terminaison de la surface peuvent influencer la croissance du GaSe. Enfin d'étudier cela, nous avons procédé à différents essais. On rappellera un point important avant de parler de notre étude. La surface des substrats saphirs n'est pas aussi « standardisée » que celle des substrats Si. Il est possible d'obtenir des substrats avec une structuration extrêmement faible (aucune marche) ou a contrario très forte (structure marche – terrasse bien défini). C'est une cause de complications importantes pour nous : nous avons en effet eu des substrats (d'un même fournisseur) avec une structuration en marche-terrasse bien défini, et sur un autre lot une absence totale de cette structuration de surface. On peut se référer à Wang et al [23] et à Butashin et al [24] pour une illustration générale des variations possibles aux niveau de la préparation de surface du saphir. Un certain nombre de notions importantes y sont de plus particulièrement bien définies.

Préparation des substrats saphirs

Pour des questions de simplicité, nous avons procédé aux premiers essais de recuit dans notre réacteur MOCVD. Les conditions expérimentales ont été fixées en fonction des contraintes physiques (liées au refroidissement) du réacteur (température maximale de 980°C pendant 5 minutes au maximum, ou 940°C pendant une dizaine de minutes). Nous avons utilisé plusieurs jeux de conditions. Celle-ci, ainsi que certains résultats sont présentés ci-dessous.

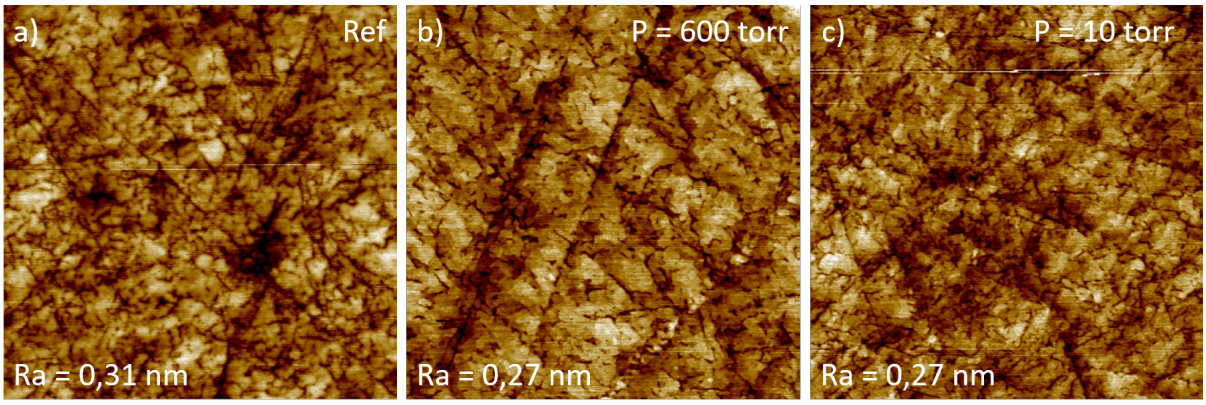


Figure 2.3: Images AFM de l'évolution de l'état de surface du saphir en fonction de la pression pendant le recuit. La température du recuit étant de 940°C et sa durée étant de 10 min. Toutes les images font 1.5µm*1.5µm. a) Surface du saphir de référence, sans traitement ; b) Après un recuit à 600 torr ; c) Après un recuit à 10 torr.

La Fig. 2.3 présente l'évolution de la surface du saphir en fonction de la pression pendant le recuit (10 et 600 torr). Nous avons dans ce cas particulier effectué un recuit court de 10 minutes environ. Nous pouvons observer que l'aspect de la surface est similaire entre les trois figures. On observera par contre que la rugosité diminue a priori légèrement entre la surface de référence (Fig. 2.3.a) (Ra = 0.31nm) et les deux surfaces soumises au traitement thermique (Fig. 2.3.b et Fig. 2.3.c)(Ra = 0.27nm). Ces valeurs sont très proches des limites instrumentales et cette différence n'est peut-être pas significative. La mesure de la rugosité reste identique pour les 2 conditions de recuit (600 torr et 10 torr). En effet, à faible pression (10 torr), nous nous attendions à une reconstruction de la surface plus importante, liée à une désorption plus rapide des éléments à la surface. La littérature n'est pas consensuelle sur le sujet : certains articles montrent une surface reconstruite lorsque le substrat est soumis à un recuit à basse pression. Et d'autres ne révèlent pas de modifications significatives de la surface [24]. Il est à noter que dans nos références, la surface initiale du substrat non recuit n'est pas comparée aux surfaces après recuits, ce qui peut expliquer les différences observées. Nous avons dans notre cas des substrats présentant une morphologie en marche-terrasse à la livraison. Mais cela semble dépendre des lots.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de l'atmosphère du traitement thermique. Celle-ci n'est que peu étudiée dans la littérature (le sujet de la préparation des substrats n'est en général pas spécialement abordé). Pour cette série d'échantillons, nous avons utilisé un four de recuit rapide (RTA). L'utilisation de ce four n'est pas compatible avec la réintroduction des échantillons dans le bâti de croissance MOCVD (contamination de la face arrière des substrats). Néanmoins les résultats nous ont permis de mieux comprendre l'impact d'un recuit haute température sur la morphologie de surface du saphir et de mieux aiguiller nos recherches suivantes. Nous avons ainsi procédé à deux études : une sur le temps de recuit, et l'autre sur l'atmosphère du recuit. La Fig. 2.4 ci-dessous présente l'évolution de la surface du saphir en fonction de l'atmosphère du recuit.

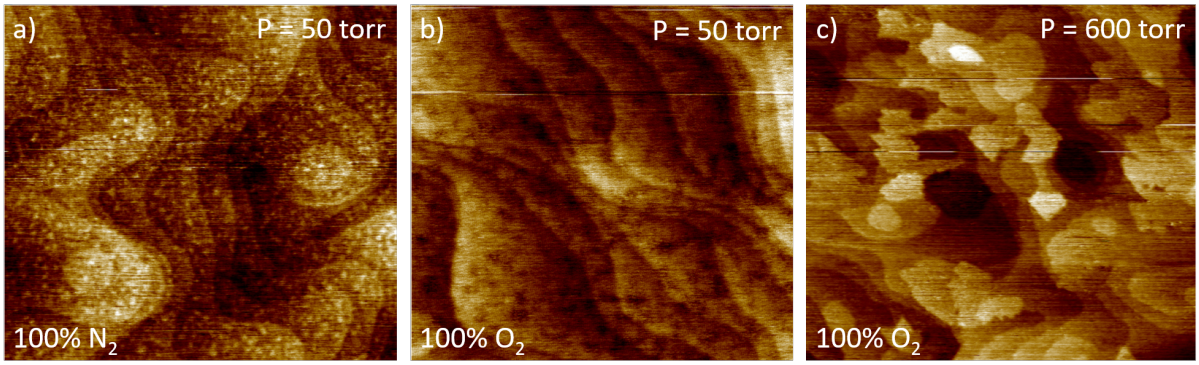


Figure 2.4: Images AFM (scan de 500 nm * 500 nm) de l'évolution de la surface du saphir en fonction de l'atmosphère du recuit à température et temps constant (1000 °C - 15 min). a) P = 50 torr sous atmosphère de N_2 (100 %) ; b) P = 50 torr sous atmosphère de O_2 (100 %) ; c) P = 600 torr sous atmosphère de O_2 (100 %).

Nous avons ainsi testé deux atmosphères différentes (N_2 et O_2). La température et la durée du recuit sont identiques (1000 °C et 15 min) pour les trois recuits. La Fig. 2.4.a illustre un recuit sous diazote à 50 torr et les Fig. 2.4.b et Fig. 2.4.c illustrent un recuit sous dioxygène. On peut constater une structuration en marche-terrasse extrêmement similaire dans les deux cas. On notera par contre que la surface soumise à l'azote est constellée de petits objets. Ceux-ci pourrait provenir d'une réaction de l'Al_2O_3 amorphe de la surface avec l'atmosphère N_2. Nous pouvons par contre voir que la surface de la Fig. 2.4.b est très intéressante. On y observe une structuration marche-terrasse bien défini et plutôt régulière (même si un léger niveau de step bunching y est observé). Si l'on augmente la pression du recuit O_2 de 50 torr à 600 torr (Fig. 2.4.c, on observe un « morcellement » des marches et une disparition de la surface régulière observée précédemment. C'est explicable par les phénomènes de step-bunching et de step-mandering [23], [24], [25] lorsque la surface est soumise à haute température sous une pression partielle d'O_2 pendant un temps suffisamment long.

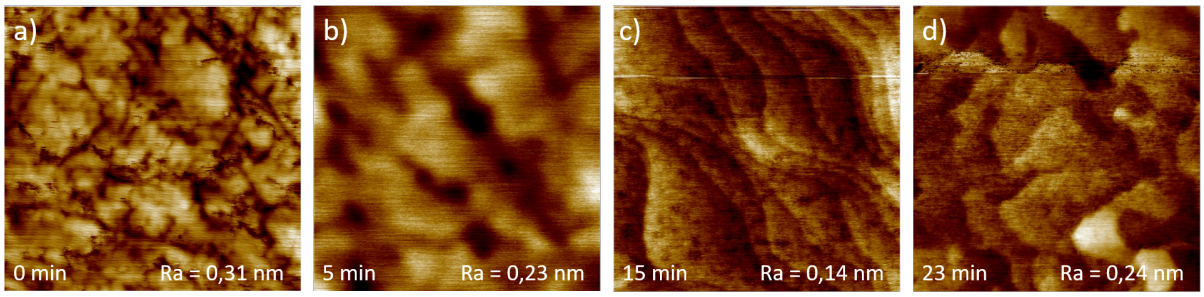


Figure 2.5: Images AFM de l'évolution de la surface du saphir en fonction du temps de recuit à atmosphère et température constante (1000 °C – 50 torr @ 100% O_2). Tous les scans font 500*500nm. a) Surface de référence déjà présentée précédemment, sans préparation ; b) Surface après un temps de recuit de 5 min ; c) Surface après un temps de recuit de 15 min ; d) Surface après un temps de recuit de 23 min.

On remarque une évolution de la surface dès les premières minutes de recuit (Fig. 2.5.a - Fig. 2.5.b). On observe en effet l'apparition d'« îlots » après 5 min de recuit. Ceux-ci sem-

blent être une étape intermédiaire avant la formation de la structure marche-terrasse recherchée qui apparaît après 15 min de recuit (Fig. 2.5.c). En augmentant la durée du recuit (Fig. 2.5.d), on retrouve une structure similaire à celle de la Fig. 2.4.c. On y observe d'ailleurs bien le step-bunching et le step-mandering. On observe aussi une augmentation de la rugosité mesurée. Nous n'avons pas pu effectuer de recuit supérieur à 23 min sur cet équipement pour des raisons techniques (liée à des problèmes de refroidissement des parois du four). Vu que nous avons identifié une surface intéressante pour nos croissances, il nous faut désormais l'obtenir d'une manière qui respecte les contraintes de contamination de notre bâti de croissance. Pour ce faire, nous avons utilisé un four horizontal à tube quartz du CEA-LETI. Les résultats présenté ici ont été fait en collaboration avec Enguerrand Tourard. Nous y avons effectué des recuits assez longs (plage 24h-96h). Ceux-ci ont été réalisés à l'air libre, sous pression atmosphérique. Les résultats sont présentés en Fig. 2.6.

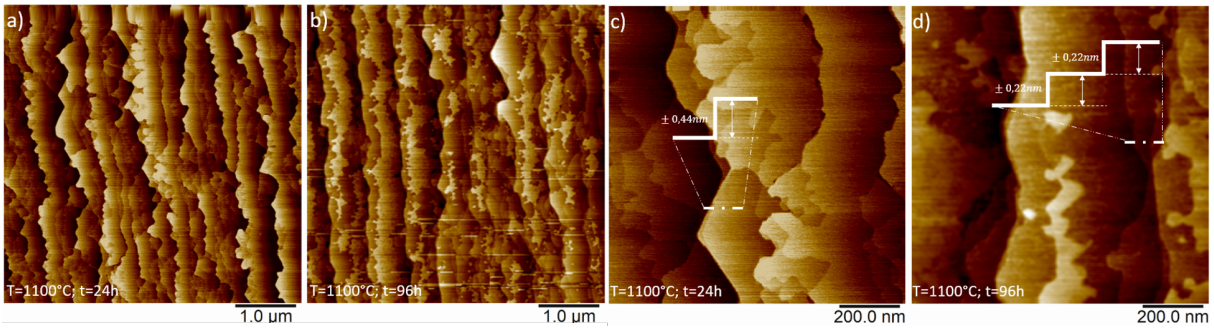


Figure 2.6: Images AFM des résultats des recuits dans le four à tube horizontal. Tous les recuits sont effectués à atmosphère ambiante. a) Résultat pour un temps de recuits de 24h ; b) Résultat pour un temps de recuit de 96h. c) Détail de (a) ; d) Détail de (b)

Au premier abord, nous pouvons constater que les différences entre un substrat recuit 24 h (Fig. 2.6.a) et recuit 96 h (Fig. 2.6.b) sont assez minimes. Ce qui se confirme dans les vues rapprochées (Fig. 2.6.c et Fig. 2.6.d). On y constate d'ailleurs un step-bunching très important (bien visible sous la forme de marches présentant une épaisseur de 0.44 nm, un multiple entier des 0.22 nm de la liaison Al-O). On observe aussi que les marches n'ont pas des largeurs constantes, ce qui est encore un exemple de step-bunching. L'échantillon recuit pendant 96 h présente des marches plus larges et moins « dentelées » sur leurs bordures, ce qui montre que la surface continue de se reconstruire pendant les 96 h du recuit. Les surfaces obtenues (que cela soit pour 24h ou 48h de recuit) sont néanmoins suffisamment bien reconstruites pour que nous puissions y effectuer nos études de croissance. Celles-ci sont présentées dans la sous partie suivante.

Essais de croissance sur les substrats préparés

A partir des substrats préparés précédemment, nous avons effectué quelques essais de croissance pour identifier l'influence de la structuration marche-terrasse du substrat de saphir sur la croissance et la dimension des domaines cristallins de GaSe. Pour cela, nous avons simplement appliqué la même recette de croissance GaSe sur deux substrats de saphir différents. Un substrat non recuit pour référence et un substrat recuit à 1100 °C sous atmosphère ambiante pendant 96h. On remarque (Fig. 2.7) en effet une différence notable entre les deux échantillons. Par exemple : la taille des domaines épitaxiées. Sur le substrat non recuit (Fig. 2.7.a) la surface épitaxiée est constituée de nombreux petits domaines d'environ 250 nm. Pour le substrat

recuit (Fig. 2.7.b), on observe par contre des domaines de bien plus grande taille (supérieure au micromètre). On remarquera aussi que dans ce deuxième cas, les dislocations en surface liées aux mode de croissance de type « screw dislocation driven » (SDD) sont bien visibles, confirmant ainsi le mode de croissance et l'influence d'une structure marche-terrasse bien définie. Les surfaces des substrats recuits ou non avant épitaxie sont présentées dans les inserts.

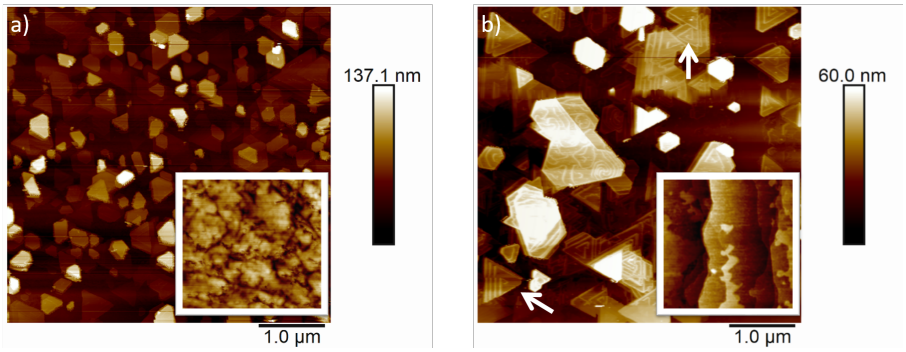


Figure 2.7: Images AFM de l'évolution de la surface de GaSe épitaxié sur 2 substrats de saphir différents. La surface initiale des substrats est présentée en insert (scan de 500 * 500 nm). a) Couche de GaSe crûe sur substrat non recuit. Les domaines sont nombreux et de relativement petites tailles (entre 200 nm et 500 nm). b) Couche de GaSe crûe sur substrat recuit (à 1100 °C pendant 96 h à l'atmosphère ambiante). Les domaines sont de plus grandes dimensions (> 1µm). Les dislocations vis liées aux mode de croissance SDD sont bien visibles (flèches blanches).

Face à ces résultats, nous avons souhaité comprendre de quelle façon la topologie du substrat pouvait influencer la nucléation de la couche GaSe. Il est par exemple intéressant d'observer si, sur un substrat recuit, la nucléation se produit systématiquement au niveau des marches du substrat. Nous avons donc effectué une étude de la nucléation du GaSe sur saphir, qui est le sujet de la sous-partie suivante.

2.2.3 Étude de la nucléation du GaSe sur la surface du saphir

Afin d'améliorer la qualité des couches de GaSe sur saphir, nous avons étudié l'étape de nucléation afin d'identifier quelle était la position des nucléi sur la surface et comment ces derniers évoluaient au début de la croissance. Les paramètres utilisés seront les suivants pour toutes nos croissances :

Etape	**Flux Ga**	**Flux Se**	**Pression**
Nucléation	30sccm	308sccm	20torr
Croissance	15sccm	154sccm	20torr

Table 2.2: Paramètres de croissance utilisés pour les croissances GaSe sur saphir.

La Fig. 2.8 ci-dessous présente la première série d'essais. Nous avons cherché à voir l'évolution de la nucléation en fonction de la température (tous les autres paramètres étant identiques). Le temps de nucléation est de 9s. Les températures utilisées sont 630°C sur la Fig. 2.8.a (cette température est celle utilisée pour les croissances de GaSe sur saphir) et 550°C sur la Fig. 2.8.b (cette température est celle utilisée pour la phase de nucléation du GaSe sur Si).

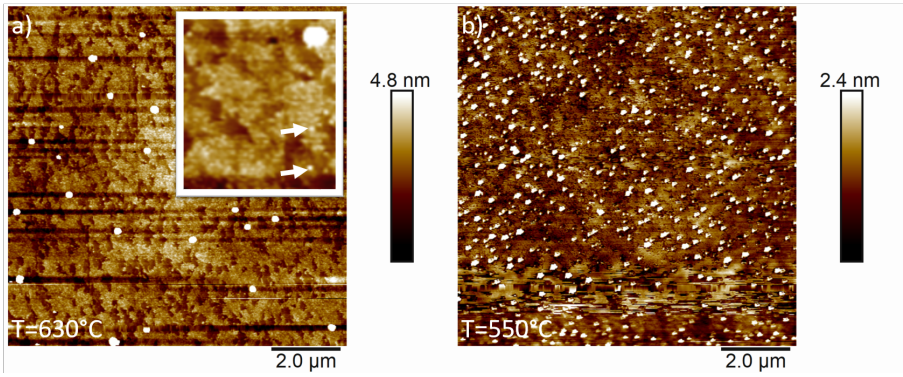


Figure 2.8: Images AFM de l'évolution de la nucléation de GaSe sur saphir (non recuit) en fonction de la température. a) Nucléation réalisée à 630°C ; b) Nucléation réalisée à 550°C. La durée de nucléation est de 9s.

Les images de la Fig. 2.8 confirment bien qu'une augmentation de la température diminue la densité de nucléation. Ce comportement est connu et est en accord avec la littérature. Pour les deux images, les nuclei sont répartis aléatoirement sur la surface, même s'ils semblent être particulièrement concentrés sur les irrégularités du substrat (là encore en accord avec la littérature). On remarquera quand même deux points :

- Les nuclei sur la Fig. 2.8.a sont en moyenne plus gros que sur la Fig. 2.8.b)
- On observe une deuxième population de nuclei en Fig. 2.8.a , qui se confondent presque avec le substrat (ceux-ci sont mis en évidence avec les flèches dans l'insert de la Fig. 2.8).

L'apparition d'une sous-population de germes est gênante, car ils peuvent limiter la croissance latérale des domaines issus des germes de plus grande dimension. Ce qui aurait pour effet de diminuer la taille moyenne des domaines. Pour vérifier cela, nous avons donc réaliser une étape de croissance courte (60 s) à la suite de l'étape de nucléation. La recette reprend les paramètres mentionnés en Table 2.2. C'est l'objet de la Fig. 2.9 ci-dessous.

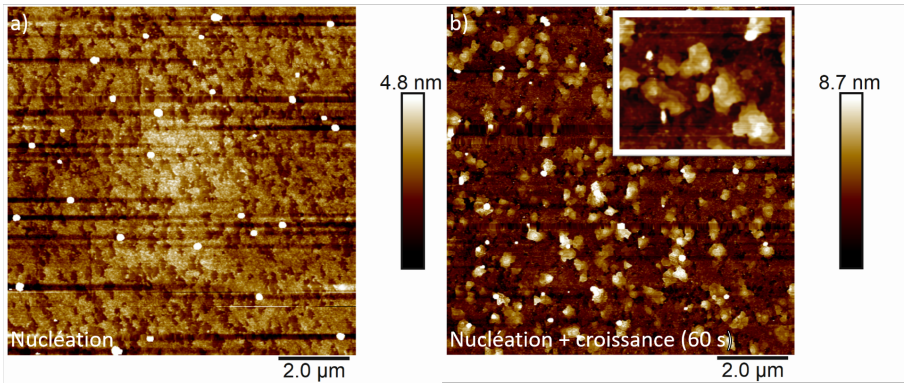


Figure 2.9: Images AFM montrant les premières étapes de nucléation et croissance du GaSe. a) Nucléation du GaSe – image déjà présentée sur la figure précédante; b) Nucléation du GaSe à 630C°+ 60 s de croissance. L'insert montre un détail de la surface. Sa largeur est d'environ 1*1µm. On y observe bien les structures caractéristiques d'une mode de croissance SDD.

Par rapport à l'échantillon avec seulement une étape de nucléation à 630 °C (Fig. 2.9.a, déjà présenté précédemment), on remarque sur la Fig. 2.9.b (nucléation à 630 °C + croissance courte à 630 °C) deux éléments. Premièrement, on retrouve de nombreux objets topographiquement

« haut » (qui apparaisse en blanc sur l'image AFM) à la surface, avec une densité à peu près équivalente à celle des nucléi de la Fig. 2.9.a. Si l'on observe le détail de ces objets (insert de la Fig. 2.9.b), on remarque que ceux-ci sont constitués de domaines croissants en hélice, avec une dislocation vis en leur centre. On retrouve ainsi le mode de croissance SDD. On remarquera aussi la croissance de domaines entre ces objets. Ces domaines ne semblent pas croitre par SDD mais via un mécanisme plus proche de la croissance couche par couche (nous n'observons pas de dislocations vis et peu d'empilements de domaines). C'est une observation intéressante car nous cherchons à faire croitre le GaSe par ce type mécanisme, avec des interactions purement de van der Waals entre le substrat et le GaSe (sans formation de dislocations vis créant des points d'ancrage de la couche sur son substrat de croissance).

Nous avons ensuite cherché à observer les phases de nucléation et de début de croissance sur les substrats de saphir recuits. Nous avons procédé de la même façon que sur les substrats non recuits avec une étape de nucléation suivi d'une étape de croissance (plus courte que dans le cas précédent, 30 s seulement). Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.10 ci-dessous.

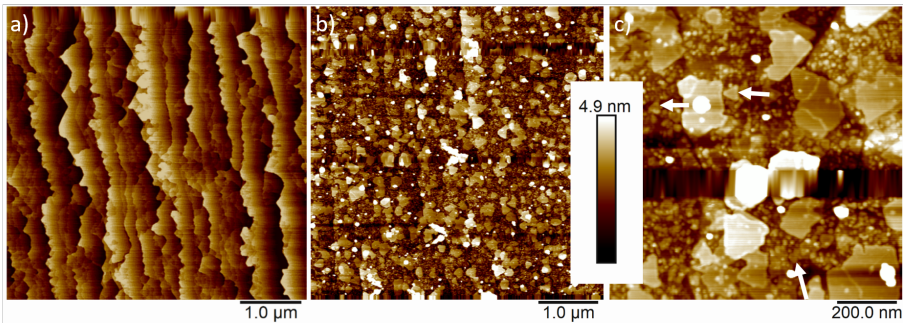


Figure 2.10: Images AFM de la surface du saphir avant et après nucléation de la couche GaSe. a) Surface du substrat saphir recuit (T = 1100 °C ; t = 24 h); b) Surface après l'étape de nucléation suivi d'une courte étape de croissance de 30 s ; c) Détails de la surface décrite en b).

La Fig. 2.10.a montre la surface du saphir avant la nucléation du GaSe, la structure en marche/terrasse y est bien visible. La Fig. 2.10.b présente la morphologie de la surface du substrat après les étapes de nucléation et de croissance (30 s) du GaSe. On peut déjà observer deux types de structures. Si l'on s'intéresse aux détails de cette surface (Fig. 2.10.c), on observe en effet deux types d'objets : des empilements de domaines, d'environ 100 nm - 200 nm et de nombreux petits objets, ressemblant aussi à des petits domaines (certains sont indiqués par des flèches sur la figure). Nous avons déjà observé sur le substrat non recuit (Fig. 2.8) une « double population » de nucléi. On suppose un mécanisme similaire ici. On observe en effet que la première population de germes semble se répartir globalement le long des marches du substrat. A contrario, la deuxième population semble se répartir de façon totalement aléatoire à la surface des marches du substrat. Ce résultat ne va pas dans le sens que l'on souhaitait avec les substrats recuits où l'on pensait s'affranchir des nucléations (que l'on considère comme « parasites » ici) sur les terrasses.

2.2.4 Sublimation de la couche de GaSe sur saphir

Nous avons ensuite procédé à une nouvelle série d'essais. La méthode est ici différente. En effet, nous avons réalisé une croissance standard (1500 s de croissance à T = 630 °C) suivie d'un recuit à plus haute température (T = 700 °C) dans la chambre de croissance (pour éviter une remise à l'air). A cette température, le couche de GaSe tend à se sublimer de façon très

rapide (moins de 60s sur nos essais préliminaires). La sublimation du GaSe tend à causer la disparition préférentielle des zones SDD, ce qui peut être favorable pour une reprise d'épitaxie du GaSe en croissance latérale sur cette surface « sublimée ». Cette approche a déjà apporté une réduction notable de la densité de dislocation vis dans une couche de GaSe sur silicium [13].

Cette sublimation permet aussi d'étudier les zones de nucléation préférentielles. En effet, une sublimation partielle devrait faire ressortir les zones les plus épaisses. La Fig. 2.11 suivante montre l'évolution de la couche de GaSe en fonction du temps de sublimation.

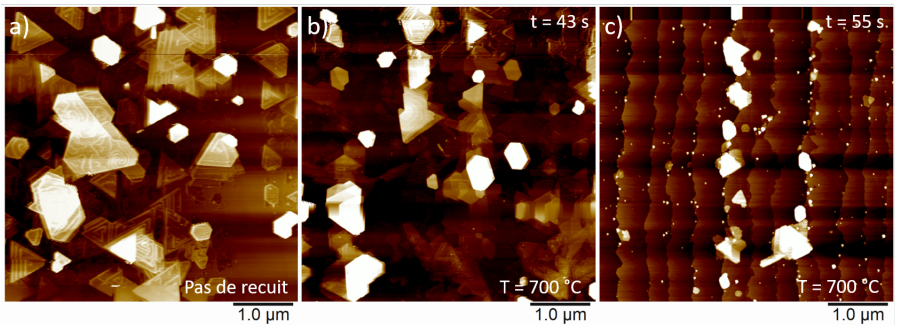


Figure 2.11: Images AFM de l'évolution de la couche GaSe en fonction du temps de sublimation. a) Couche de GaSe initiale ; b) Après 43 s de sublimation ; c) Après 55 s de sublimation.

La Fig. 2.11.a présente une image AFM de la couche avant le recuit. Après 43 s de sublimation (Fig. 2.11.b), l'aspect général de la couche est peu modifié. On remarque quand même une diminution de la taille des domaines. Après 55 s de recuit (Fig. 2.11.c), de nombreux grains de GaSe ont été éliminés de la surface du saphir. Cette différence de morphologie peu marquée après un recuit de 43 s, comparativement à un recuit de 55 s, est étonnante. Elle s'explique néanmoins facilement par l'inclusion du temps de la rampe de montée en température (un peu moins de 40 s) dans le temps de recuit et par le caractère exponentiel de la sublimation de la couche avec la température, qui peut être décrit avec la loi de Polanyi–Wigner :

$$r(\theta) = -\frac{d\theta}{dt} = v(\theta)\,\theta^n \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Avec r la vitesse de désorption, $\theta(t)$ la fraction de site occupé à la surface, v le facteur de fréquence, n l'ordre cinétique ; E l'énergie d'activation de désorption, k_B la constante de Boltzmann et T la température. On observe que cette loi comporte un terme exponentiel $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$. Tant que la température est inférieure à un certain « seuil critique », le terme exponentiel reste quasiment nul et la désorption reste négligeable. Ce seuil n'est atteint qu'au voisinage de 700 °C dans notre cas. Et dans ce cas (Fig. 2.11.b), le temps de désorption effectif n'est alors que de quelques secondes.

On peut observer sur la Fig. 2.11.c qu'il reste encore après désorption des structures assez grandes (des domaines en hélice) qui semblent se répartir en ligne sur les bords de marches. De minuscules points persistent également, ils sont répartis probablement de façon plus aléatoire (on les observe en bord de marche mais aussi sur les terrasses). Il s'agit de zones initialement plus épaisses. Contrairement à ce qui était attendu, on observe ces objets à la fois en bords de marche et sur les terrasses. Ce qui suggère qu'une partie de la nucléation a lieu en dehors des bords de marches.

Suite à ces premiers tests, nous avons décidé de tenter des cycles de croissance, sublimation puis recroissance afin de tenter de reproduire sur saphir les résultats obtenus précédemment sur silicium [13]. C'est l'objet de la partie suivante.

Remarque : On pourra noter que nous n'avons pas réalisé l'étape de nucléation seule sur les substrats recuits. Ceux-ci n'étaient disponibles qu'en très petite quantité, et il nous est paru plus opportun de tester l'étape de nucléation associée à une croissance de courte durée.

2.2.5 Reprise de croissance sur une couche de GaSe/saphir après étape de sublimation

Afin d'étudier le comportement de la couche après une étape de sublimation, nous avons procédé à des essais de croissance du GaSe, sur nos couches de GaSe ayant subi une étape de sublimation telle que celle présentée dans la partie ci-dessus. Pour cela, nous sommes partis d'une couche GaSe obtenue via une étape de croissance de 500 s avec notre recette habituelle. L'évolution de la couche GaSe est présentée ci-dessous.

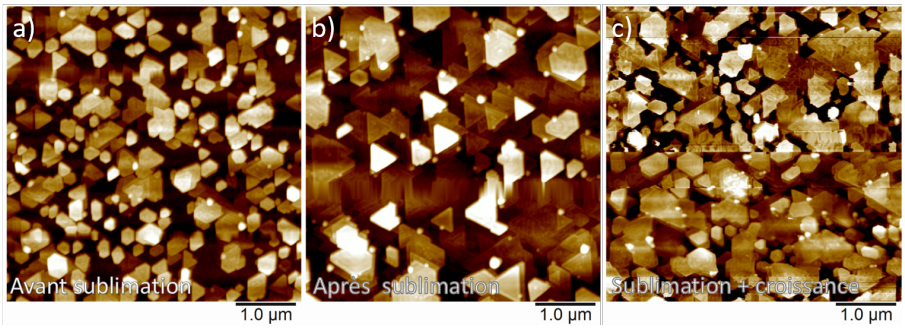


Figure 2.12: Images AFM (même échelle) de l'évolution d'une couche GaSe (500s de croissance) en fonction de l'étape: a) Après une croissance de 500 s); b) Après l'étape de sublimation (15 s de plateau à 700°C); c) Après l'étape de recroissance (120 s) post-sublimation (recette identique à celle utilisée pour la croissance initiale de 500 s).

Nous pouvons constater une évolution marquée entre la Fig. 2.12.a et la Fig. 2.12.b. On note en effet que l'étape de sublimation (plateau de 15 s à 700°C) a causé la disparition d'une partie importante des petits domaines de GaSe qui constellent la surface. C'est quelque choses d'attendu, en effet, les petits domaines présentent une stabilité plus faible aux hautes températures (à cause de leur ratio surface/volume plus important). Cela est intéressants, car il s'agit aussi des domaines qui s'oxyderait à priori le plus facilement. De même, de nombreux petits domaines peuvent constituer des sites de nucléations qui générait la croissance d'hétérostructure. Pour les domaines encore présents, ils présentent toujours en leur centre une dislocation vis. A partir de cette couche, nous avons repris une épitaxie de croissance Fig. 2.12.c de GaSe pendant 120s, avec des conditions identiques à ceux utilisée pour la couche de départ. Par rapport à la Fig. 2.12.a, les domaines apparaissent de plus grande dimension, avec (il semblerait) une meilleure homogénéité dans l'épaisseur. Mais cela reste difficiles à quantifier.

2.2.6 Conclusion

Nous avons pu observer que la préparation du substrat de saphir influence notablement la croissance de GaSe. Néanmoins, le mode de croissance qui se met en œuvre (croissance SDD

–guidée par les dislocations vis) ne nous permet pas d'obtenir des couches uniformes en épaisseur. En autres car la vitesse de croissance verticale est bien plus élevée que la croissance latérale des domaines. La réalisation de recuit d'évaporation de la couche GaSe suivi d'une étape de croissance latérale ne nous aide pas forcement à régler cette difficulté. En effet, on observe la nucléation d'une nouvelle population de germes entre les domaines restants. Celle-ci est défavorable à une croissance uniforme en réduisant l'extension latérale possible de nos germes principaux. Les résultats restent néanmoins encourageant et l'on peut espérer qu'une optimisation du procéder pourrait donner de bon résultats (par exemple en ré-augmentant la température de croissance).

2.2.7 Étude de la croissance d'InSe

InSe sur saphir

Nous nous sommes aussi intéressés à la croissance d'InSe sur saphir. Contrairement à la croissance de l'InSe [1] sur silicium étudiée dans des travaux précédents, nous ne débutons pas la croissance par une passivation GaSe du substrat. Nous allons ici utiliser une seule et même étape pour la nucléation et la croissance (étant donnée l'observation d'une nucléation secondaire pendant l'étape de croissance latérale dans le cas du GaSe et la marge de manœuvre réduite pour les températures pour la croissance de l'InSe). Les substrats saphir sont des substrats épi-ready classique, sans traitement particulier (les substrats recuits n'étant pas disponible pour cette étude).

Dans cette étude, nos objectifs étaient les suivants : s'assurer d'avoir une couche d'InSe stœchiométrique, maximiser la taille des domaines et limiter la rugosité de la surface de cette couche. Pour cela, nous avons utilisé pour la croissance des flux identiques à ceux utilisés pour la croissance d'InSe sur silicium (cette recette ayant donné de bons résultats sur Si). Nous avons ensuite optimisé la recette. Nous avons travaillé à partir d'un flux fixe d'indium (précurseur DaDI : 50 sccm). L'optimisation ayant porté sur le flux de sélénium (précurseur DiPSe). Le temps de croissance pour nos premiers échantillons est de 300 s. On utilise une température de croissance de 480°C. Pour optimiser les flux, nous allons tous d'abords varier le flux de sélénium. La Fig. 2.13 présente l'évolution de l'aspect de la couche en fonction du flux de sélénium. Nous pouvons observer que pour un flux Se de 300 sccm (Fig. 2.13.a) et 450 sccm (Fig. 2.13.b), la croissance est essentiellement 3D; que cela soit sous la forme de petits domaines hors plan : telle que les petites barres horizontales obtenus pour 300 sccm ou des bâtonnets pour 450 sccm. Ce type de morphologie nous est déjà connue et signifie un manque d'éléments VI. Nous avons confirmation de cette hypothèse sur la Fig. 2.13.c). Nous observons en effet une couche qui se rapproche d'une croissance 2D quand le flux sélénium atteint 500 sccm. On retrouve un aspect similaire à celui observé dans la littérature [7] avec la croissance de petits domaines 2D d'InSe épitaxié.

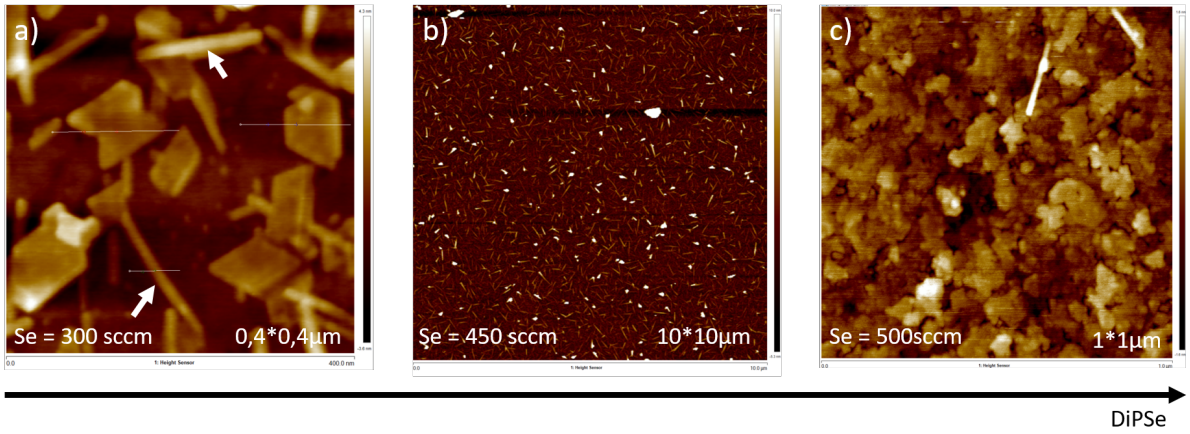


Figure 2.13: Images AFM de la couche InSe sur saphir en fonction du flux sélénium. a) 300 sccm ; b) 450 sccm ; c) 500sccm. Le flux d'Indium est fixe (50 sccm). La température et la durée de croissance sont respectivement : T=480° C et t=300s.

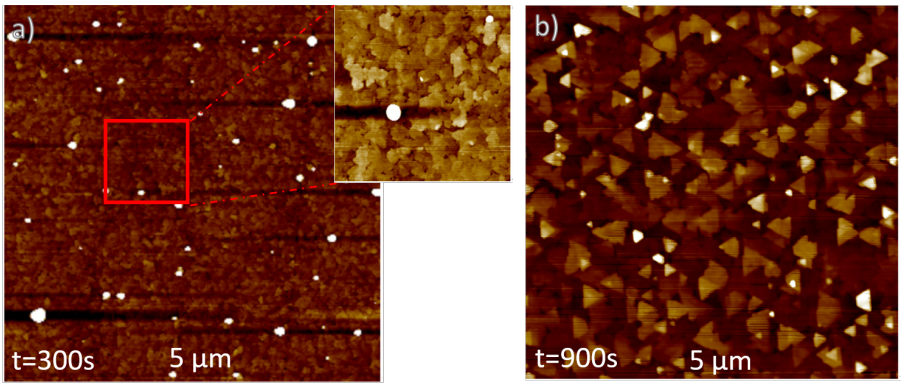


Figure 2.14: Images AFM d'échantillons obtenus lors de la recherche d'un procédé de croissance InSe sur saphir. a) Effet d'un surplus de sélénium. Flux de Se à 550 sccm – apparitions de billes à t=300s ; b) Flux de Se à 500 sccm - absence de billes à t=900s.

Nous pouvons nous assurer de la fenêtre de croissance en augmentant encore le flux de sélénium et en augmentant le temps de croissance. Sur la figure ci-dessus (Fig. 2.14.a)) nous avons effectué une croissance avec un flux de sélénium de 550 sccm et un temps de t = 300 s. Nous observons tout d'abord que les domaines ont des dimensions similaires (100-150 nm) à ceux obtenus pour une croissance avec un flux de 500 sccm (Fig. 2.13). Nous pouvons aussi observer la présence de nombreuses billes en surface des domaines (voir insert Fig. 2.14.a). Leur composition est inconnue. Il est néanmoins peu probable qu'elle soit constituée uniquement de sélénium (si elles sont apparues pendant la croissance).

Les résultats obtenus après un temps de croissance de à 300s (Fig. 2.13.c) pour un flux sélénium de 500 sccm étant encourageant, nous avons prolonger celui-ci jusqu'à 900s. Le résultat est présenté en (Fig. 2.14.b). Nous pouvons constater l'apparition de domaines triangulaires, bien définis, d'environ 250-300 nm. On observera qu'ils sont orientés selon une direction préférentielle ou bien à 180° de celle-ci (phase / antiphase). Suite à ces résultats encourageants, nous avons procédé à des mesures en spectroscopie Raman et en photoluminescence (PL). Celles-ci ont été réalisées via un équipement LabRam Soleil de Horiba (équipé d'un même laser vert à

532 nm pour les deux mesures). Les spectres Raman sont présentés sur la figure ci-dessous (Fig. 2.15.a). Nous pouvons identifier les modes de vibrations de l'InSe [18], [26] (A'1 : 117.5cm^{-1} ; E" : 179.5cm^{-1} ; E' : 201 cm^{-1} ; A'1 : 228cm^{-1}), ainsi que les nombreux modes de vibration du saphir [27] (418cm^{-1} ; 577 cm^{-1} ; 751 cm^{-1}). On observe aussi un mode à 254 cm^{-1} (on effectue le fit à 254cm^{-1} ; mais le pic est large et la résonance est donc entre 250 et 256cm^{-1}). D'après la bibliographie [17], celui-ci correspond à du sélénium amorphe (a-Se). Celui-ci peut provenir soit de l'oxydation naturelle de InSe (avec dissociation de InSe en In-O et a-Se) soit d'une dégradation de la couche sous l'effet du laser. Il est à noter que la ligne de base importante du spectre (entre 0 et 250 cm^{-1}) est liée au temps d'accumulation long nécessaire lors de la mesure, afin de faire ressortir la faible réponse de la couche mince d'InSe. Les résultats en PL sont moins significatifs. Ils ont été réalisé via le même équipement que pour les spectre Raman. La Fig. 2.15.b représente l'un des spectres de PL acquis sur le même échantillon que celui analysé en Raman. Nous ne constatons pas d'autres pics que ceux observés sur notre substrat saphir vierge de référence (sans croissance d'InSe). La couche est certainement d'une trop fine épaisseur pour avoir un effet de photoluminescence. L'InSe est en effet connu pour observer une transition d'un gap direct vers un gap indirect pour des épaisseurs inférieures à 6 nm environ [28]. Cette transition correspond à une extinction du signal PL. Notre couche d'InSe a donc vraisemblablement une épaisseur inférieure à 6 nm. Ce qui est un peu surprenant est que nous n'observons aucun décalage de la position des modes Raman par rapport aux positions de InSe bulk. Ce blue (A'1(2)) ou red shift (A'1(1)) en fonction des modes [26] (en général inférieur à 3 cm^{-1}) [7] est censé être observé pour les épaisseurs inférieures à 10 nm. Nos pics Raman étant relativement larges et la ligne de base assez élevée, il est probable que ce décalage soit simplement passez inaperçu ou alors moyenné par une variabilité de l'épaisseur sur les zones de mesure.

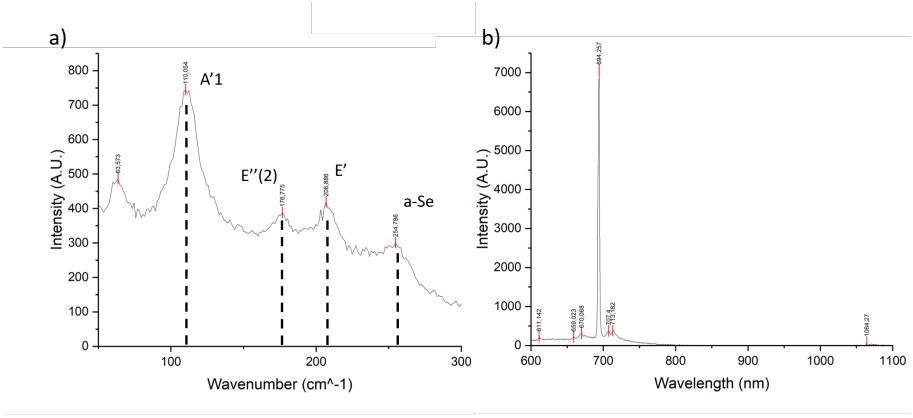


Figure 2.15: Mesures Raman et PL sur une couche InSe épitaxiée sur saphir (Flux de Se 500 sccm ; 900s de croissance). a) Spectre Raman (λ = 532 nm, P = 10mW) ; b) Spectre de PL (λ = 532 nm, P = 10mW), le pic à 1064 nm est une harmonique du laser à 532 nm).

Croissance d'InSe sur les couches GaSe sur saphir

Nous avons ensuite testé la croissance d'InSe sur les couches de GaSe crues sur saphir obtenues précédemment. Après épitaxie de la couche GaSe sur saphir, nous ne réalisons pas de remise à l'air de la couche (elle reste dans le réacteur) et procédons directement aux essais d'épitaxie InSe sur celle-ci. Etant donné que nous commençons la croissance d'InSe sur des couches assez irrégulières (avec de très nombreuses structures pyramidales/hélicoïdales liées aux dislocations vis), on s'attend à observer la nucléation de InSe principalement au niveau de ces dislocations

(ainsi qu'au niveau des plus petits domaines). Identifier des conditions permettant une croissance latérale (ou bidimensionnelle) des domaines InSe sera a priori difficile étant donnée la morphologie très inhomogène de la surface de GaSe de départ. La figure 16 ci-dessous présente les premiers essais effectués en enchainant simplement les recettes de croissance de GaSe puis d'InSe.

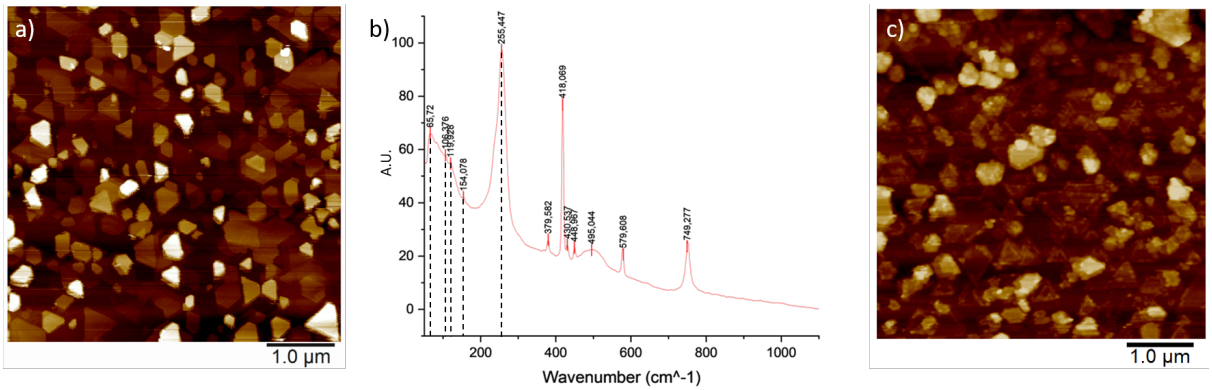


Figure 2.16: Premier essai de croissance d'InSe sur GaSe/saphir. a) Image AFM de la couche GaSe sur saphir de référence ; b) Spectre Raman (λ = 532 nm, P = 10mW) de la couche InSe sur GaSe/saphir ; c) Image AFM de la couche InSe crus sur GaSe/saphir.

La Fig. 2.16.a montre la couche de référence, qui consiste donc en notre couche de GaSe crue sur saphir. La couche d'InSe crue sur la couche de GaSe/saphir est imagée par AFM sur la Fig. 2.16.c, le spectre Raman est représenté sur la Fig. 2.16.b. Si l'on s'intéresse d'abord au spectre Raman, on remarque une ligne de base particulièrement elevé. Celle-ci est due comme précédemment aux temps d'accumulation longs nécessaires à la mesure (les puissances laser utilisées pour la mesure sont faibles pour préserver la couche). Les pics identifiés et indiqués sur la Fig. 2.16 sont les plus significatifs pour l'analyse. On ne distingue pas de pics correspondant au GaSe et un seul pic correspondant à InSe. Le pic à 119cm^{-1} pourrait correspondre au mode A'1 de l'InSe [29]. On notera aussi deux pics liés à l'oxydation de la couche. On observe aussi la présence d'un pic à 154 cm^{-1}, qui semble correspondre à du Ga_2Se_3 et un pic à 255 cm^{-1}, qui peut être associé au pic du a-Se (sélénium amorphe). Nous voyons que seuls les pics à basse énergie semblent ressortir, et que la majorité de ceux-ci semble masqué par la « baseline » importante et/ou le pic à 255cm^{-1}. Des mesures à plus basse puissance n'ont pas permis d'améliorer notre rapport signal/base. On peut supposer que cela est liée à une contamination métallique importante de l'échantillon, ici à cause d'une mauvaise stœchiométrie et qui nous causerait une extinction importante du signal.

Le spectre Raman confirmant a priori la présence de l'InSe (et le GaSe étant confirmé par nos essais précédents), nous pouvons nous intéresser à la surface (Fig. 2.16.c). Sur l'échantillon après croissance d'InSe les domaines apparaissent plus granuleux, avec de petits objets à leurs surfaces. Contrairement aux billes issues de l'oxydation (qui sont constituées de sélénium amorphe), ces objets se situent à la surface des domaines et non sur les arrêtes. Il s'agit a priori de l'InSe détecté en Raman. Etant donné que la couche d'InSe n'est pas clairement visible et que les spectres Raman ne permettent pas d'identifier plusieurs pics liés à l'InSe (ainsi que la présence de $Ga2_2Se_3$ et d'a-Se), on peut conclure que les conditions de croissance fonctionnant pour une croissance directe de InSe sur saphir ne peuvent pas être directement appliquées pour une reprise de croissance de InSe sur GaSe. Pour identifier des voies d'améliorations, nous nous

sommes intéressés à la nucléation de InSe à la surface de la couche GaSe ainsi qu'à l'effet d'un changement du ratio VI/III.

Evolution de la croissance InSe sur GaSe en fonction du temps de croissance

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la nucléation de la couche InSe sur GaSe. Plus exactement, nous allons essayer de déterminer les zones de nucléation de InSe. Pour cela, nous avons simplement réalisé plusieurs croissances, avec différents temps de croissance. La Fig. 2.17 ci-dessous présente les résultats obtenus.

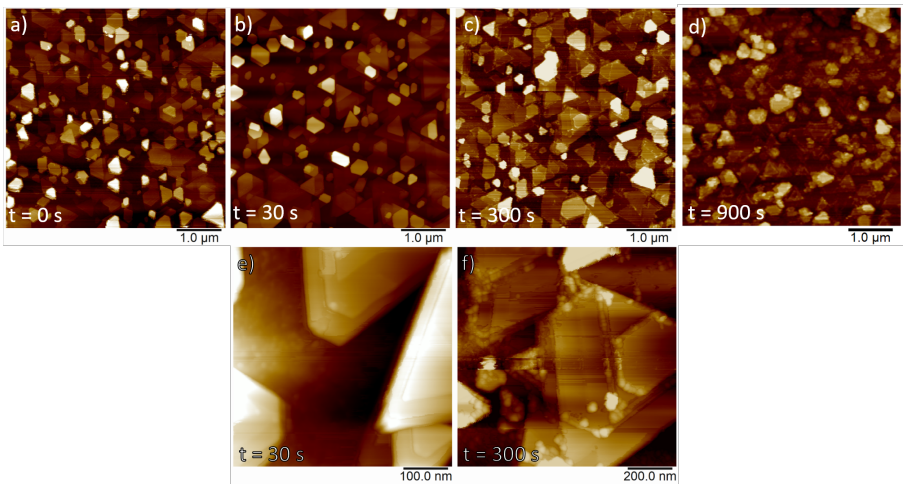


Figure 2.17: Image AFM de l'évolution de la surface en fonction du temps de croissance d'InSe. a) Surface de GaSe de référence ; b) Surface après 30 s de croissance d'InSe ; c) Surface après 300 s de croissance d'InSe ; d) Surface après 900 s de croissance d'InSe ; e) Détails de la surface après 30 s ; f) Détails de la surface après 300 s

Nous avons donc réalisé deux points intermédiaires, à 30 s de croissance (Fig. 2.17.b) et à 300 s de croissance (Fig. 2.17.c). Les surfaces à t = 0 s (Fig. 2.17.a) et à t = 30 s (Fig. 2.17.b) sont très similaires. La différence entre les deux images étant simplement due à un bruit supérieur dans la mesure de la Fig. 2.17.a – purement lié aux conditions de mesures. Après un temps de croissance de t=300s (Fig. 2.17.c), nous commençons à observer une différence. On notera tout d'abord que la surface est plus bruitée (liée à une surface plus difficile à imager). On peut en observer la raison au niveau de l'extrémité des nombreux domaines de GaSe. En effet, sur une vue rapprochée de l'échantillon (Fig. 2.17.f), on observe la présence de multiples petits germes à la surface des domaines de GaSe. Ceux-ci ne sont que peu visibles sur la Fig. 2.17.e (qui correspond à une vue rapprochée de la Fig. 2.17.b). Ces germes sont donc très vraisemblablement des germes d'InSe. On notera que ces germes d'InSe ne sont pas situés au centre des domaines, mais plutôt sur leurs périphéries. Ce phénomène de nucléation latérale d'InSe s'explique assez bien par le potentiel chimique plus élevé existant au niveau des arêtes des domaines (par rapport à leur surface).

En conclusion, nous pouvons dire que la nucléation d'InSe se produit principalement au niveau des discontinuités/bords de domaine et non à la surface de la couche de GaSe.

Evolution de la croissance InSe sur GaSe en fonction du flux sélénium

Nous allons maintenant étudier l'influence d'un changement du ratio des précurseurs VI/III. Nous avons étudié deux alternatives en plus de notre recette de référence. La Fig. 2.18 ci-

dessous en présente les résultats. Nous n'avons pas augmenté davantage le flux de sélénium car nos résultats précédents montrent qu'une augmentation du flux de sélénium entraîne l'apparition de billes.

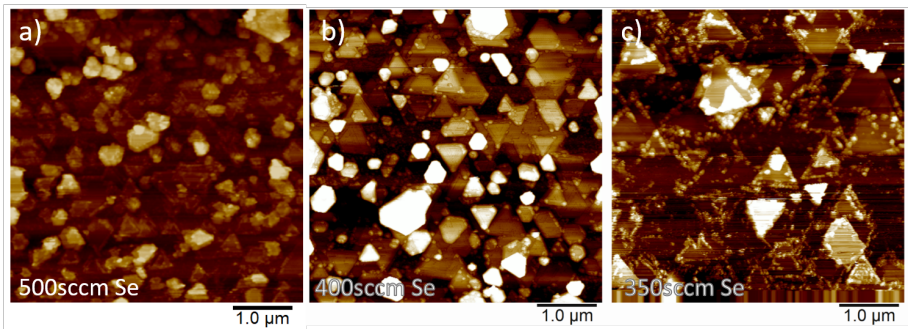


Figure 2.18: Image AFM de l'évolution de la surface en fonction du flux de Sélénium. a) Flux de référence à 500 sccm ; b) Flux de 400 sccm ; c) Flux de 350 sccm. Le flux d'Indium est fixé à 50sccm.

Nous pouvons rapidement constater que diminuer le ratio VI/III (diminuer le flux de Se à flux d'In fixé) a un effet considérable sur la croissance. En effet, on remarque que passer d'un flux de 500 sccm (VI/III = 10) à 400 sccm (VI/III = 8) (Fig. 2.18.a et Fig. 2.18.b) de sélénium change considérablement l'aspect de la surface, qui se rapproche de celui de la surface de GaSe d'origine. On remarque aussi l'apparition de très nombreuses billes sur les bords des domaines de GaSe. Quand le flux de sélénium est encore diminué (Fig. 2.18.c), on remarque que les billes deviennent de plus en plus nombreuses. Nous retrouvons finalement une surface très proche de la surface de GaSe d'origine constellée de billes sur les arêtes des domaines. Nous pouvons donc dire que la diminution du flux de Se n'est pas une solution intéressante et qu'il est préférable de conserver un ratio VI/III élevé (nous avons ici un ratio VI/III= 10). On notera, en accord avec ce que nous avons observé précédemment, que les billes semblent se concentrer sur les bordures des domaines. Ces billes sont probablement de l'indium (qui serait donc surnuméraire). Il semblerait donc qu'un flux de sélénium élevé soit nécessaire à la croissance d'InSe sur GaSe.

Nous n'avons malheureusement pas réussi à améliorer significativement la croissance latérale des domaines d'InSe en surface du GaSe. Ils existent quelques pistes, mentionnées ci-dessous, permettant d'expliquer cette difficulté.

Nous n'avons pas réussi à déterminer le « bon » ratio des précurseurs VI/III permettant la croissance latérale. C'est en effet possible mais les morphologies obtenues ne nous indiquent pas de pistes d'amélioration évidentes. A titre de comparaison, nous avons vu que le ratio VI/III influençait significativement la croissance directe d'InSe sur saphir. Dans le cas de la croissance d'InSe sur GaSe on note l'apparition systématique de billes en bordures des domaines lorsque le ratio VI/III diminue. Ces billes peuvent potentiellement exister car, l'InSe n'arrivant pas à nucléer à la surface des domaines, l'indium diffuserait en bordure des domaines et formerait des billes, et à la marge, des domaines avec le sélénium.

Si l'on suppose que notre difficulté à faire croire InSe en surface de GaSe est liée en partie à une « mauvaise » nucléation de la couche d'InSe à la surface du GaSe, nous n'avons qu'une solution : améliorer celle-ci. Ainsi, si l'on cherche une croissance couche par couche de l'InSe, il nous faudrait a priori améliorer la surface du GaSe en diminuant les aspérités et en améliorant l'homogénéité de celle-ci.

C'est une des causes principales dans la recherche d'un nouveau mode de croissance (cf chapitre 3).

2.3 Essais électriques

Cette sous-partie a pour objectif de présenter les résultats très préliminaires que nous avons obtenus sur les caractérisations électriques des couches GaSe sur saphir. Nous n'avons malheureusement jamais réussi à mesurer un signal significatif. La raison étant a priori la difficulté à établir un contact entre les plots métalliques et la couche GaSe. Nous allons présenter ici ces résultats pour comprendre l'origine de cette problématique et la solution que nous avons tenté.

2.3.1 Réalisation des contacts

Avant de réaliser des mesures électriques, il est nécessaire de déposer des films métalliques en surface de GaSe afin de fabriquer des plots de contacts. Nous avons pour cela décidé de réaliser une lithographie UV en réutilisant les masques et méthodes employés lors des travaux précédents sur Si [1]. Le procédé retenu est basé sur la résine AZ5214. Le développeur associé à cette résine est une base. Des travaux antérieurs ont montré que les bases endommageaient significativement le GaSe lorsque celui-ci est sous forme de NRs [1]. Nous avons donc décidé de faire des tests de la stabilité du GaSe et de l'InSe (sous forme de couches minces exfoliées reportées sur SiO2) en les immergeant dans différentes solutions chimiques (solvants et bases). On présente ici les tests préliminaires réalisés sur les couches InSe (les résultats sur GaSe sont équivalents et ont été réalisés dans des précédents travaux [1]). Pour que l'essai soit représentatif, les durées d'immersion ont été choisies pour être représentatives des étapes de lithographie. Nous avons utilisé trois chimies différentes qui sont reportées sur la Fig. 2.19 : un bain acétone (solvant), un bain acétone associé au développeur de la résine AZ5214 et un bain acétone associé au développeur d'une autre résine (SU8). Des observations MEB permettent d'évaluer qualitativement l'impact de ces chimies sur les flakes d'InSe.

Etape	Produits	Durée	Résultats
Bain solvant (ref)	- Acétone	- 15min	Pas de dégradation (image a)
Développement	- Acétone - Développeur AZ	- 15min - 45s	Dégradation importante (image b)
Développement	- Acétone - mrDev600 (développeur Su8) - IPA	- 15min - 65s - 20s	Dégradation légère (image c)

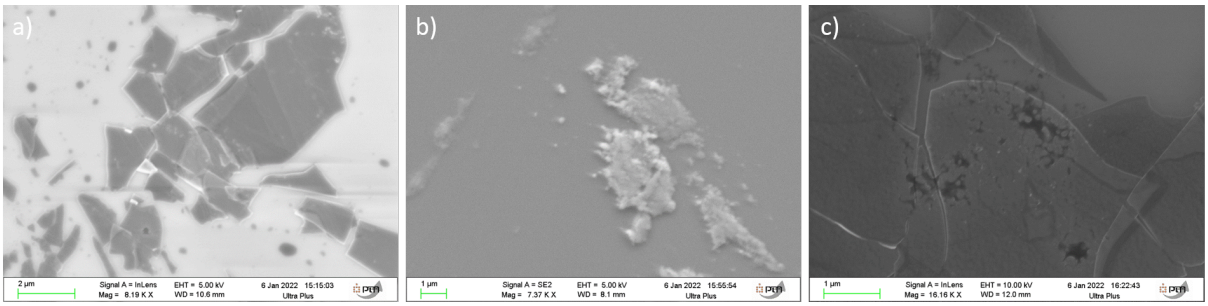


Figure 2.19: Images MEB des flakes d'InSe après immersion dans . a) Solvant acétone ; b) Solvant acétone associé au développeur de la résine AZ5214 ; c) Solvant acétone associé au développeur de la résine SU8 suivie d'un rinçage à l'IPA

Cette étude nous permet de dire que :

- Le bain solvant acétone ne semble pas endommager l'InSe (ce qui est en accord avec les

observations des travaux précédents sur GaSe) - Fig. 2.19.a

- Le développeur de la résine AZ5214 attaque fortement les flaques d'InSe - Fig. 2.19.b
- Le développeur de la résine SU8 suivi d'un rinçage à l'IPA semble laisser de légers dépôts sur les flakes d'InSe (petites taches apparaissant en noir sur l'image MEB). Ces dépôts sont a priori moins impactants que la dégradation observée avec le développeur de la résine AZ5214 - Fig. 2.19.c

On supposerait donc, assez logiquement, que notre choix se porterait sur la résine SU8. Malheureusement, celle-ci à un argument majeur contre elle : son retrait est (dans notre cas) difficile. En effet, il fait appel soit à un plasma (qui attaquerait *très* vite la couche 2D), soit à des dépôts préalables de produits agressifs pour le 2D. Afin d'éviter d'avoir à développer un nouveau procédé (et car celui avec la résine AZ5214 a déjà donné des résultats avec le GaSe sur Si), nous avons décidé de tester le procéder existant.

En ce qui concerne la nature du métal de contact, des études précédentes [29] ont permis d'identifier les métaux les plus prometteurs pour réaliser un contact sur GaSe. C'est pour cela que nous avons choisi de commencer l'étude avec des contacts Ni/Au (entre autres car nous espérons que la formation d'un composé intermétallique Ni-GaSe améliore la qualité du contact). Nous avons donc procédé aux différentes étapes de lithographie et de dépôts pour la réalisation des contacts. La lithographie a été réalisée sur un masqueur Süss MJB4. Les dépôts Ni/Au sont réalisés par évaporation. Les couches GaSe ont été imagées par MEB avant et après les étapes de dépôt Ni/Au. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.20 ci-dessous.

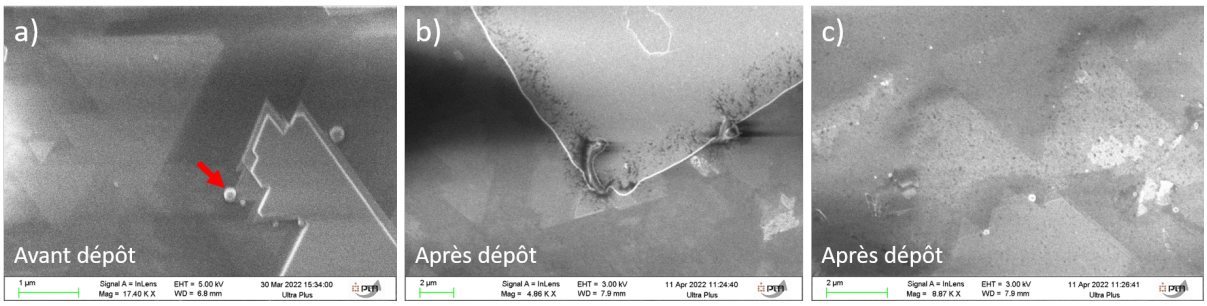


Figure 2.20: Images MEB de la couche GaSe/saphir avant et après les étapes de lithographie et dépôt des contacts métalliques Ni/Au. a) Couche GaSe initiale. Des billes, liée à l'oxydation du GaSe sont visibles (flèche rouge); b) Couche GaSe après réalisation des contacts métalliques. On observe des traces noires aux bords des zones métallisées ; c) Domaines GaSe entres les plots métalliques. On observe un endommagement significatif de la zone. Par exemple, du « pitting » au niveau des points noirs.

Nous pouvons observer sur la Fig. 2.20 que la couche initiale de GaSe présente une légère oxydation (les petites billes visibles en bordure des domaines) avant dépot. Nous observons après les étapes de lithographie et le dépôt des contacts métalliques un endommagement de la couche de GaSe qui apparait « piquées » (petites taches noires sur la Fig. 2.20.c et en bordure des plots métalliques sur la Fig. 2.20.b. On remarque aussi la présence de petites taches sombres sur le bord des plots métalliques (la cause de ces « piqures » n'a pas été identifiée). Nous avons aussi observé une dégradation extrêmement rapide de la couche après la fabrication des contacts (malgré un stockage sous azote).

La Fig. 2.21.a montre un scan AFM après dix jours de stockage, on peut constater l'apparition de nombreuses crevasses et ilots d'oxydation (ces morphologies correspondant à l'oxydation de la couche sont observées dans la littérature [30] pour le GaSe). De même, la teinte orangée de l'échantillon (Fig. 2.21.b) s'est révélée être un bon indicateur de l'oxydation du GaSe (on observe une teinte légèrement grisâtre en sortie du bâti).

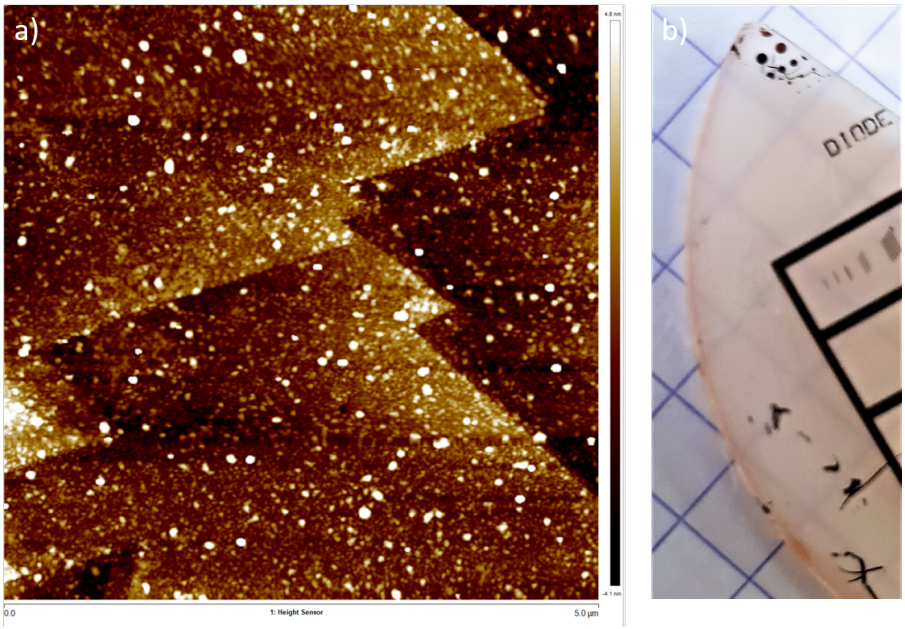


Figure 2.21: Oxydation de la couche de GaSe/ saphir 10 jours après la réalisation des contacts métalliques par lithographie. a) Scan AFM de la couche ; b) Photographie de l'échantillon. La teinte orangée est due à l'oxydation.

Étant donné la dégradation rapide des couches, nous avons enchaîné le plus rapidement possible la fabrication des contacts et les mesures électriques. Malheureusement, nous n'avons jamais pu mesurer un signal significatif. Il faut également noter que les plots métallisés avaient tendance à s'arracher très facilement Fig. 2.22. En plus de la dégradation/oxydation de la couche, les décollements fréquents des plots métalliques ajoutent une cause supplémentaire à l'absence de signal lors de nos mesures.

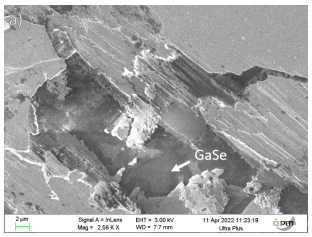


Figure 2.22: Image MEB sur une zone de décollement des plots métalliques. Les domaines triangulaires de GaSe sont visibles en-dessous de la zone métallisée.

Nous avons donc étudié les zones de décollement, afin d'identifier des pistes pour solutionner ces problèmes.

2.3.2 Problème d'adhérence des contacts électriques

Nous avons remarqué à plusieurs reprises pendant les tests électriques que les contacts avaient tendance à s'arracher de la couche GaSe lorsque les pointes de mesures étaient relevées. Nous avons remarqué que les zones métallisées avaient aussi tendance à s'arracher au cours de l'étape de lift-off. Un exemple est donné sur la Fig. 2.23 ci-dessous.

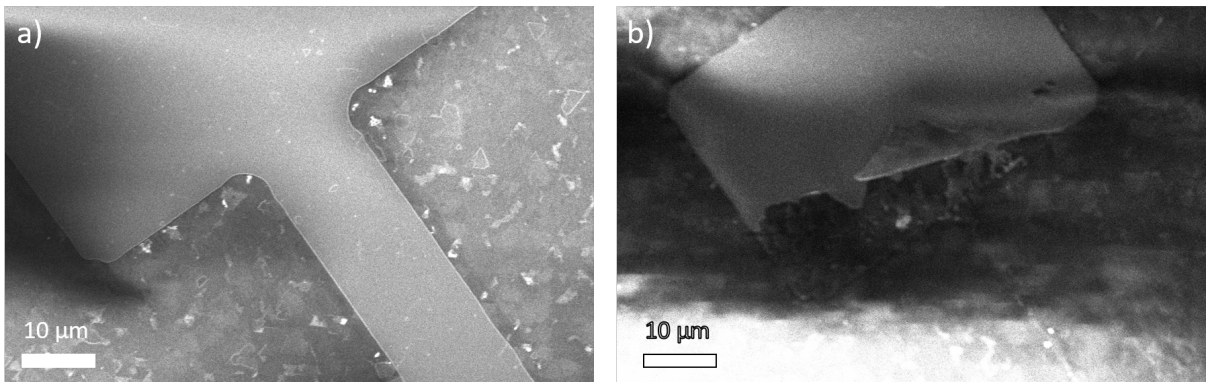


Figure 2.23: Images MEB montrant l'arrachement d'un contact métallique sur GaSe. a) Contact de « bonne qualité »; b) Contact présentant une zone d'arrachement après l'étape de lift-off.

Pour essayer d'identifier le problème un peu plus en détail, nous avons procédé à un test d'adhérence de la couche GaSe. L'objectif étant d'identifier quelle interface était la plus fragile ; l'interface saphir/GaSe ou l'interface GaSe/métal ou entre deux feuillets de GaSe. Nous avons simplement procédé à un « test scotch » en appliquant une bande adhésive sur la surface puis en essayant de l'exfolier. Les résultats sont présentés en Fig. 2.24.

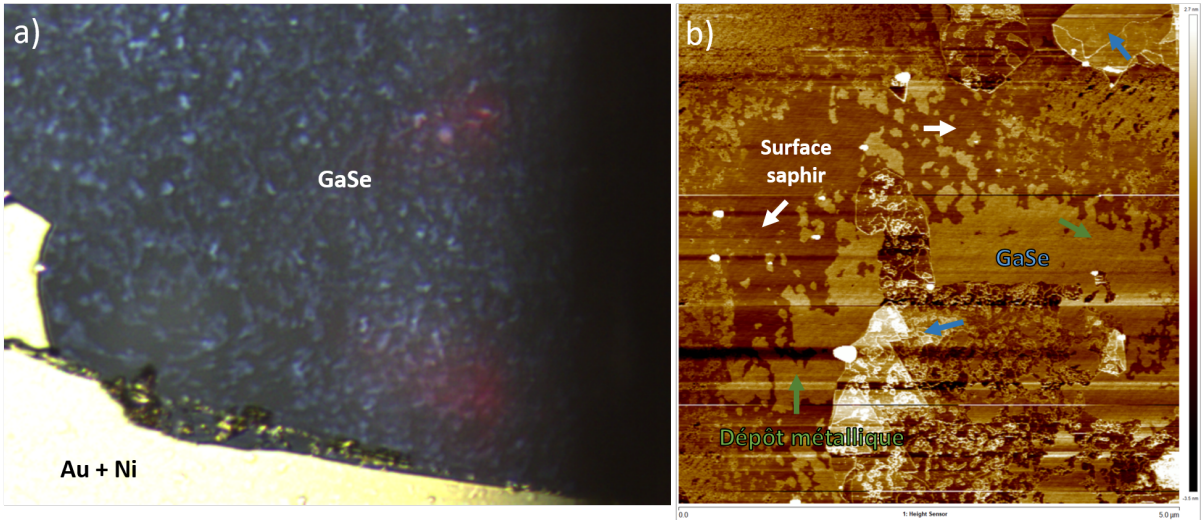


Figure 2.24: Résultats d'un test d'arrachement (« test scotch ») des contacts Ni/Au sur GaSe/saphir. a) Zone observée au microscope optique : b) Scan AFM sur la zone exfoliée. Flèches blanches : saphir, bleu : GaSe, vert : contact métallique

Nous pouvons observer sur les Fig. 2.24.a deux zones : une zone encore métallisée et une

zone où le GaSe est visible. Un scan AFM sur la même zone (Fig. 2.24.b) permet d'obtenir plus d'informations. On constate que la séparation n'est pas homogène avec des résidus métalliques, des zones où il reste seulement le GaSe et d'autres zones où toutes les couches ont été arrachées (surface du saphir). Il est donc difficile d'identifier précisément quelle est l'interface la plus fragile. D'autres essais ont été réalisés avec du kapton qui a une adhérence plus forte que la bande adhésive utilisée précédemment. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.25.

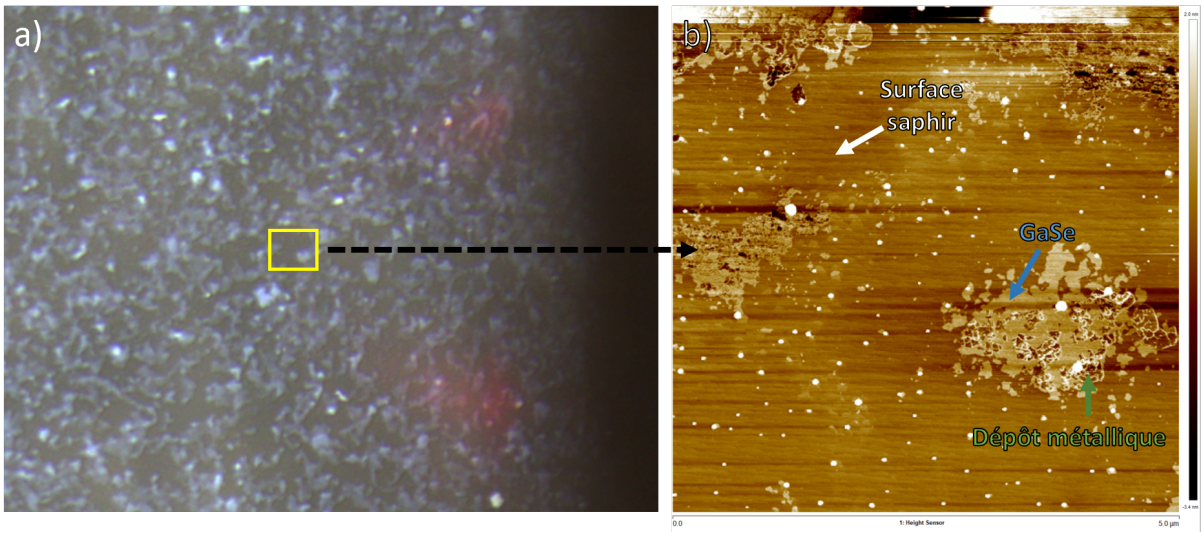


Figure 2.25: Tests d'arrachement avec du kapton. a) Observation de la zone en microcopie optique ; b) Scan AFM de la zone. Flèche blanche : saphir, blue : GaSe, verte : contact métallique.

Là encore, il est difficile de trancher. En effet, nous observons à nouveau des zones de décollement complète de l'ensemble des couches jusqu'au substrat ainsi que des zones présentant des résidus métalliques. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ces décollements : l'absence de liaisons chimiques entre la surface du GaSe (qui est par nature sans liaison pendante ou passivée par un oxyde natif de Ga) et le métal (Ni), l'interface de faible énergie entre deux feuillets de GaSe (il reste en effet à plusieurs endroits des couches de GaSe de plus faible épaisseur que l'épaisseur initiale) et la faible interaction entre le saphir et le GaSe (croissance quasi van der Waals). Cependant suite à nos observations (obtenues avec les « tests scotch ») il n'est pas possible de classer la force d'interaction de ces différentes interfaces.

Dans le cas des mesures électriques, nous avons observé que les décollements occasionnés par le retrait des pointes avaient lieu préférentiellement à l'interface GaSe/Ni avec persistance du GaSe sous le décollement du métal. Nous avons donc tenté d'améliorer l'adhésion entre le GaSe et le Ni par des recuits.

2.3.3 Préparation des couches GaSe/saphir par des recuits pour améliorer l'adhésion des contacts

Il a été observé lors de la thèse P. Hauchecorne [1] la formation de composés intermétalliques Ni-GaSe lors de recuits de plots Ni/Au déposés sur GaSe/Si. Nous avons cherché à reproduire ces recuits sur nos couches GaSe/Saphir dans le but d'améliorer l'adhérence des contacts. Pour commencer, nous avons réalisé des recuits sur les couches GaSe non contacté, afin de voir l'influence du recuit sur la couche épitaxiée sur saphir. On espère ainsi déterminer si le recuit

sous-vide permet une désoxydation de la couche ou au contraire cause un endommagement de celle-ci. Notre premier essai a consisté en un recuit rapide (t = 15min) sous vide à 250°C.

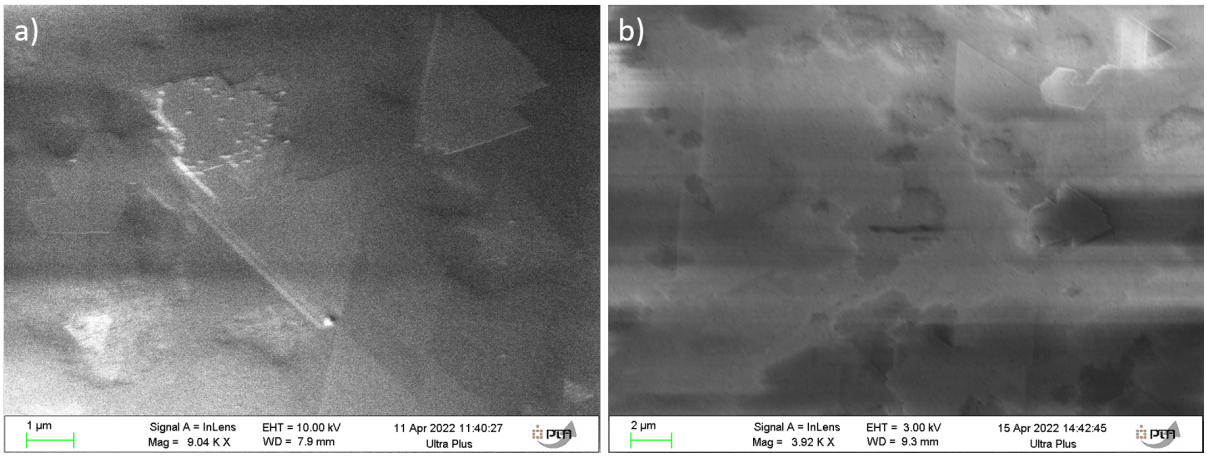


Figure 2.26: Images MEB d'une couche de GaSe sur saphir non métallisée, avant (a) et après (b) un recuit rapide sous vide à 250°C.

On observe une différence visible entre les deux échantillons. L'échantillon non recuit (Fig. 2.26.a) présente un certain nombre de billes en surface, ce qui est typique de phénomène d'oxydation du GaSe. On remarque aussi que la surface semble « crevassée/rugueuse ». En revanche, la couche GaSe après le recuit sous vide (Fig. 2.26.b) semble plus « lisse » et ne présentent plus de petites billes en surface. Ces billes sont composées de sélénium amorphe. Leur disparition peut être expliquée soit par une évaporation du sélénium les composants [31] [32], soit par une recristallisation du GaSe. Dans l'état actuel de nos travaux, on ne peut pas trancher. Mais on suppose plutôt une évaporation des billes (étant donnée la stabilité des oxydes du gallium et la pression de vapeur saturante du sélénium).

A partir de ces essais, nous avons réalisé des essais de dépôts de contacts sur les couches. Nous avons observé une légère amélioration de l'adhérence « perçue » lors des poses/retraits des pointes. Mais nous avons en contrepartie observé une oxydation extrêmement rapide des couches. La Fig. 2.27 ci-dessous en présente un exemple.

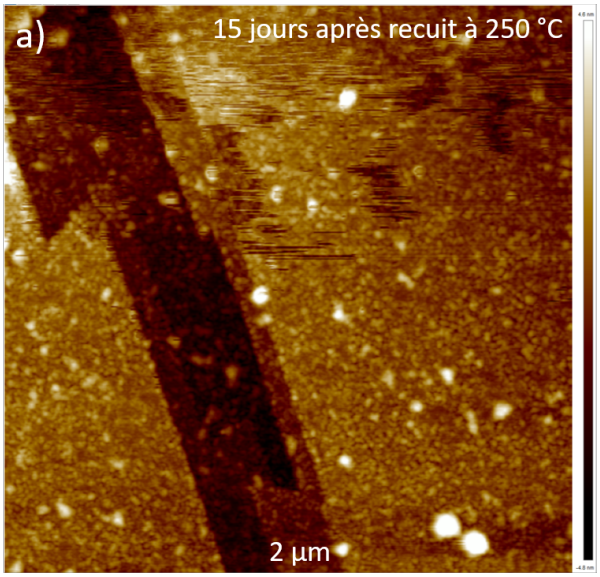


Figure 2.27: Mesure AFM de la surface d'un échantillons GaSe/saphir 15 jours après un recuit sous vide (250 °C ; t = 15 min). On remarquera les billes à la surface et l'extrême endommagement de celle-ci.

Au vu de la dégradation très rapide des couches, nous n'avons pas poursuivi nos efforts plus loin que les quelques résultats évoqués ici. Mais on peut noter que l'instabilité des couches est une contrainte primordiale. Il s'agit donc d'une problématique d'importance capitale à résoudre.

2.4 Conclusion

En conclusion, la croissance de GaSe et d'InSe sur substrat de saphir a été démontrée. Des essais préliminaires d'hétérostructures InSe/GaSe ont également été réalisés. La faisabilité semble possible mais délicate, et requiert encore un important travail d'optimisation. Malgré le fort désaccord de paramètre de maille entre le saphir et InSe/GaSe, ces résultats confirment la possibilité d'épitaxier des couches de GaSe et d'InSe sur substrats saphir.

Néanmoins, plusieurs difficultés majeures ont été rencontrées, au premier rang desquelles la très faible adhérence des plots métalliques sur la surface des couches GaSe. Ce qui a empêché leur caractérisation électrique. Cette mauvaise adhérence s'explique principalement par l'irrégularité marquée de la surface des couches. On suppose que cela est liée à la surface qui s'oxyde rapidement au cours des étapes de fabrication des plots, de sorte que ceux-ci se déposent sur un oxyde de mauvaise qualité plutôt que sur la couche épitaxiée. Cette irrégularité découle du régime de croissance de type screw-dislocation-driven (SDD), qui induit de nombreux petits domaines en surface en plus des grands domaines hélicoïdaux. La morphologie de nos couches complexifie aussi la fabrication d'hétérostructures, la reprise d'épitaxie de l'InSe sur le GaSe s'attend avérer être un défi. Un régime de croissance limitant la densité des domaines issus d'un régime de croissance de type SDD constituerait néanmoins une amélioration significative pour réduire les irrégularités marquées de la surface de la couche et améliorer la morphologie de surface et son homogénéité.

Notre intérêt va donc désormais se porter vers l'exploration d'un mode de croissance alternatif, objet du chapitre suivant.

En résumé, des couches de GaSe et d'InSe ont été obtenues sur saphir, avec des signatures nettes en spectroscopie Raman. En revanche, une oxydation rapide a été observée. L'épitaxie d'InSe sur GaSe a été démontrée, mais la qualité reste limitée par l'état de surface de la couche GaSe sous-jacente.

3

Croissance par MOCVD pulsée de l'InSe et du GaSe

Contents

4.1 Introduction et état de l'art 87

4.1.1 Intérêt des nano-rubans par croissance VLS et leurs potentielles applications 87

4.1.2 Description des nano-rubans 87

4.1.3 Etat de l'art : Obtention de nano-rubans bidimensionnels 87

4.1.4 Introduction à la croissance VLS 88

4.1.5 Croissance des NRs GaSe et InSe : État de l'art 90

4.2 Croissance de nano-rubans III-VI par MOCVD pulsée 92

4.2.1 Croissance des NRs InSe 92

4.2.2 Étude du mode de croissance 92

4.2.3 Déroulement de la croissance des NRs InSe 99

4.2.4 Stabilité des rubans à l'oxydation 106

4.3 Conclusion I

3.1 Croissance via recuit sélénium

3.2 Introduction au recuit sélénium

La croissance des matériaux 2D, en particulier sur grandes surfaces, est une problématique complexe. Nous l'avons déjà abordé dans ce manuscrit, mais en résumé : les dynamiques de croissance sont complexes et obtenir une bonne maitrise des phénomènes de nucléation et de croissance est difficile, d'autant plus lorsque l'on cherche à obtenir une croissance contrôlée et uniforme sur des larges surfaces. En effet, pour exploiter pleinement les propriétés des matériaux 2D, il est essentiel de contrôler l'épaisseur à l'échelle de la monocouche atomique, et cela sur l'ensemble du substrat. Il faut également veiller à limiter, voire empêcher, la formation de liaisons chimiques fortes entre les couches 2D et le substrat. Cela implique de réaliser une croissance (ou épitaxie) de type van der Waals couche-par-couche (*layer-by-layer*, LBL).

Ce type d'épitaxie permet de s'affranchir en partie des contraintes d'accord de maille entre le substrat et le matériau 2D. Les plages de paramètres de croissance (ou "fenêtres de procédé") sont souvent étroites et délicates à maîtriser. De très bons résultats ont été obtenus avec des techniques comme la MBE ou la CVD classique. Cependant, transposer ces modes de croissance vers des techniques plus adaptées à une production industrielle, telles que la MOCVD, constitue encore un défi majeur.

C'est dans ce contexte que nous allons nous intéresser à la croissance du GaSe et de l'InSe via deux nouveaux modes de croissance : la maturation de billes métalliques sous flux de sélénium, et la croissance pulsée.

3.3 Vers la croissance pulsée : maturation sous flux de sélénium de billes métalliques

Avant d'aborder la croissance pulsée à proprement parler, nous allons revenir sur nos premiers essais exploratoires. Ces essais sont principalement issus d'un article déjà brièvement présenté dans la partie bibliographique de ce chapitre. Il porte sur l'épitaxie du WSe_2 et a été publié par Zhang et al. [11] en 2018. En résumé, cet article montre que la nucléation de $_2$ à partir de billes métalliques (des billes de tungstène, dans ce cas), suivie d'un recuit sous flux de sélénium, sans apport d'éléments métalliques supplémentaires, permet d'obtenir des domaines de grande qualité. Nous avons décidé de tester cette méthode avec le GaSe sur substrat Si(111). La première étape de notre approche par maturation consiste donc à obtenir les billes métalliques. Dans notre cas, et dans l'esprit de l'étude de référence, nous avons choisi d'utiliser des billes d'éléments du groupe III.

Une question se pose néanmoins : pourquoi la méthode de croissance développée pour le $_2$ aurait-elle de bonnes chances de fonctionner pour la croissance du GaSe ? La réponse tient à une raison relativement simple. Ce mode de croissance repose — entre autres — sur une condition thermodynamique particulière : l'élément métallique (le tungstène, dans l'étude de référence) est en situation de saturation, c'est-à-dire que sa pression partielle dans la chambre est supérieure à sa pression de vapeur saturante. À l'inverse, la pression partielle du sélénium dans la chambre est inférieure à la pression de vapeur saturante. Cela signifie que tout le sélénium s'évapore facilement de la surface du substrat. Cette condition favorise une croissance contrôlée, limitée par la disponibilité du chalcogène, plutôt que par celle du métal.

Le gallium et l'indium dans GaSe et InSe présentent un comportement similaire à celui du tungstène vis-à-vis du sélénium : leur pression de vapeur saturante est très inférieure à celle du sélénium. (voir Fig. 3.1 ci-dessous pour une illustration). Ainsi, pour une température de 760 K, on observe une pression de vapeur $P_{\text{vapeur}} \approx 10^{-10}\ torr$ pour le gallium et $P_{\text{vapeur}} \approx 33 torr$ pour le sélénium. À titre de comparaison, celle du tungstène est de l'ordre de $10^{-54} torr$ (cette valeur est théorique et interpolée à partir des tables du NIST [33] pour de bien plus haute température).

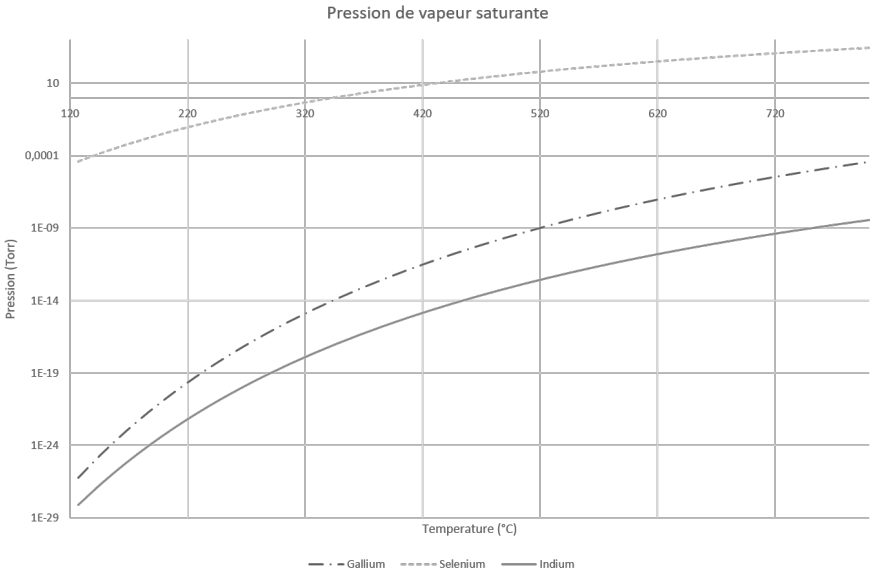


Figure 3.1: Evolution de la pression de vapeur saturante du gallium, du sélénium et de l'indium en fonction de la température d'après [32], [31], [34]. On y observe bien la différence entre l'élément VI et les éléments III. Les traits pointillés en rouge correspondent à notre intervalle de travail.

3.4 Nucléation par bille de gallium et recuit sélénium

3.4.1 Introduction

Comme indiqué précédemment, notre première exploration dans le domaine de la croissance pulsée repose sur les résultats de l'article [11] déjà cité ci-dessus. Cet article décrit en détail un procédé d'épitaxie de monocouches de $_2$ sur saphir comprenant plusieurs étapes distinctes. Le procédé est divisé en trois étapes, chacune associée à un flux de tungstène spécifique :

1. Nucléation de la couche : Flux de précurseur tungstène élevé
2. Murissement des nucléi : Pas de flux de précurseur Tungstène
3. Croissance latérale des nucléi : Flux de précurseur Tungstène faible

La Fig. 3.2 ci-dessous est reprise directement de leur article.
D'après l'article, cette séparation des étapes permet de contrôler les phénomènes de diffusion à la surface du substrat, offrant ainsi un contrôle précis sur la croissance. Ce niveau de contrôle leur permet d'obtenir des domaines ou des monocouches complètes. Cette méthode a probablement inspiré un autre article [12] portant sur la croissance pulsée de l'InSe, paru en 2023,

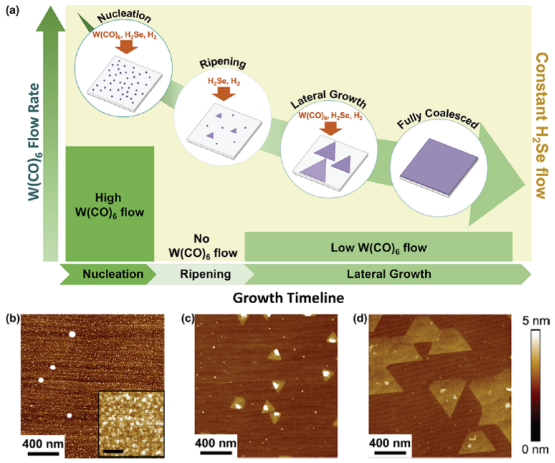


Figure 1. (a) Schematic diagram of the multistep process showing variation in $W(CO)_6$ flow rate that was used to control nucleation, ripening, and lateral growth. AFM images of WSe_2 grown on sapphire substrate (surface steps aligned horizontally) after (b) nucleation stage (inset shows the 5 times magnification of the surface, scale bar: 50 nm), (c) ripening stage, and (d) lateral growth stage.

Figure 3.2: D'après [11]. Diagramme schématique des trois étapes de croissance du $_2$ et observations AFM de ces différentes étapes.

peu après la fin des travaux présentés ici. Les résultats ainsi que les mécanismes potentiels permettant la croissance sont présentés en détail dans ces deux articles.

Dans le cas du WSe_2, bien que le mécanisme exact de l'étape de maturation ne soit pas entièrement connu, il semble reposer sur le fait qu'à la température de croissance, les atomes de tungstène ne peuvent pas désorber ($P_{vapeur} < 10^{-6}$ Torr à 800 °C) de la surface du saphir (contrairement aux atomes de Se (P_{vapeur}

$$x \approx y$$

2750 Torr à 800 °C). Dans notre cas, un premier élément doit donc être vérifié. Les pressions de vapeur des éléments Ga et Se sont-elles compatibles avec ce mécanisme (sursaturation et donc désorption négligeable pour le Ga et non-saturation pour le Se) ? La plage de température où nos croissances ont lieu est comprise entre 480 °C (limite inférieure pour la décomposition des précurseurs) et 560 °C. La pression dans la chambre, qui est principalement contrôlée par le flux d'hydrogène, est comprise entre 20 Torr et 200 Torr. Comme on a pu le voir dans l'introduction (Fig. 3.1), on est a priori dans les bonnes conditions. Les pressions partielles de précurseurs dans le réacteur étant de l'ordre de la dizaine de mili-Torr. On peut ainsi dire que nous voyons que le gallium et le sélénium se retrouvent dans des conditions thermodynamiques semblable à celles du W et du Se pendant la croissance du WSe_2.

Notre objectif final est d'obtenir une couche continue de GaSe présentant une bonne homogénéité en épaisseur et une absence de défauts de surface gênant pour la réalisation d'hétérostructure (telles que les structures hélicoïdales observées sur le saphir).

3.4.2 Résultats : Recuit de billes de gallium sous flux sélénium

Nous nous sommes donc directement inspirés de la recette de l'article [11]. Cela nous a conduit à découper l'étude en trois étapes successives : la nucléation, le mûrissement et la croissance latérale. La nucléation sera réalisée par le dépôt de billes métallique réalisé par un flux mixte gallium/sélénium. Le mûrissement consistera en un recuit sous flux de sélénium des billes obtenues lors de l'étape de nucléation. On suppose observer la formation des domaines de GaSe à cette étape. Enfin, nous procéderons à une étape de croissance latérale pour obtenir la

couche de GaSe. Il nous faut maintenant définir les objectifs pour chaque étape. Pour l'étape de nucléation, il est nécessaire d'identifier le type de bille et la densité recherchée. Pour nous rapprocher des conditions de l'article, nous viserons des billes de taille inférieure à 10 nm, avec une densité relativement élevée. Pour le recuit sous flux de sélénium, l'objectif est de bien consommer l'intégralité du gallium déposé à la surface pour la croissance latérale du GaSe 2D. Enfin, pour l'étape de croissance latérale, le but sera d'obtenir un mode de croissance couche par couche (*LBL : layer-by-layer*) limitant au maximum la croissance de domaines via des dislocations hélicoïdales.

Obtention des billes

Nous avons tout d'abord décidé de commencer l'étude par une analyse du dépôt des billes en fonction de la pression dans le réacteur. Nous nous attendons à une augmentation de la densité des billes à la surface du substrat avec l'augmentation de la pression. Les conditions suivantes ont été fixées : température : 555 °C ; temps de dépôt : 9 s ; flux des précurseurs (Ga : 42 sccm ; Se : 62 sccm). Sauf mention contraire, ces flux de précurseurs ne seront pas modifiés dans la suite du document. Nous avons choisi ces conditions comme point de départ, car elles correspondent à celles que nous avons utilisées dans d'autres recettes pour la nucléation du GaSe sur les substrats Si. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.3 ci-dessous.

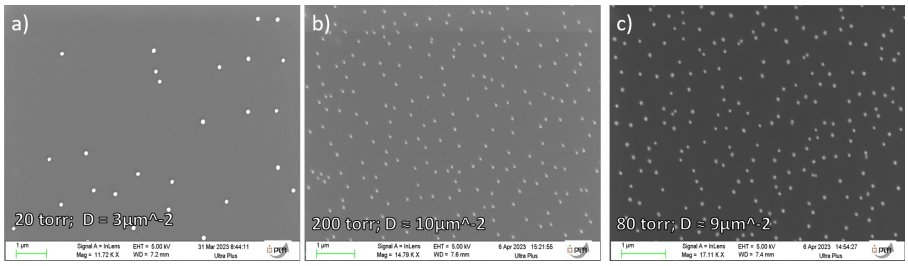


Figure 3.3: Images SEM montrant la formation des billes de GaSe en fonction de la pression dans la réacteur. a) P= 20 torr ; b) P= 200 torr ; c) P= 80 torr. La température est fixée à 555°C et le temps de croissance à 9s. Les flux des précurseurs de Ga et Se sont de 42 sccm et 62 sccm respectivement.

Nous pouvons observer que la densité des billes augmente avec la pression, un résultat consistant avec la littérature. Ainsi, nous mesurons une densité d'environ 3 billes μm^{-2} à 20 torr (Fig. 3.3.a) et une densité d'environ 9-10 billes μm^{-2} à 80 et 200 torr (Fig. 3.3.b– Fig. 3.3.c). Les densités observées sont très similaires entre 80 et 200 torr. Les billes présentent un diamètre moyen inférieur à 100 nm à 20 torr et un diamètre d'environ 55-60 nm à 80 et 200 torr. Ces résultats sont en accord avec le comportement attendu, une augmentation de la pression augmentant la densité des billes, mais la quantité de matière étant équivalente, leur dimension doit diminuer.

Pour le choix de la pression, nous rappelons que, dans notre cas, nous cherchons à obtenir une densité élevée de billes avec un diamètre moyen faible. Cette spécification orienterait de choisir une pression de travail élevée de 200 torr. Nous avons cependant opté pour une pression de travail de 80 torr. D'une part, la variation de la densité et de la taille des billes entre 80 torr et 200 torr est faible. D'autre part, augmenter la pression dans la chambre reviendrait à diminuer la pression partielle de précurseur, ce qui serait défavorable à la croissance latérale. Nous avons, par conséquent, choisi de travailler à 80 torr.

Il nous a ensuite fallu choisir la température de croissance. Nous savons déjà qu'une diminution

de la température favorise une augmentation de la densité des billes. Nous avons donc décidé de réaliser trois points supplémentaires à 525°C, 500°C et 480°C. Les autres paramètres sont : une pression de 80 torr et un temps de croissance de 9 s. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.4 ci-dessous.

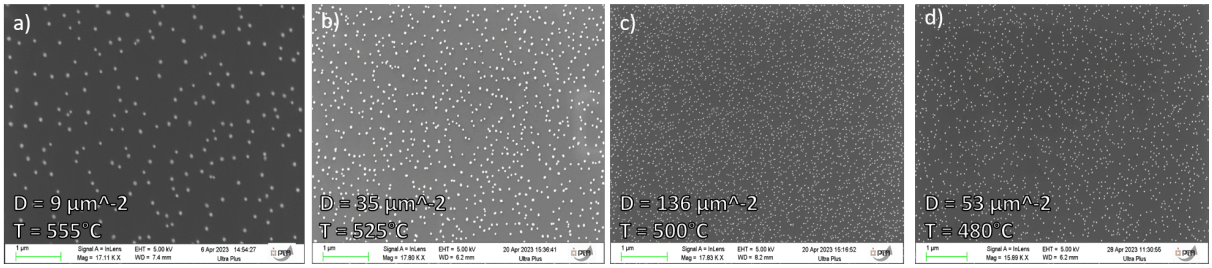


Figure 3.4: Images SEM montrant la formation des billes de GaSe en fonction de la température a) T= 555°C ; b) T= 525°C ; c) T= 500°C ; c) T= 480°C. La pression dans le réacteur est à 80 torr et le temps de croissance à 9s. Les flux des précurseurs de Ga et Se sont de 42 sccm et 62 sccm respectivement.

Nous pouvons observer un lien direct (Fig. 3.4) entre la température et la densité des billes entre 500 et 555°C avec une diminution de leur densité : environ 136 billes par cm^2 à 500°C contre environ 9 billes par cm^2 à 555°C. On remarque par contre une diminution de la densité de billes entre 500°C (136 μm^{-2}) et 480°C (53 μm^{-2}). Nous attribuons cette diminution à une plus faible décomposition de précurseur gallium (TMGa) à cette température. Pour la suite de l'étude, nous avons décidé de travailler à 500°C et 480°C.

À partir des résultats précédents, il ne nous plus reste qu'un seul paramètre à déterminer : le temps de croissance des billes, qui influencera sur la taille des billes. Il nous reste à vérifier si nous pouvons obtenir une différence significative en modifiant ce temps (on observe une limite inférieure au temps d'étape possible par la machine pour obtenir des conditions stables, de l'ordre de 2-3 s). Pour illustrer l'influence du temps, nous avons réalisé deux tests : un avec 5 s de croissance, et l'autre avec 9 s de croissance. Les conditions sont identiques dans les deux cas (T = 480°C, P = 80 torr).

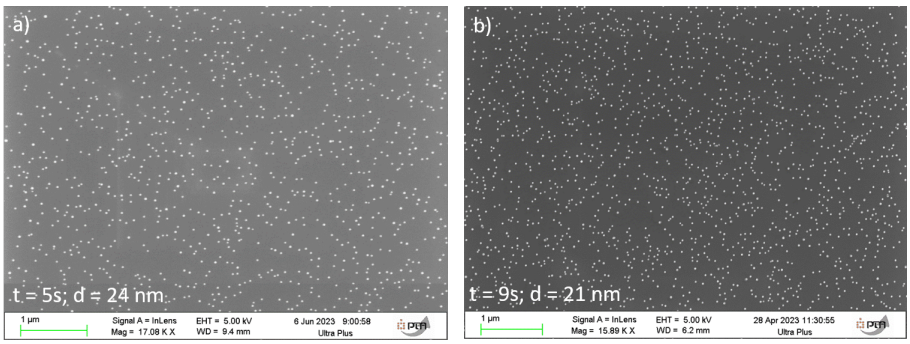
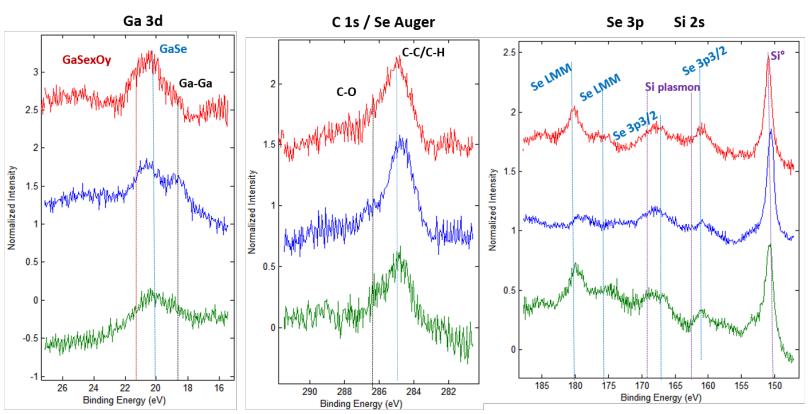


Figure 3.5: Images SEM montrant la formation des billes de GaSe en fonction du temps de croissance a) t = 5s de croissance - la taille moyenne des billes est comprise entre 24 et 27 nm ; b) t = 9s de croissance - la taille moyenne des billes est comprise entre 23 et 25-nm. La pression et la température dans le réacteur sont de 80 torr et 480°C respectivement. Les flux des précurseurs de Ga et Se sont de 42 sccm et 62 sccm respectivement.

La Fig. 3.5 ci-dessus présente les résultats. La taille des billes est similaire dans les deux cas (entre 23 et 25 nm pour la Fig. 3.5.b et entre 24 et 27 nm pour la Fig. 3.5.a). Nous ne considérons

pas cette différence comme particulièrement significative. Par ailleurs, il nous avait semblé que la répartition des billes pour t = 5 s sur la Fig. 3.5.a soit moins homogène que sur la Fig. 3.5.b pour t = 9 s. C'est pour cette raison que nous avons choisi un temps de croissance de 9 s pour la réalisation des billes. Toutefois, ce choix est discutable, car les deux échantillons sont très similaires. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du ratio des flux des précurseurs TMGa / DiPSe sur la composition des billes. Pour ce faire, nous avons réalisé trois échantillons avec des ratios différents (avec les conditions de croissance de la Fig. 3.5 ci-dessus : T = 555 °C, t = 9 s ; p = 80 torr). Les échantillons obtenus ont ensuite été mesurés par XPS (VersaProbe II, source X : hν = 1486,6 eV – monochromatique) au CEA par N. Gauthier. La profondeur d'analyse est inférieure à 6 nm. Les résultats sont présentés dans la Fig. 3.6 ci-dessous. Les spectres sont présentés en Fig. 3.6.a. Le tableau en Fig. 3.6.b reprend les informations qui nous intéressent pour notre analyse. On y constate un ratio Se/Ga compris entre 0,2 et 0,3. Celui-ci ne semble pas varier de manière significative. De plus, on notera qu'étant donné la faible profondeur d'analyse en XPS, seule la composition chimique de la surface des billes a été analysé. On notera aussi que le signal détecté ne provient pas seulement des billes mais aussi des éléments présents sur la surface du substrat (entre les billes). Par ailleurs, on observe de nombreux recouvrement de pics, que ceux-ci soit direct (tels que le recouvrement Ga3d/Se4s) ou liée à des modes Auger (Auger du gallium à 527eV/ C-O et O-métal). Ceux-ci limite très fortement la partie « quantitative » de notre analyse.

a)



b)

	B1	B2	B3
Flux Se	62,0	62,0	62,0
Flux Ga	42,0	62,0	82,0
Ratio Se/Ga	1,48	1	0,76
Ratio mesuré XPS	0,3	0,15	0,2

Figure 3.6: Résultats des mesures XPS sur trois échantillons de billes gallium-sélénium. a) Spectre XPS obtenus pour les trois échantillons. Les zones correspondantes aux pics du Ga3d, C1s + Auger du sélénium et Se3p + Si2S sont présentées ; b) Tableau récapitulatifs des flux utilisés pour les trois échantillons et du ratio Se/Ga mesuré par XPS.

Plusieurs informations intéressantes peuvent toutefois être extraites de ces mesures. Par exemple, nous avons détecté une quantité relativement importante de liaisons Ga-Ga, que nous attribuons aux billes. De plus, le ratio Se/Ga mesuré est également révélateur. Si l'on consulte le diagramme de phase du GaSe [35](Fig. 3.7), on remarque que pour la température de croissance des billes (555°C dans notre cas), une composition de 20-30 % de sélénium ne peut signifier qu'un chose. La bille ne peut a priori être constituée que d'un cœur riche en gallium et d'une coquille GaSe (50% Ga -50 % Se) sur sa surface. Cette hypothèse d'une coquille GaSe est d'autant plus probable que nous l'observons régulièrement lors des recuits sous sélénium (comme détaillé dans la sous-partie suivante). Il nous reste à déterminer si la formation d'un

précipité GaSe est réellement possible et si ce dernier peut être utilisé dans le cadre de la nucléation.

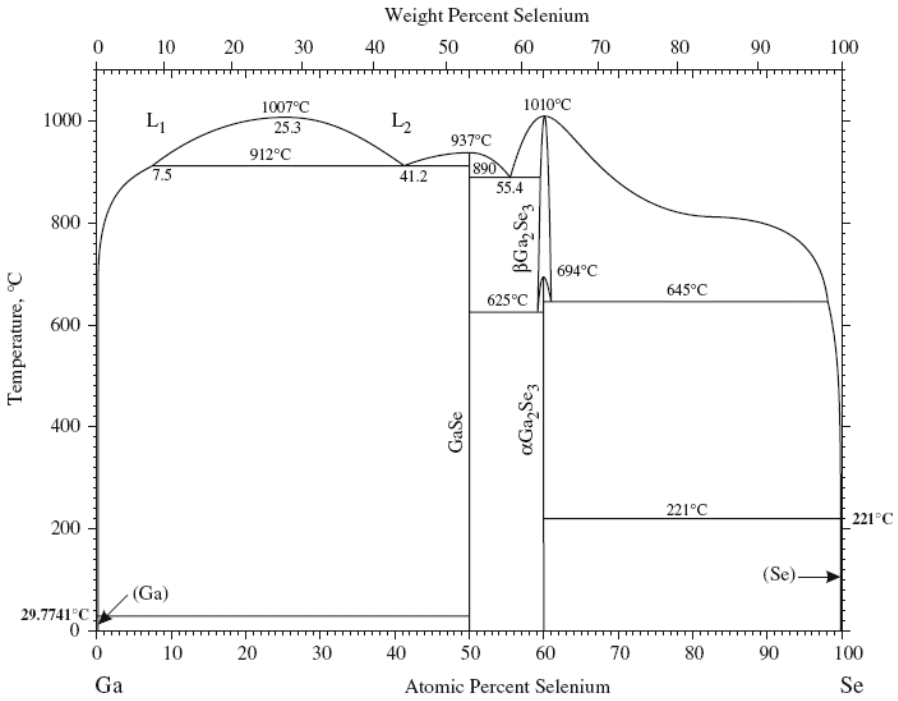


Figure 3.7: Diagramme de phase du GaSe

Nous avons désormais des éléments concernant la formation des billes et leurs compositions. Nous allons à présent étudier l'évolution des billes sous flux de sélénium.

Recuits des billes sous flux de sélénium (étape de murissement)

Nous avons donc procédé à des recuits sur les billes élaborées dans la partie précédente. Pour cela, nous avons simplement ajouté une étape à la recette décrite précédemment. Les billes utilisées pour ces essais sont celles obtenues sous une pression de 80 Torr, à une température de 500 °C, avec un temps de croissance de 9 secondes. Un recuit de 500 secondes a ensuite été réalisé sous flux de sélénium, en conservant le même débit que celui utilisé lors de l'étape de nucléation (formation des billes). La Fig. 3.8 ci-dessous présente le premier résultat.

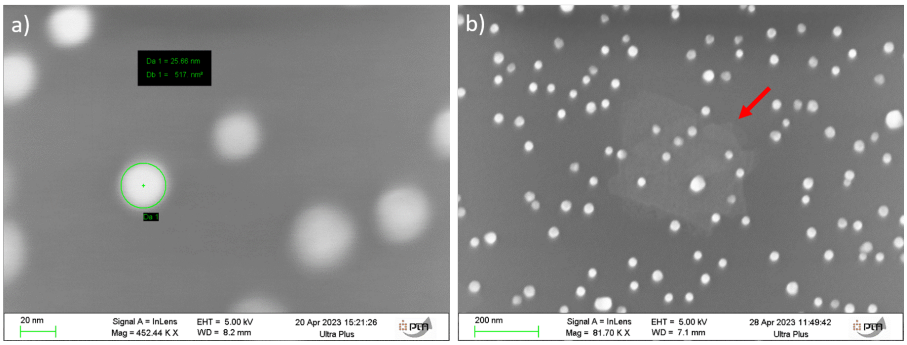


Figure 3.8: Image SEM d'un échantillon avant et après l'étape de murissement sous flux de sélénium. La croissance est effectuée à 80 torr et 500°C. a) Billes avant croissance ; b) Apparition de domaines (flèche rouge) à la surface du silicium.

LaFig. 3.8.a présente les billes gallium avant croissance. La Fig. 3.8.b est une vue rapprochée de la surface. On peut y apercevoir l'apparition de domaines triangulaires (flèche rouge sur l'image), d'environ 100 nm à 200 nm. Ces domaines sont présents en faible quantité à la surface et ont une densité apparemment similaire (D = 2 à 3 cm^{-2}) à celle observée dans notre article de référence [11]. Ce résultat montre qu'une évolution des billes vers des domaines 2D est a priori possible pour le GaSe. Pour mieux appréhender la dynamique de croissance, nous avons réalisé deux recuits supplémentaires : à 1800 s et à 3600 s. Notre objectif est de vérifier si l'augmentation du temps de recuit conduit à une multiplication et une augmentation de la taille des domaines triangulaires ainsi qu'à une disparition progressive des billes.

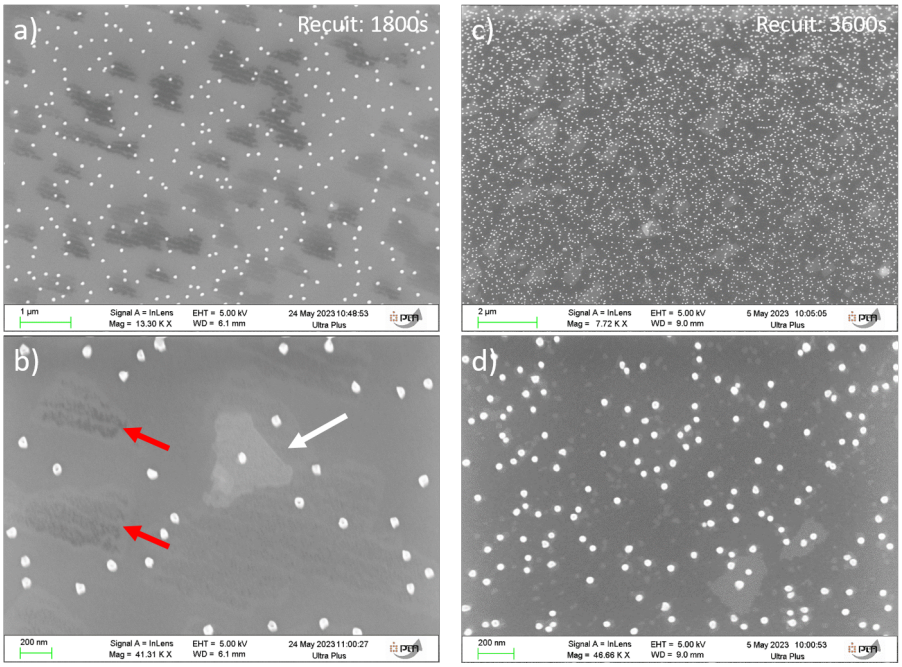


Figure 3.9: Images SEM de deux échantillons après des étapes de murissement. a-b) Recuit de 1800 s sous flux sélénium; c-d) Recuit de 3600 s sous flux sélénium.

Sur la Fig. 3.9, nous présentons les résultats d'un recuit de 1800 s (Fig. 3.9.a, Fig. 3.9.b) et de 3600 s (Fig. 3.9.c, Fig. 3.9.d). On observe que les deux échantillons sont recouverts de billes sur leurs surfaces. L'échantillon recuit pendant 1800 s présente des domaines isolés bien définis à la surface du silicium (flèche blanche – Fig. 3.9.b). On peut aussi observer que la surface du silicium semble être en cours de recouvrement par une couche mince(Fig. 3.9.a). Une vue rapprochée nous donne plus de détails et permet d'observer le recouvrement des marches du substrat (flèche rouge sur Fig. 3.9.c). Ce recouvrement a été vérifié sur la Fig. 3.10.a (ci-dessous). Une mesure de l'épaisseur de ces domaines montre qu'ils font environ 0,4 nm (encadré blanc), épaisseur compatible avec l'épitaxie d'une demi-monocouche de GaSe directement à la surface du silicium. Cette couche semble être continue. En effet, nous n'observons pas de discontinuité à sa surface (résultats qui semble confirmer par des observations TEM). L'échantillon recuit pendant 3600 s semble confirmer ces résultats, puisque nous n'observons plus les marches du Si. On observe aussi la présence de nombreux petits domaines, d'une dimension de l'ordre de la dizaine de nanomètres entre les billes. Ceux-ci semblent apparaitre lors du recuit entre 1800 s et 3600 s. On remarque également la présence de quelques domaines de dimensions plus importantes. La Fig. 3.9.c montre que l'extension latérale de ces domaines est a priori assez importante. En observant les niveaux de gris sur l'image, on distingue des domaines très

clairs. On observe qu'il s'agit soit de bicouche, soit d'une zone avec une nucléation en bord de marche et une croissance de type SDD, telle que décrite précédemment dans la partie sur le saphir. Ces derniers sont particulièrement bien reconnaissables à la forme hélicoïdale de la croissance (flèche blanche sur la Fig. 3.10.bb ci-dessous).

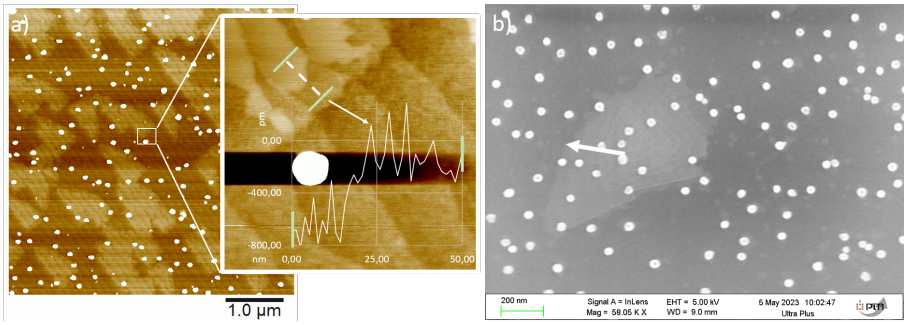


Figure 3.10: a) Image AFM d'un échantillon obtenu après un recuit de sélénium de 1800 s (présenté en fig9a-b[au-dessus)). Les domaines ont une épaisseur de 0.4 nm (insert blanc en a)). Les marches observées sont celles du substrat silicium ; b) Image SEM d'une croissance de type SDD à la surface d'un échantillon obtenue après un recuit sélénium de 3600 s (présenté en fig9c-d[au-dessus)).

Nous n'avons pas jugé opportun de prolonger la croissance au-delà de 3600 s. En revanche, nous avons souhaité voir si une diminution de la densité des billes modifiait la croissance. Pour cela, nous avons choisi de réaliser une série de croissances à 555°C. Nous avons également réalisé un échantillon à 550°C dans les mêmes conditions afin d'évaluer l'impact d'un léger changement de la température sur la croissance (Fig. 3.11). Le temps de croissance choisi est de 900 s. Le recuit sélénium est à la température de nucléation des billes dans les deux cas. On suppose observer un murissement plus important des billes et ainsi obtenir une densité de billes plus faible.

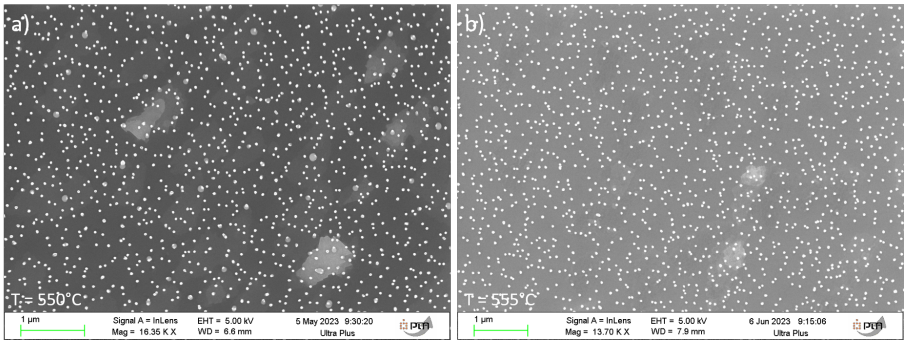


Figure 3.11: Images SEM des échantillons obtenus pour : a) Une température de recuit de 550°C ; b) Une température de recuit de 555°C. Le temps de recuit est de 900s dans les deux cas.

Nous n'observons pas de différence flagrante entre les échantillons à 550 °C (Fig. 3.11.a) et à 555 °C (Fig. 3.11.b). On notera tout de même qu'il semble y avoir un peu plus de domaines multicouches présents à la surface pour notre essai à 550°C. Cela pourrait s'expliquer par la température plus basse, qui favorise une croissance plus rapide à la surface du substrat. Néanmoins, on ne considère pas ces différences comme particulièrement significatives. On notera par contre que la densité de billes reste élevée, sûrement à cause de la plus grande décomposition des précurseurs. On peut donc supposer qu'une modification de 5 °C de la température

n'est ici pas significative. On observe aussi sur les deux images de grandes zones au contraste assez faible. Celles-ci correspondent a priori à des zones de croissance d'une couche de GaSe « fine ». La figure ci-dessous (Fig. 3.12.a) en donne un exemple, observé sur l'échantillon à 555°C (Fig. 3.11.b). On constate que ces domaines semblent être composés de quelques mono-couches au maximum. On en distingue deux dans l'encadré de la Fig. 3.12.a, indiqué par des flèches blanches. Ces domaines résultent visiblement de la coalescence de plusieurs domaines plus petits. Cela confirme a priori que le recuit sélénium permet bien une croissance latérale des domaines.

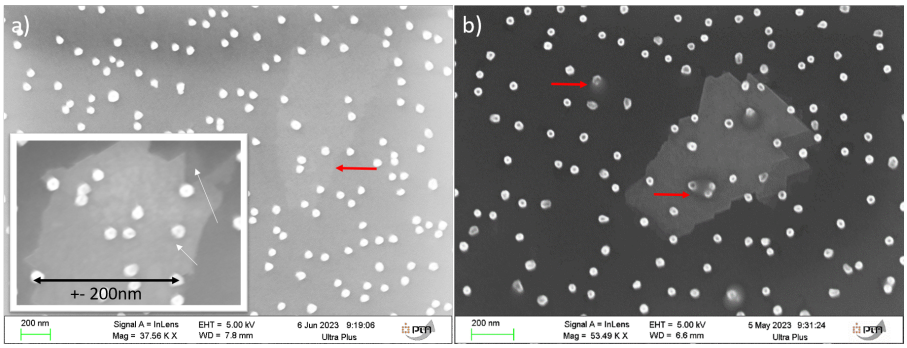


Figure 3.12: Images SEM en vue rapproché des zones observées en Fig. 3.11. a) Détails sur une zone composée de domaines multicouches coalescés vu en Fig. 3.11.b; b) Détails sur une zone présentant une transition bille / domaines. L'échantillon est celui de la Fig. 3.11.a

Nous avons observé à plusieurs endroits, sur nos deux échantillons (550 °C et 555 °C), un phénomène similaire à celui visible en Fig. 3.12.b (flèche rouge). On y distingue des billes entourées d'une sorte de « flaque ». Ce phénomène apparaît aussi bien pour des billes isolées que pour des groupes de billes. Il semblerait qu'il s'agisse d'une transition bille / domaine. On suppose que celle-ci se produit lorsque la bille atteint une taille critique permettant de servir de réservoir de gallium pour la croissance. Afin d'étudier plus finement cette transition bille / domaine, nous nous sommes penchés sur les toutes premières étapes du recuit sélénium. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs échantillons avec des temps de recuit sous sélénium courts : 60 s, 120 s et 180 s, à deux températures différentes (500°C et 555°C). La figure ci-dessous présente les résultats obtenus à 555°C, avec un dépôt initial de billes réalisé pendant 9 s.

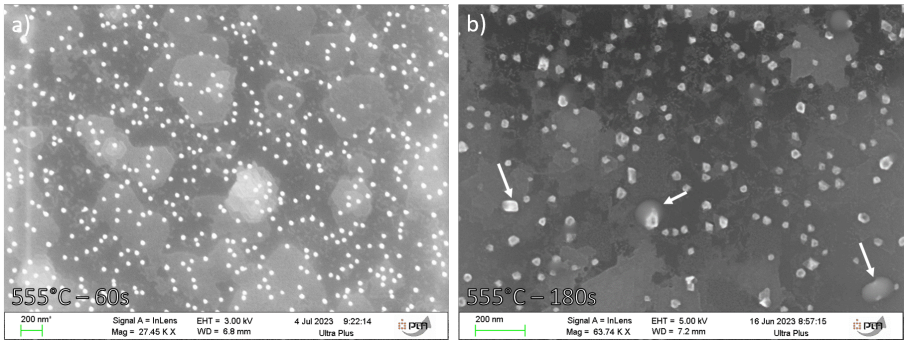


Figure 3.13: Images SEM des échantillons obtenus en fonction de la durée de recuit sous flux sélénium à 555°C pour un faible temps de croissance. a) Temps de croissance de 60s ; b) Temps de croissance de 180s.

Nous pouvons tout d'abord observer pour un recuit de 60 s (Fig. 3.13.a) la présence de domaines 2D d'environ 200 nm de large, avec un mode de croissance qui semble se rapprocher d'un LBL

classique. C'est particulièrement intéressant vu qu'il s'agit du type de croissance recherché. On notera néanmoins l'apparition de quelques croissances caractéristiques d'un mode SDD (zone gris clair visible au centre de l'image, par exemple). Cela indique que ce type de nucléation intervient relativement tôt au cours du recuit. On remarque également que les billes ne semblent pas encore « empoisonnées » : on ne constate pas de « facettage » marquée à leur surface, contrairement à ce qui est visible pour un recuit de 180 s (Fig. 3.13.b). Ce type de facettage est généralement vu comme une cristallisation de la surface de la bille, suite à une saturation de celle-ci par l'élément VI.
L'échantillon à 180 s (Fig. 3.13.b) semble confirmer ces premières observations. On observe clairement l'extension latérale des domaines. Si l'on s'intéresse aux billes, on notera que leur aspect semble avoir changé de façon significative entre les deux échantillons). En effet, contrairement à l'aspect lisse observé pour une durée de recuit de 60 s, on observe un facettage très marqué des billes pour un recuit de 180s. Un nombre important d'entre elles commencent également à « s'étaler » (voir les flèches blanches en fig13.b).
Ce facettage suggère qu'un recuit de 180s à 555°C est probablement trop long. En effet, le facettage est généralement synonyme de cristallisation de la surface de la bille. Ce phénomène intervient lorsqu'une concentration suffisante en sélénium à la surface est atteinte, entraînant une stabilisation de l'objet (on discute plus en détails de ce mécanisme dans le chapitre 3, portant sur la croissance de NRs). Il s'agit donc de billes qui ne disparaîtront pas à la fin de la croissance — ce qui est problématique pour la qualité de la couche finale.
Nous avons également analysé des échantillons par des caractérisations de diffraction des rayons X (XRD). Nous avons ainsi réalisé avec Alain Marty (CEA-IRIG) les mesures présentées ci-dessous. L'analyse que nous en avons faite est reprise de ses nombreux commentaires.

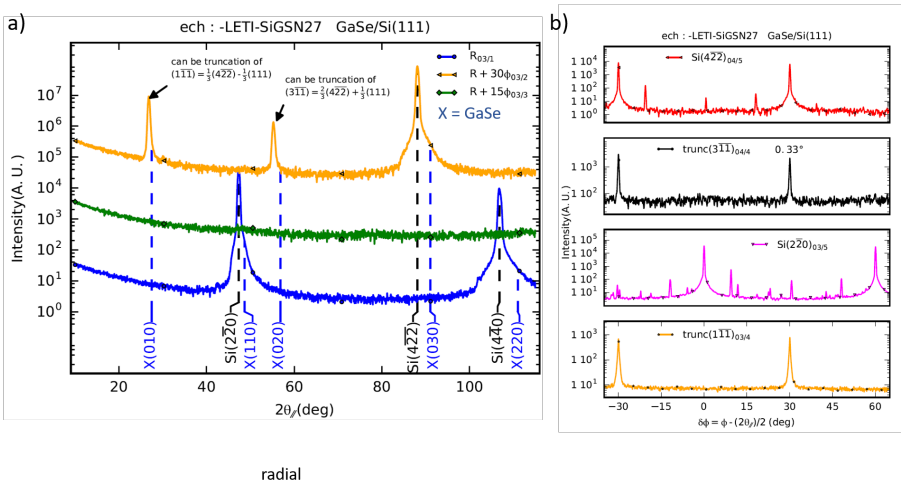


Figure 3.14: Spectres XRD obtenus sur un échantillons obtenus à 555°C avec une durée de croissance de 60 s et un temps de nucléation de 9 s. a) Profil de diffraction radial (2θ). La position attendue des pics du GaSe est en bleu. ; b) Scan azimutal. Dans les deux cas, on ne détecte pas de façon flagrante les pics liés au GaSe.

L'analyse des résultats XRD (Fig. 3.14) est relativement rapide. En effet, nous n'avons pas identifié de signal pouvant être attribué à la couche de GaSe. Le spectre azimutal ne présente aucun pic pouvant être attribué au GaSe. On constate simplement une forêt de petits pics pour les Bragg volumiques (courbes rouge et rose). Ceux-ci sont probablement attribués à des éclats de clivage. Le scan (2θ) est lui plus intéressant. Tout d'abord, on notera que l'on n'observe pas de pic pour le GaSe à la position attendue (indexée en bleu). En revanche, un épaulement

important est observé à droite des pics du silicium. Cet épaulement ne peut pas être attribué avec certitude, mais les résultats obtenus sur un autre échantillon (présenté dans la sous-partie suivante) semblent confirmer a posteriori l'hypothèse de la présence de GaSe. Deux possibilités sont envisagées : la couche de GaSe est très fine et son signal est masqué par celui du silicium ; soit elle présente une contrainte épitaxiale qui rapproche la position de son pic de diffraction de celle du Si. Cela semble possible si la couche observée ici correspond majoritairement à une demi-monocouche de passivation, avec éventuellement des domaines de GaSe plus épais et plus contraints crus par SDD sur le substrat de Si.
Si l'on revient sur notre sujet précédent : le facettage des billes à la surface de nos couches 2D est un problème. En effet, réaliser une reprise d'épitaxie sur ce type de couches est rédhibitoire. Il nous faut donc trouver des conditions de maturation où l'intégralité des billes disparaissent. Cette problématique est a priori non triviale. En effet, les travaux qui nous ont servis d'inspiration [11] présente le même problème à la fin de la croissance, c'est-à-dire la présence de nombreux petits objets en surface, dont l'origine semble être similaire à la nôtre.

Nous sous sommes donc demandés si une croissance à basse température n'était finalement pas la meilleure solution, malgré la vitesse de croissance très faible. C'est l'objet de la Fig. 3.15 ci-dessous, qui présente les images MEB pour des échantillons à 500°C et une durée de dépôt de billes de 5 s.

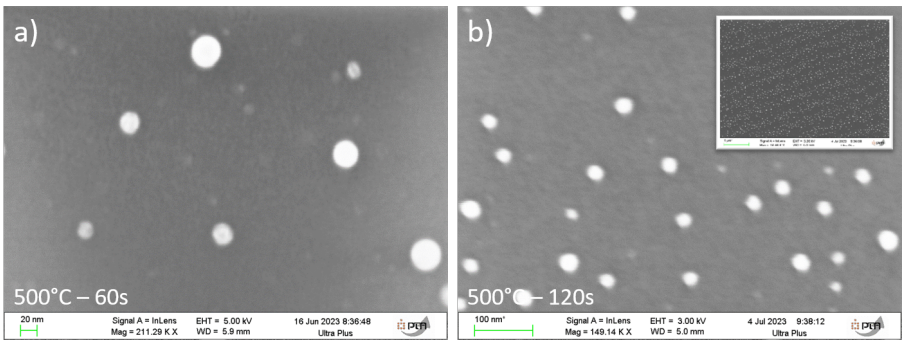


Figure 3.15: Images SEM des échantillons obtenus en fonction de la durée de recuit sous flux sélénium à 500 °C pour un faible temps de croissance. Les échelles ne sont pas les mêmes. a) Temps de croissance de 60 s ; b) Temps de croissance de 120 s.

Étant donné les temps de croissance utilisés (60 s et 120 s), notre objectif n'est pas ici de faire croître une couche semblable à celle obtenue pour un recuit plus long (1800 s ou 3600 s présentés en Fig. 3.9), mais plutôt d'observer comment la couche épitaxiée à 500 °C (Fig. 3.7) se comporte au début de sa croissance. La différence réside dans le temps de nucléation, 5 s ici contre 9 s. La différence porte donc sur la taille des billes. On espère que des billes de taille inférieures soient plus instables et donc plus faciles à éliminer en fin de croissance. Nous n'observons pas de différence notable entre 60 s de croissance (Fig. 3.15.a) et 120 s (Fig. 3.15.b). Cela indique soit que la réaction est beaucoup plus lente qu'à 555 °C, soit qu'un état stable est atteint après 60 s et qu'une prolongation du recuit n'est pas opportune. On remarque un aspect « tacheté » en surface de la plaque compatible avec ce qui a été observé auparavant. Il s'agit soit d'une demi-monocouche de passivation en cours de croissance, soit d'une première monocouche en pleine croissance latérale via un mode proche du LBL. Nous n'avons pas observé d'objets pouvant nous faire penser à l'apparition d'un mode de croissance de type SDD. Soit ce mode nécessite une nucléation à plus haute température soit le temps de croissance est trop court pour qu'il ait eu le temps d'apparaître. La littérature nous indique

le phénomène inverse dans le cas du GaSe [36] pour crû par MBE. La différence s'explique peut-être par une différence de dynamique entre une croissance sous ultravide et une croissance sous pression d'H_2 de 20 Torr. Dans tous les cas, cela confirme que la température joue un rôle important. On remarque, de plus, sur les deux échantillons une « sous-population » de billes de faible dimension (5-10 nm) que l'on suppose être en cours d'étalement comme observées en Fig. 3.12 et Fig. 3.13. On suppose que la croissance des domaines 2D est initiée à partir de ce type d'objets.

En conclusion, nous avons réalisé des essais de croissance en utilisant des billes métalliques liquide dans l'étape de nucléation. Nous avons réussi à obtenir la croissance de couches minces de GaSe à partir de celles-ci. Le mécanisme exact de la croissance n'est pour l'instant pas élucidé. Pour continuer nos travaux, on peut se poser quelques questions : Que se passerait-il si, après le recuit sélénium à 555 °C (Fig. 3.12), on venait à ajouter une étape avec flux de gallium + flux de sélénium. Observerait-on une croissance latérale de domaines à partir des objets présents à la surface ? C'est l'objet de la sous-partie « recuit sélénium pulsé ».

Il nous reste également une dernière question : comment s'assurer que nos croissances correspondent bien à du GaSe ? Nous avons réalisé de nombreuses mesures en Raman et en PL. Malheureusement, nous n'avons jamais réussi à mesurer un signal issu du GaSe. Les mesures XRD ont donné quelques résultats, mais leur interprétation reste difficile.

3.4.3 Étape de croissance latérale

Croissance latérale directe à haute température

Nous nous sommes également intéressés à la possibilité d'utiliser notre méthode de nucléation par billes avec le mode de croissance latérale en flux continu développé précédemment au laboratoire [13]. On sait en effet que ces conditions de croissances, à plus haute température, inhibe la nucléation sur le silicium. La croissance a, a priori, lieu sur une première couche de passivation de GaSe, semblable à celle que nous avons pu observer dans les sous-parties précédentes Afin d'éviter une rampe de température trop importante, nous avons réalisé nos essais à partir d'une recette : bille de gallium + recuits de sélénium à 555 °C et 80 torr dont l'aspect final est présenté en (Fig. 3.16.b). La Fig. 3.16.a ci-dessous présente l'évolution du flux au cours de la recette (étape de nucléation, recuit sélénium et croissance latérale).

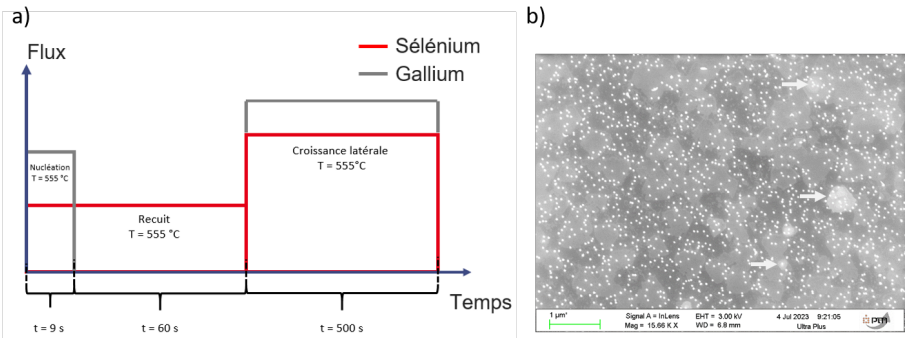


Figure 3.16: a) Evolution des Flux au cours de la recette utilisée ; b) Image SEM de l'état de surface avant l'étape de croissance latérale à 630°C. On peut observer trois domaines (en gris le plus clair, qui correspond aux zones les plus épaisses) ayant commencé à pousser via le mode SDD (flèches blanches).

L'étape de croissance latérale (d'une durée de 500 s) est effectuée directement après la phase de maturation, sans remise à l'air ou arrêt dans la recette. Les résultats sont présentés Fig. 3.17 ci-dessous.

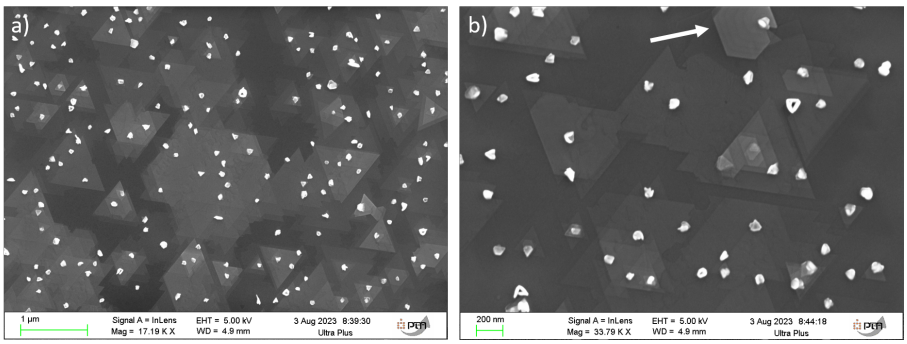


Figure 3.17: Images SEM de l'échantillon après une croissance latérale de 500 s. a) Vue « large » de la couche épitaxiée ; b) Vue rapprochée de la surface. On peut observer une zone ayant poussé par SDD (flèche blanche). On note des dislocations en surface des domaines.

Nous pouvons observer sur la Fig. 3.17.a que l'échantillon présente des domaines de dimensions relativement grandes (200-500 nm). On remarque que les domaines poussent en phase ou en antiphase (triangles pointant des directions opposées) de façon indifférenciée (la répartition des domaines est similaire à celle déjà obtenue précédemment). De nombreux petits objets, de formes variées, sont également observés à la surface. Nous supposons que ceux-ci proviennent des billes servant à la nucléation et à la maturation. Ils présentent de nombreuses facettes (Fig. 3.17.b) ce qui laisse penser à une cristallisation de leur surface lors de l'étape de croissance latérale. Nous observons également que leur densité semble diminuée notablement par rapport aux échantillons observés sans étape de croissance latérale. Peut-être en raison de phénomènes de diffusion-coalescence des billes métalliques, l'évaporation du gallium dans ces conditions étant peu probable.

Pour étudier plus en détail la couche de GaSe, nous avons réalisé des mesures en spectroscopie Raman et en PL. Nous n'avons malheureusement pas obtenu de signal significatif avec ces deux techniques. Pour la PL, nous pouvons expliquer ces résultats par une épaisseur de GaSe trop faible (présence d'un gap indirect) ou par la présence de la structure GaSe/Si qui pourrait piéger les porteurs. Pour le Raman, nous pouvons faire l'hypothèse d'un phénomène d'extinction des modes de vibrations, peut-être dû à la présence du substrat de Si (aucun signal n'est détecté quelle que soit la puissance laser utilisée). Nous avons ensuite réalisé avec Alain Marty de l'IRIG des mesures XRD.
Des mesures « dans le plan » ont tout d'abord été réalisées afin d'obtenir des informations sur la qualité cristalline du GaSe et sur son orientation relative par rapport au substrat silicium. Des mesures « hors plan » ont ensuite été réalisées afin d'obtenir une quantification de l'épaisseur de la couche.
Si l'on s'intéresse tout d'abord au profil de diffraction radial (2θ) en Fig. 3.18.a, nous pouvons d'ores et déjà obtenir de nombreuses informations. On notera cette fois-ci que, contrairement à notre échantillon précédant (Fig. 3.14), les pics du silicium et du GaSe, bien que proches, sont dissociés. On suppose que cela est due au signal du GaSe plus important, liée à une couche plus épaisse. De même, on observe un épaulement à gauche du pic GaSe(020), qui pourrait correspondre à une possible troncature du Si, observée auparavant mais désormais mais qui est masqué par le GaSe. On extrait un paramètre de maille des pics du GaSe de a = 3.776 A. Celui-ci est plus grand qu'attendu, le paramètre de maille étant normalement de a = 3.75

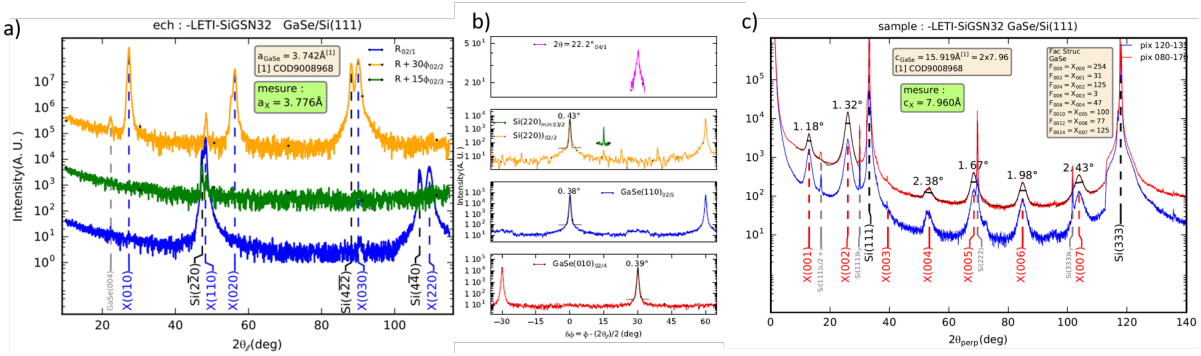


Figure 3.18: Résultats XRD de l'échatillon avec étape de croissance latérale de 500 s. a) Profil de diffraction 2θ (radial) ; b) Scan azimutal ; c) Scan spéculaire. Le GaSe est indéxé comme « X » sur les spectre (a) et (c).

A, et pourrait résulter d'un effet de contrainte épitaxiale en tension (le paramètre de maille mesurée étant supérieur à la valeur de référence). La relation d'épitaxie qui résulte de ces spectres est GaSe110//Si220. Sur le scan azimutal (Fig. 3.18.b), les pics du GaSe sont très fins ($< 0.40°$). Cette largeur de pic est de l'ordre de la résolution instrumentale et signifie une épitaxie de très bonne qualité du GaSe sur le Si. Le spectre spéculaire (Fig. 3.18.c) nous permet quant à lui de déterminer l'épaisseur de la couche. On observe ainsi des pics espacés périodiquement, correspondant à une épaisseur de couche de 7.96 A. On note une absence de franges autours des pics, symptôme d'une rugosité significative de l'échantillon (et observée en MEB - Fig. 3.17). L'analyse du spectre spéculaire nous donne une épaisseur de l'ordre d'au moins 8 couche simples de GaSe de 0.78 nm d'épaisseur (soit au moins 6.2 nm).

Au vu de ces résultats, et dans le but de contrôler l'existence d'une contrainte interne dans la couche, nous avons réalisé un nouvel échantillon. Nous avons triplé le temps de croissance (soit 1500 s de croissance latérale) pour cet échantillon. Si la couche est fortement contrainte lors de la croissance, typiquement à cause de liaisons entre le substrat et celle-ci, on devrait finir par observer, si le temps de croissance est suffisamment long, une relaxation de la couche, par exemple sous la forme d'une rupture ou de dislocation.

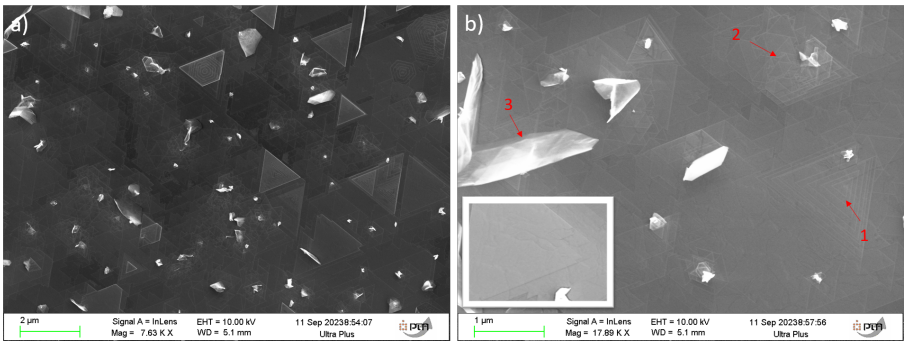


Figure 3.19: Images SEM de la couche GaSe obtenue après 1500s de croissance. a) Vue générale de la couche ; b) Détail sur les défauts visibles à la surface de la couche : 1 – Croissance hélicoïdale suivant une dislocation vis, 2 – Zone de croissance désordonnées 3 – Zone de délamination de la couche, Insert blanc : Dislocation en surface de domaine

Le résultat de cet essai est présenté en Fig. 3.19. Nous pouvons observer sur la vue à faible grossissement (Fig. 3.19.a) que l'aspect de cette plaque est bien différent de celui présenté en

Fig. 3.17 (plaque à 500 s). On constate en effet la présence de nombreux objets 3D en surface, en plus des billes déjà observées auparavant. Certains de ces objets sont peu visibles en MEB (étant donné leur faible épaisseur, ils sont quasiment transparents au faisceau électronique). Néanmoins, si l'on observe plus en détail la plaque (Fig. 3.19.b), nous pouvons tenter d'identifier les différents types de défauts observés. On reconnaîtra ainsi en « 1 » une croissance hélicoïdale, a priori guidée par une nucléation en bords de marche et un mode SDD. On observe en « 2 » une zone de croissance « désordonnée ». On observe en « 3 » des objets ressemblant à des « feuillets », décollé du substrat. On observe aussi à plusieurs endroits de la surface des domaines présentant des dislocations (insert fig.19. b), que l'on peut lier à une relaxation plastique de la couche.

Une question d'intérêt pour nous est de savoir si la rupture de la couche a lieu pendant la croissance (en raison des contraintes liées aux différences de paramètres de mailles entre le GaSe et le Si) ou après la croissance, pendant le refroidissement (à cause d'un coefficient de dilatation thermique différent). Nos défauts de type « 2 » sont symptomatique d'une croissance très désordonnée. Ce type de croissance a été observé précédemment pour avoir lieu quasi systématiquement dans des zones endommagées sur les couches épitaxiée. Ce qui signifie pour nous que la rupture à lieu pendant la croissance (vu que l'on observe une recroissance dans les zones qui ont craqués et que l'intégralité de l'épitaxie est réalisée en une étape).

Nous pensons donc que la rupture de la couche pendant l'étape de croissance est liée aux contraintes de tension accumulé pendants la croissance, par « couture » des petits domaines de GaSe entre eux. On suppose que les dislocations vis, qui ont un effet d'ancrage local entre le GaSe et le Si, empêche une relaxation de la couche et encourage le phénomène de rupture.

Malgré ces quelques défauts lorsque l'épaisseur de la couche est augmentée, le mode de nucléation utilisé nous a permis d'obtenir une couche de GaSe fine et de belle qualité cristalline, comme l'attestent les résultats XRD. Cependant, pour éviter les problèmes de contraintes (et donc de rupture de la couche), il est nécessaire d'identifier une méthode de croissance permettant d'éviter l'apparition de ces nucléations SDD en bords de marche afin de permettre la croissance d'une couche GaSe avec un minimum de contrainte.

Recuit sélénium pulsé

Face aux difficultés causées par la croissance latérale « directe » et aux limitations d'un simple recuit sélénium (arrêt de l'extension latérale des domaines suite à « l'empoisonnement » des billes de gallium), il a fallu identifier une nouvelle solution. Nous nous sommes alors posées la question de procéder à une alternance : flux de gallium $\rightarrow$ recuit sélénium $\rightarrow$ flux de gallium.

De façon concomitante à nos réflexions et nos premiers essais sur ces alternances flux de Ga + recuit Se, nous avons pris connaissance de travaux utilisant justement cette méthode (on citera en particulier Song et al. [12] pour l'InSe). Cela nous a conforté dans notre choix de développer la méthode pulsée. Nous allons présenter ici nos premiers essais.

L'obtention de couches GaSe 2D fonctionne bien via la méthode du recuit sélénium. Cependant, ce mode de croissance ne peut pas être exploité indéfiniment. En effet, il arrive un moment où le sélénium atteint une concentration suffisante à la surface de la bille de gallium pour provoquer une cristallisation en surface de celle-ci, ce qui a pour effet de stopper la croissance. Une augmentation de la température de croissance a quant à elle pour effet d'augmenter la nucléation en bords de marche et donc les croissances de type SDD qui sont rédhibitoires. De plus le phénomène de cristallisation des billes est toujours présent. Nous avons donc décidé d'essayer

d'enchaîner le recuit sélénium avec une étape gallium + sélénium. Ce qui, accessoirement, nous place dans des conditions proches de celles de notre article de référence [11].

Nous avons donc procédé à plusieurs essais de croissance. Tous nos essais ont été réalisés à une pression de 80 torr, avec un flux de TMGa de 42 sccm et un flux de DiPSe de 62 sccm pour toutes les étapes. Notre premier essai a consisté en une étape de nucléation de 6 s, suivie d'un recuit sélénium de 500 s (à 500 °C). On a ensuite rouvert le flux de gallium pendant 60 s supplémentaires. Le résultat de cet essai est présenté en Fig. 3.20.a (ci-dessous). On peut constater que les billes présentent des formes assez irrégulières. Cela est symptomatique d'une cristallisation de leurs surfaces, qui survient typiquement suite à leur empoisonnement au sélénium.

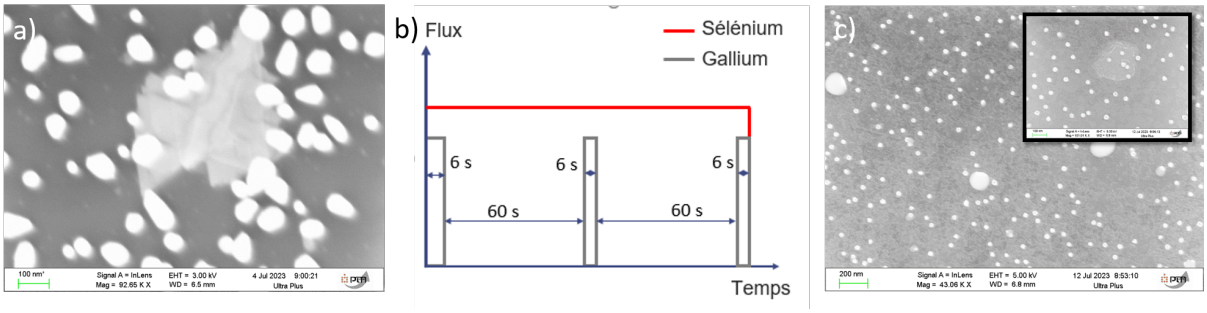


Figure 3.20: Images SEM des premiers résultats sur le mode de croissance pulsée. a) Premier essai de croissance pulsée. On observe une cristallisation importante des billes à leur surface. On remarque au centre de l'image la croissance de ce qui semble être un nano-ruban ; b) Illustration des flux pour la croissance pulsée de l'échantillon présenté en (c) ; c) Deuxième essai de croissance pulsée. Les billes présentent une double distribution en taille. On remarque le dépôt relativement homogène en surface. L'insert est un grandissement entre les plus grosses billes.

Pour l'essai suivant, nous avons augmenté la température de croissance à 555 °C, en raison des bons résultats obtenus précédemment. Nous avons également souhaité tester si une méthode pulsée permettait d'éviter l'apparition des nucléations en hélice aux bords de marche. Pour compenser cette température plus haute, nous avons réduit l'étape de recuit sélénium à 60 s, tout en conservant l'étape de nucléation (gallium + sélénium à 6 s). Nous avons également doublé cette partie de la recette, ce qui nous donne la séquence suivante : nucléation (Ga + Se) pendant 6 s→ recuit sélénium (Se) pendant 60 s → croissance (Ga + Se) pendant 6 s → recuit sélénium (Se) pendant 60 s → croissance (Ga + Se) pendant 6 s. Une représentation schématique est présentée en Fig. 3.20.b). L'idée de ce doublement est d'avoir un temps de croissance suffisamment long pour permettre la croissance latérale couche par couche évitant l'empoissonnement des billes initiales en ajoutant du gallium. L'aspect de cette surface est visible en Fig. 3.20.c (ci-dessus). On observe tout d'abord deux populations de billes en surface. Ce n'est pas quelque chose que nous avions observé auparavant sur nos échantillons à 555 °C. On peut supposer que les petites billes sont liées aux étapes pulsées. Celles-ci sont a priori en train de se transformer en domaines (nous observons à plusieurs endroits une transition bille → « flaque »). On peut également observer, en fond de plaque, la croissance d'une couche, qui n'est pas encore continue (insert Fig. 3.20.c). On suppose que celle-ci correspond soit à une couche de passivation de GaSe (un demi monocouche de GaSe) sur le silicium, soit à la croissance encore incomplète d'une première monocouche de GaSe. Notre avis penche plutôt

pour la deuxième option. En effet, nous n'avons pas été en mesure d'observer les marches du Si, que nous pouvions facilement observer dans le cas de la ½ ML de passivation encore incomplète en terme de recouvrement de la surface. Malgré la température plus élevée, nous n'avons pas observé de croissance suivant un mode SDD. On suppose que le mode pulsé y est pour quelque chose.

3.5 Conclusion de la méthode du recuit sélénium

En conclusion, la méthode du recuit des billes de gallium sous un flux de sélénium semble permettre l'obtention de couches fines de GaSe, d'épaisseur inférieures à la dizaine de nm et d'assez bonne qualité (résultats XRD). On notera cependant un point négatif à cette méthode : la rupture de la couche pour un temps de croissance compris entre 500 s et 1500 s. Cela est symptomatique de la présence d'une contrainte interne (observée en XRD). Celle-ci est probablement liée à la coalescence des ilots 2D, les légers désalignement/défaut des domaines individuelles finissant par s'accumuler et finisse par causer une rupture de la couche. On peut observer sur la Fig. 3.17.b des dislocations en surface, possible preuve d'un mécanisme de relaxation de cette contrainte. C'est en accords avec la contrainte en traction observé en XRD (étant donné que notre maille est plus grande que la valeur de référence). Cette problématique est possiblement renforcée par la présence localisée de croissance de type hélicoïdal, dont les dislocations vis résultantes pourrait servir d'encrage à la couche, amplifiant le mécanisme initial.

Il s'agit là d'un problème important et rédhibitoire. Le recuit pulsé semble être prometteur, dans la mesure où l'on observe une nucléation/croissance ne suivant pas un mode SDD (même si les nombreuses billes en surface restent pour l'instant problématiques) et peu de dislocations en surface. Si l'on ajoute les récents résultats obtenus par une autre équipe [12], la croissance pulsée à basse température semble être une voie prometteuse. La sous-partie suivante détaillera les résultats de notre étude.

3.6 Croissance MOCVD pulsée

3.7 Croissance pulsée

Il est désormais temps de commencer l'étude sur la croissance MOCVD pulsée. Il s'agit d'une « nouvelle » méthode pour faire croître des matériaux 2D. Dans le cas de l'InSe, notre article de « référence » est celui publié par Song et al « Wafer-scale growth of two-dimensional, phase-pure InSe » en 2023 [12]. Nous avons pris connaissance de cette publication au moment où nous commencions à réaliser des essais de croissance pseudo-pulsée (typiquement le cycle Ga+Se → Se → Ga+Se) vu dans la sous-partie précédente. Nous allons tout d'abord revisiter nos objectifs, suivis des premiers résultats obtenus sur GaSe. Nous analyserons ensuite la croissance plus en détail, afin d'identifier le mode de croissance. Nous terminerons notre étude par les premiers essais de réalisation d'hétérostructures réalisés en mode pulsé.

3.7.1 Croissance des couches d'InSe et de GaSe – introduction

L'étude du mode de croissance par maturation sous flux de sélénium a montré la possibilité d'obtenir une nucléation au moins partiellement van der Waals (vdW), caractérisée notamment par l'absence de défauts de type dislocations hélicoïdales à la surface des couches épitaxiées. Notre objectif est donc d'obtenir, via un mode pulsé, une couche 2D d'épaisseur homogène, avec une absence de liaison chimique forte avec le substrat — autrement dit, une croissance de type quasi-vdW (substrat Si). On cherchera à partir de là à mieux comprendre les mécanismes de croissance et à optimiser nos recettes. Plusieurs éléments doivent être contrôlés :

- La passivation du substrat : nous cherchons à obtenir une passivation efficace par le sélénium avec en particulier la formation d'une demi-monocouche de GaSe ou d'InSe, qui assure la formation d'une surface chimiquement inerte et favorable à une croissance 2D de type quasi-vdW.
- Une nucléation évitant la formation de liaisons fortes avec le substrat : d'après nos essais précédents, une nucléation à basse température, initiée via des billes de Ga ou d'In, semble efficace pour limiter les interactions chimiques indésirables avec le substrat.
- Des couches homogènes en épaisseur : le contrôle de l'épaisseur repose sur la limitation de nouvelles nucléations à la surface des domaines 2D déjà formés. Grâce au mode pulsé et à la meilleure mobilité/diffusion des atomes en surface des domaines 2D on espère favoriser un mécanisme de croissance latérale, plutôt que la formation de nouveaux noyaux (nuclei).

Les travaux présentés dans cette partie s'appuient à la fois sur les résultats décrits dans la partie I de ce chapitre et sur ceux obtenus lors de l'étude du recuit sous flux de sélénium.

3.7.2 Résultats sur GaSe

Nous sommes partis d'une recette pulsée de base, utilisant un rapport 1:1 entre les pulses Ga et Se, et un rapport VI/III (calculé comme étant la somme des flux VI / somme des flux III sur la totalité d'un cycle). Nos résultats précédents et notre compréhension de la littérature ont bien établi que la croissance de nos 2D nécessite un environnement riche en sélénium. Plusieurs questions se posent : l'étape de nucléation est-elle nécessaire dans des conditions de croissance

pulsées ? Faut-il obligatoirement former des billes de gallium avant de démarrer la croissance pulsée proprement dite ? Pour répondre à ces interrogations, nous avons préparé deux types de recettes, illustrées en Fig. 3.21 (ci-dessous) :

- Le premier type (Fig. 3.21.a) repose sur une croissance pulsée (pulse sélénium) directe (avec un flux III constant), similaire à celle utilisée pour InSe d'après [12].
- Le second type (Fig. 3.21.b) intègre une étape de nucléation préalable, reprise des recettes développées dans l'étude précédente sur les recuits au sélénium.

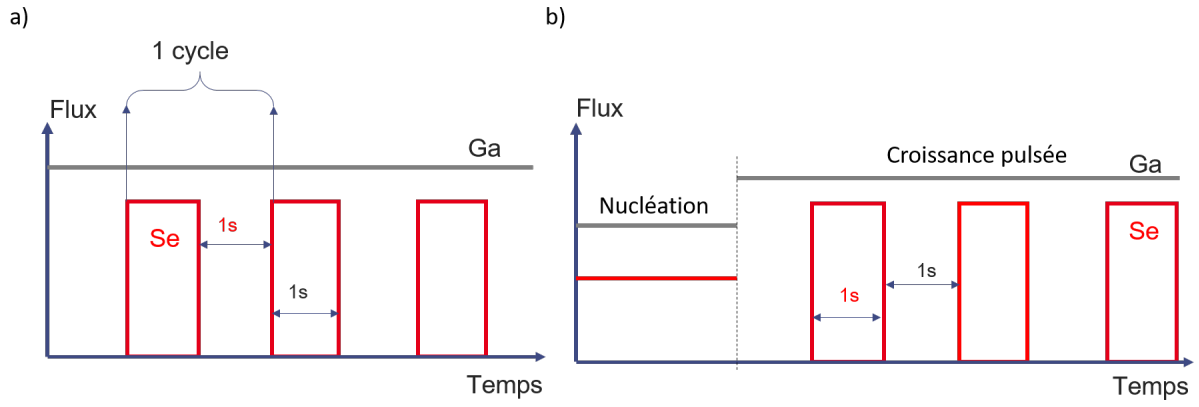


Figure 3.21: Représentation graphique des deux types de recettes utilisés pour la croissance pulsée du GaSe. (a) Recette pulsée sans étape de nucléation. (b) Recette pulsée avec étape de nucléation.

Les premiers résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3.22 ci-dessous. Afin de faciliter la comparaison entre les deux expériences, l'étape de croissance pulsée a été strictement identique dans les deux cas. Nous avons ainsi réalisé une succession de 300 cycles pulsés à 500 °C sous une pression de 20 Torr. La croissance consiste donc en : 150 pulses de 1 seconde de gallium seul (62 sccm), alternés avec 150 pulses de 1 seconde de gallium + sélénium (62 sccm chacun). Dans le cas de la Fig. 3.22.a, une étape de nucléation (à 500 °C, 80 Torr, pendant 9 secondes, avec un flux combiné de gallium et sélénium (62 sccm chacun) a été effectuée juste avant la croissance. Les paramètres sont résumés dans le tableau ci-dessous.

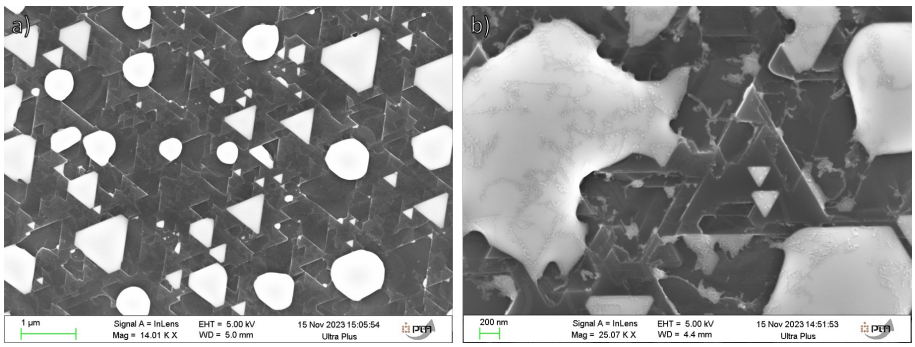


Figure 3.22: Images MEB d'un essai de croissance pulsée de GaSe (300 pulses, III/VI = 0.5, t = 500°C, 20 torr) avec (a) une étape de nucléation (9 s, 500°C, 62 sccm Ga et 62 sccm Se) et (b) sans étape de nucléation. Les larges zones avec un contraste clair sont du gallium métallique ou faiblement allié en sélénium. On notera sur (b) la cristallisation en surface des zones claires.

Table 3.1: Paramètres de nucléation et de croissance pour les recettes Fig. 22.a et Fig. 22.b

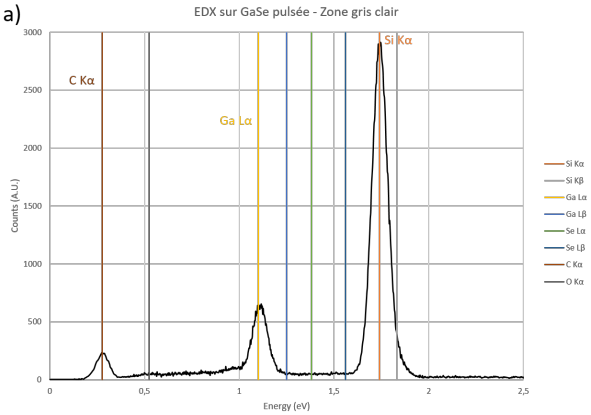
Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Durée d'étape
Fig22.a	Nucléation	500	62	62	–	1	9 s
	Croissance	500	62	62	1 s (Ga) / 1 s (Ga + Se)	0.5	300 cycles
Fig22.b	Nucléation	500	–	–	–	–	–
	Croissance	500	62	62	1 s (Ga) / 1 s (Ga + Se)	0.5	300 cycles

La couche obtenue sans étape de nucléation préalable (Fig. 3.22.b) présente une morphologie assez similaire à celle obtenue avec une étape de nucléation (Fig. 3.22.a), avec des domaines 2D de taille comparables voire légèrement supérieurs (500 à 1000 nm). Ces domaines présentent eux aussi une orientation préférentielle. Dans les deux cas, il est important de souligner que nous n'avons pas observé de structures 3D, qui sont typiquement liées à des croissances via les dislocations hélicoïdales. Cela semble confirmer que la faible température de nucléation utilisée dans nos procédés joue un rôle significatif dans la suppression de ces défauts. Enfin, pour les deux échantillons, on observe la présence de larges zones recouvrant les domaines 2D, visibles en gris clair en MEB. Nous supposons qu'il s'agit principalement de gallium excédentaire. Deux éléments viennent appuyer cette hypothèse :

- Une analyse EDX permettant d'évaluer localement la composition chimique,
- Lors de la manipulation des échantillons on observe que les zones en contact avec les pinces présentent un étalement de ces régions grises. Cela indiquerait un passage à l'état liquide du gallium, déclenché par la friction mécanique. Ce phénomène a été observé à de très nombreuses reprises lors de nos séances de microscopie électronique à balayage (MEB).

La Fig. 3.23ci-dessous présente les résultats de l'analyse EDX.

a)



b)

Element	series	[norm. at.%]
gallium	L-series	3,11316336
silicium	K-series	49,2138404
oxygène	K-series	1,43706588
sélénium	L-series	0,00024328
carbone	K-series	46,2356871
	Sum:	100

Figure 3.23: Mesures EDX réalisées sur les zones gris clair de l'échantillon de la Fig. 22b. Etant donnés la faible énergie du faisceau (5kV), seuls les pics sous les 2.5eV sont visibles. (a) Spectre EDX avec indexation des principaux pics. Le pic lié au gallium est bien visible ; (b) Quantification obtenue via le script « par défaut » de l'équipement. La grande quantité de carbone est a priori du carbone physisorbé à la surface.

La Fig. 3.23 présente un spectre EDX typique acquis sur les zones gris clair observées précédemment sur la Fig. 3.22.b. La Fig. 3.23.a, montre le spectre avec une indexation des principaux pics correspondant aux éléments supposés présents à la surface de l'échantillon. On remarque tout d'abord un pic très marqué correspondant au silicium (Si Kα). Ce signal intense suggère que les électrons utilisés pour l'analyse atteignent facilement le substrat, ce qui indique que l'épaisseur de la couche déposée est relativement faible. Un pic intense correspondant au carbone est également observé. Comme le montre la quantification (Fig. 3.23.b), la concentration en carbone est très élevée. Ce carbone est probablement dû à de la contamination atmosphérique, car une telle concentration n'est généralement pas directement liée à la MOCVD, même si ce procédé peut en effet induire la présence de carbone résiduel. La quantité d'oxygène détectée est faible, et pourrait simplement être attribuée à une légère oxydation de la surface lors de l'exposition à l'air. Ce qui est réellement intéressant dans cette analyse, ce sont les signaux du gallium et du sélénium. Le constat est ici sans ambiguïté : Le pic du gallium (Ga Lα) est bien visible sur le spectre, tandis qu'aucun pic significatif de sélénium n'est détecté. La quantification élémentaire sur la Fig. 3.23.b confirme cette observation, avec une quantité de sélénium non mesurable (par la technique) dans les zones sondées. On peut donc conclure que les zones gris clair correspondent à des accumulations de gallium en excès. Ces résultats indiquent clairement que le gallium est présent en quantité excédentaire à la surface, ce qui est cohérent avec nos observations MEB (étalement sous pression mécanique). Cette accumulation de gallium au cours de la croissance confirme qu'il est nécessaire d'augmenter le flux de sélénium dans nos recettes, afin de mieux équilibrer le rapport VI/III.

Nous avons donc réalisé deux nouvelles séries d'échantillons, une première série sans étape de nucléation (Fig. 3.24 ci-dessous) et une seconde série avec une étape de nucléation (Fig. 3.25).

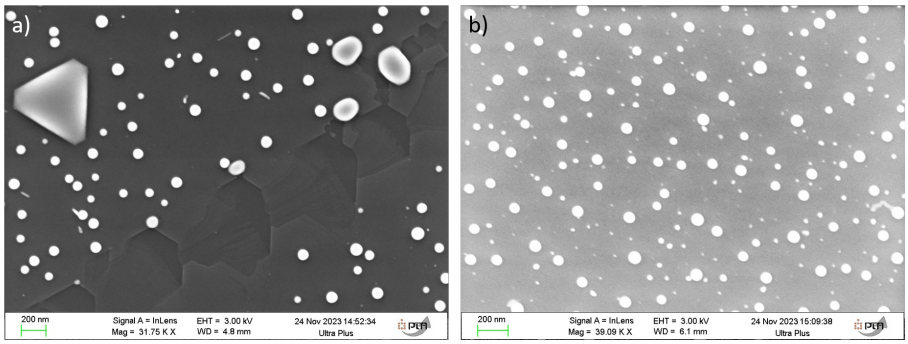


Figure 3.24: Images MEB de deux nouveaux échantillons issus d'une croissance GaSe pulsée sans étape de nucléation préalable. Tous les paramètres non indiqués sont similaires à ceux utilisés pour les échantillons précédents sans nucléation. (a) Couche obtenue avec une flux sélénium à 135 sccm et un flux gallium à 20 sccm (ratio VI/III = 3.38). (b) Couche obtenue pour 50 cycles avec un flux gallium à 42 sccm et un flux sélénium à 135 sccm (ratio VI/III = 2.41). L'étape Se + Ga y fait désormais 3 s.

Table 3.2: Paramètres de nucléation et de croissance pour les recettes Fig. 24.a et Fig. 24.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Durée d'étape
Fig24.a	Nucléation	500	–	–	–	–	–
	Croissance	500	20	135	1 s (Ga) / 1 s (Ga + Se)	3,38	300 cycles
Fig24.b	Nucléation	500	–	–	–	–	–
	Croissance	500	42	135	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)	2,41	50 cycles

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux résultats obtenus pour les recettes sans étape de nucléation préalable (présentés en Fig. 3.24). La Fig. 3.24 présente la couche obtenue avec un ratio VI/III de 3,38. On observe une amélioration notable de l'homogénéité de la couche, ainsi qu'une diminution significative des zones constituées majoritairement de gallium. À la surface, aucune structure hélicoïdale caractéristique d'un mode de croissance de type SDD n'a été détectée. En revanche, on distingue clairement des zones de moindres épaisseurs, comme celles visibles au centre de l'image (en diagonale). Nous supposons que ces zones résultent du déplacement de « flaques » de gallium à la surface. En effet, aux températures de croissance, le gallium est à l'état liquide, et il est probable que celui-ci dissolve partiellement le GaSe pendant son déplacement sur la surface. Ce déplacement pourrait expliquer la présence de tranchées peu profondes ainsi que le facettage de certains objets à la surface, typiquement localisés à l'extrémité de ces tranchées (trois exemples sont visibles en haut à droite de la figure). Parallèlement, nous avons étudié l'effet d'un changement du temps de cycle, en passant de (1 s Ga + 1 s Ga+Se) à (1 s Ga + 3 s Ga+Se). La Fig. 3.24.b présente la couche obtenue pour 50 cycles avec cette nouvelle recette. La surface montre que la coalescence n'est pas encore complète mais que l'épaisseur semble relativement homogène. On n'observe pas de « flaques » de gallium, mais uniquement des billes, dont la composition est similaire à celle des « flaques » observées précédemment (cf. analyse EDX de la Fig. 3.23). Nous observons deux populations de billes : une population d'environ 100 nm de diamètre, et une population de moins de 50 nm. Là encore, aucune structure hélicoïdale n'est détectée, ce qui suggère que le mode de croissance pulsé à basse température inhibe ce mécanisme de croissance. Bien qu'il serait intéressant d'étudier l'évolution de cette morphologie pour des temps de croissance plus longs,

nous avons, à ce stade de concentrer nos efforts exclusivement sur les recettes de croissance pulsée du GaSe intégrant une étape de nucléation préalable.

On a donc réalisé une nouvelle série d'échantillons. Celle-ci est présentée sur la Fig. 3.25 (ci-dessous). Nous avons désormais choisi un flux sélénium de 62 sccm. On propose d'étudier la différence entre un temps de pulse sélénium de 2s (Fig. 3.25.a) et de 3s (Fig. 3.25.b).

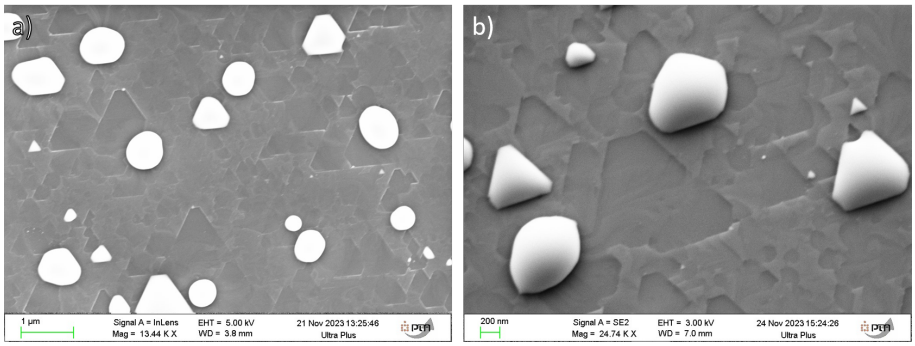


Figure 3.25: Images MEB de deux nouveaux échantillons issus d'une croissance GaSe pulsée avec étape de nucléation préalable (inchangée). On utilise désormais un flux sélénium de 62 sccm et un flux gallium de 42 sccm. On se propose ici d'étudier l'impact d'un passage (a) d'un cycle de 1s gallium + 2s (gallium + sélénium) (b) à un cycle de 1s gallium + 3s (gallium + sélénium). Attention aux grossissements différents entre les deux images.

Table 3.3: Paramètres des étapes Ga et Ga+Se pour les recettes Fig. 25.a et Fig. 25.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig25.a	Étape Ga	500	42	–	–	0,98	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	62	1 s (Ga) / 2 s (Ga + Se)		
Fig25.b	Étape Ga	500	42	–	–	1,11	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	62	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)		

Bien que les deux recettes ne soient pas directement comparables en raison de flux de sélénium différents, il est néanmoins possible de tirer certaines conclusions qualitatives. Les deux échantillons présentent une morphologie très similaire (nous n'avons malheureusement pas d'images aux même grossissements pour l'illustrer). Dans les deux cas, on observe une couche relativement homogène, parsemée de « flaques » de gallium visibles à la surface. Des domaines en creux, aux contours triangulaires tronqués, sont également visibles sur les deux échantillons. Cette troncature des pointes est plus marquée sur l'échantillon de la Fig. 3.25.b. Ce type de morphologie a déjà été observé dans la littérature [23], bien que les mécanismes exacts à l'origine de cette troncature restent à préciser dans notre cas. Quoi qu'il en soit, la présence persistante de grandes « flaques » de gallium sur les deux échantillons, malgré une recette pulsée, suggère que le flux de sélénium reste insuffisant. Une augmentation du flux de sélénium dans les prochaines recettes pourrait permettre de réduire l'excès de gallium, et ainsi d'améliorer la qualité de la surface des couches obtenues.

Nous avons donc poursuivi notre stratégie d'augmentation du flux de sélénium en testant cette augmentation dès l'étape de nucléation. Pour cela, nous avons augmenté le flux de Se de 62 sccm à 120 sccm. À partir de cette nouvelle condition, nous avons réalisé deux recettes. L'objectif était d'évaluer s'il est nécessaire de maintenir un flux minimal de gallium pendant

la nucléation, sachant que notre système impose une limite basse à 30 sccm. Par précaution, nous avons donc fixé ce flux à 35 sccm afin de conserver une marge d'ajustement. Les couches obtenues sont présentées en Fig. 3.26 ci-dessous.

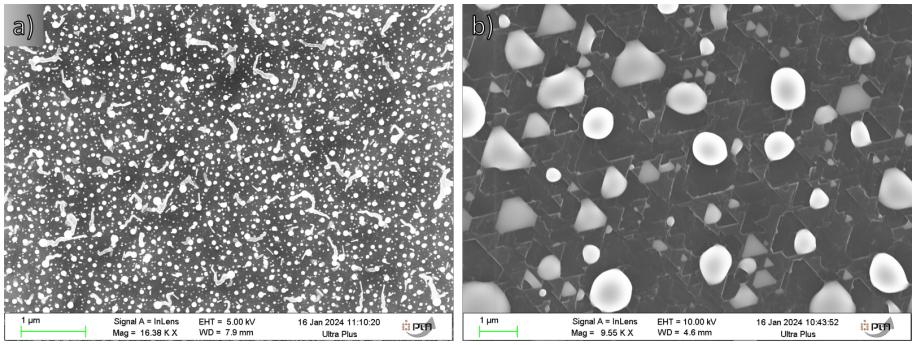


Figure 3.26: Images MEB de deux nouveaux échantillons issus d'une croissance GaSe pulsée avec étape de nucléation préalable (flux de sélénium à 120 sccm).On cherche ici à observer l'effet d'une diminution du flux gallium sur la croissance. (a) Couche obtenue pour un flux Ga de 35 sccm (ratio VI/III de 2.57). (b) Couche obtenue pour un flux de 42 sccm (ratio VI/III de 2.14).

Table 3.4: Paramètres des étapes Ga et Ga+Se pour les recettes Fig. 26.a et Fig. 26.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig26.a	Étape Ga	500	35	–	–	2,57	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	35	120	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)		
Fig26.b	Étape Ga	500	42	–	–	2,14	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	120	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)		

On observe des différences significatives entre une croissance avec un ratio VI/III = 2.57 (Fig. 3.26.a) et un ratio VI/III = 2.14 (Fig. 3.26.b). La couche obtenue pour un ratio de 2.14 présente une morphologie très proche de celle observée pour un ratio VI/III proche de 1 (cf - Fig. 3.25). L'augmentation du ratio VI/III à 2.57 (Fig. 3.26.a) transforme notablement l'apparence de la couche, celle-ci apparait constellée de nano-objets en surface. Parmi ceux-ci, on identifie notamment des nano-rubans de GaSe. Contrairement à ceux observés dans nos travaux précédents [14], ces rubans ne sont pas hors-plan, mais serpentent à la surface tout en restant en contact direct avec le substrat. Étant donné que le ratio VI/III est le seul paramètre que nous avons modifié entre nos échantillons, il semblerait qu'une transition entre une croissance de type nano-rubans et une croissance en couche 2D se produise dans l'intervalle de ratio VI/III compris entre 2.14 et 2.57.

Cette expérience nous indique qu'une croissance avec un ratio VI/III élevé tend à favoriser la formation de nanorubans. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une croissance avec un ratio VI/III encore plus élevé (4.3), en conservant notre flux habituel de TMGa (42 sccm). Les résultats sont présentés en Fig. 3.27.a (ci-dessous). On y observe, là encore, la formation de nano-rubans dans le plan du substrat. Cela confirme que ce changement de mode de croissance est bien conditionné par le ratio VI/III. Ce résultat complique la résolution du problème de l'excès de gallium dans nos recettes GaSe, car il montre que la solution n'est pas triviale. En effet, nous ne pouvons a priori donc pas résoudre le problème du surplus de gallium

uniquement via une augmentation du ratio VI/III. D'autres paramètres, comme la température, sont aussi délicats à ajuster. En effet, nos conditions de croissance sont en partie limitées par la nécessité de conserver une compatibilité avec les conditions de croissance de InSe (on souhaite réaliser un empilement Si/InSe/GaSe), ce qui limite la température de croissance à environ 530 °C pour éviter la sublimation des couches d'InSe sous-jacentes. Il se trouve que, entre 500 °C et 530 °C, nous sommes dans une zone de décomposition partielle des précurseurs, ce qui signifie qu'un faible changement de température peut fortement modifier la décomposition des précurseurs à la surface. C'est ce que montre la comparaison entre la fig.26.b (ci-dessus) et la Fig. 3.27.b (ci-dessous) : la seule différence entre ces deux expériences est une élévation de 10 °C de la température de croissance. Comme on peut le constater, ce changement a très probablement modifié le ratio VI/III effectif, via une décomposition plus importantes des précurseurs, conduisant ainsi à un changement de mode de croissance et l'apparition de nano-rubans.

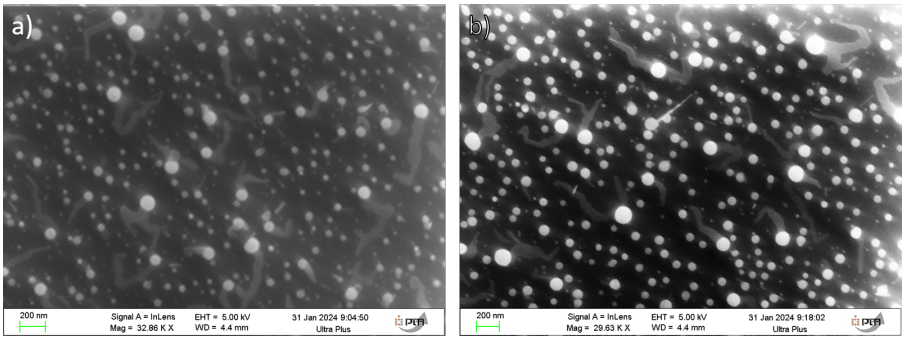


Figure 3.27: Images MEB de deux nouveaux échantillons issus d'une croissance GaSe pulsée avec étape de nucléation préalable. On étudie ici la zone de transition nanorubans – couche 2D. On observe en (a) la croissance de nanorubans pour une recette avec un flux de DiPSe de 240 sccm (soit un ratio VI/III de 4.28). On observe en (b) une transition causée par une augmentation de la température de croissance.

Table 3.5: Paramètres des étapes Ga et Ga+Se pour les recettes Fig. 27.a et Fig. 27.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig27.a	Étape Ga	500	42	–	–	4,28	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	240	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)		
Fig27.b	Étape Ga	510	42	–	–	2,14	300 cycles
	Étape Ga+Se	510	42	120	1 s (Ga) / 3 s (Ga + Se)		

Il faut donc jouer sur la dynamique de la croissance. Pour cela, nous avons décidé dans un premier temps de nous concentrer sur l'étude des premières étapes de la croissance des couches de GaSe. Nous avons ainsi choisi de repartir de la recette décrite en Fig. 3.25.b avec un flux de TMGa de 42 sccm, un flux de DiPSe de 62 sccm, et un ratio VI/III de 1.1 avec un cycle 1 s Ga – 3 s (Ga + Se).

Afin de mieux comprendre la dynamique de la croissance, nous avons réalisé des observations à différents stades : après 10 pulses, 100 pulses, puis 300 pulses (déjà observé en Fig. 3.25.b). Les images correspondantes sont présentées en Fig. 3.28 (ci-dessous).

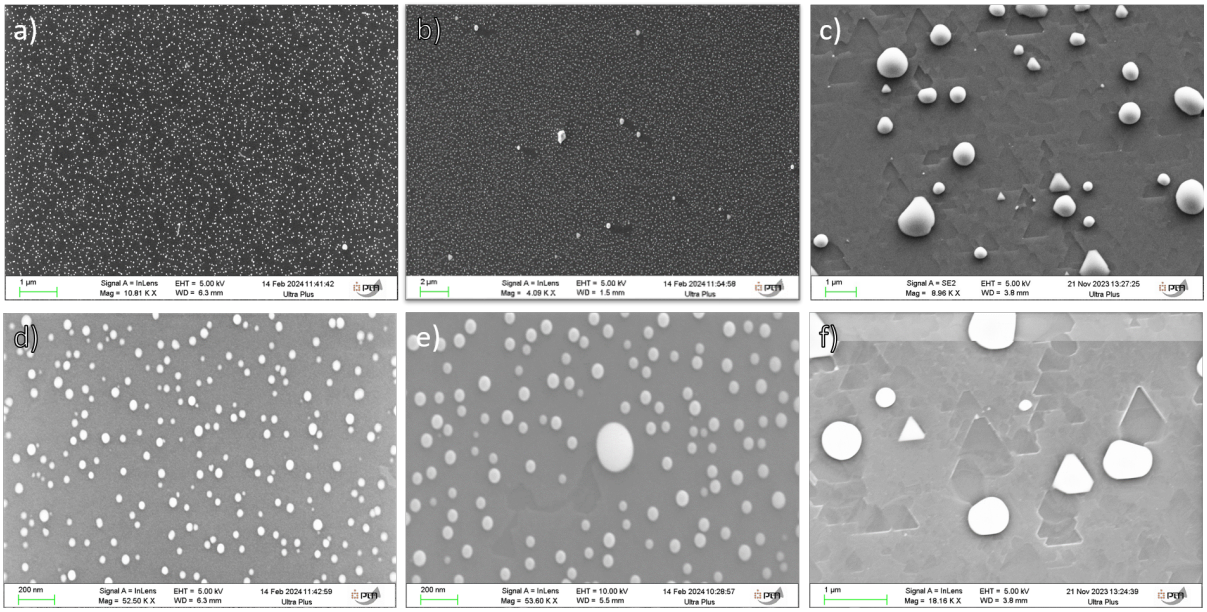


Figure 3.28: Images MEB de l'évolution d'une croissance GaSe pulsée au cours du temps. (a)(d) après 10 cycles, (b)(e) après 100 cycles et (c)(f) après 300 cycles.

Table 3.6: Paramètres des étapes Ga et Ga+Se pour les recettes Fig. 28.a à Fig. 28.f

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig28.a–d	Étape Ga	500	42	–	1 s	1,11	10 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	62	3 s		
Fig28.b–e	Étape Ga	500	42	–	1 s	1,11	100 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	62	3 s		
Fig28.c–f	Étape Ga	500	42	–	1 s	1,11	300 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	62	3 s		

On observe un aspect globalement similaire entre les images obtenues après 10 pulses (Fig. 3.28.a) et 100 pulses (Fig. 3.28.b). La taille des billes de gallium semble légèrement augmenter, bien que cette évolution ne soit pas très marquée. Cette faible variation peut s'expliquer par une consommation progressive du gallium en surface, utilisé pour la croissance de la couche de GaSe sous les billes. Sur ces deux images, on note également l'apparition d'une double population de billes, particulièrement visible sur l'image à fort grossissement (Fig. 3.28.e). Les plus grosses billes observées à 100 pulses semblent présenter une mobilité élevée, comme en témoigne l'absence de petites billes résiduelles dans leur sillage. Cela suggère qu'elle se déplace à la surface, voir même qu'elle absorbe les plus petites. Lorsque le temps de croissance est augmenté à 300 pulses (Fig. 3.28.c, déjà présentée précédemment), on observe la formation de larges agglomérats de gallium en surface, sous forme de « flaques ». Celles-ci semblent provenir de la croissance continue des plus grosses billes. Ces dernières n'ayant pas été entièrement dissoutes au cours de la croissance de la couche 2D sous-jacente.

En conclusion, la croissance de GaSe par mode pulsé est a priori possible et donne des résultats encourageants. Nous avons en effet obtenu des couches de GaSe dépourvues de structures 3D hélicoïdales à leur surface, ce qui suggère un régime de croissance couche-par-couche se

rapprochant d'une croissance van der Waals. Ce succès relatif est probablement rendu possible par une température de croissance significativement plus basse que celle utilisée pour les croissances continues précédentes. Toutefois, il convient de noter que la littérature sur la croissance de GaSe par MBE ne soit pas en accord avec ces observations [36]. Les croissance SDD semblent au contraire inhibées par des températures de croissance plus élevées. Dans notre cas, de nombreux efforts restent à fournir pour éliminer les billes de gallium résiduelles en surface.

Nous avons en parallèle développé la croissance de l'InSe via notre méthode pulsée. C'est le sujet de la partie suivante.

3.7.3 Résultats sur InSe et mécanisme proposé

Pour l'étude de la croissance pulsée d'InSe, nous avons décidé de travailler à la saturation maximale du flux de sélénium et d'optimiser la recette uniquement sur les pulses et le flux d'indium Ainsi, l'intégralité de nos recettes pour InSe utilise un flux de DiPSe de 600 sccm. Pour des raisons expérimentales, nous avons réalisé deux séries d'échantillons :

- Première série : utilisation du précurseur d'In : Triméthylindium (TMIn)
- Deuxième série : utilisation du précurseur Diméthylindium (DaDI). C'est sur cette dernière série que nous avons étudié en détail le mode de croissance.

Croissance d'InSe avec le précurseur TMIn : transition nano-ruban $\Leftrightarrow$ croissance de couche 2D

Nous avons donc commencé notre travail sur la croissance d'InSe avec une recette pulsée sans étape de nucléation. Celle-ci consiste en 300 cycles d'un pulse de la forme : (3 s In / 1 s In + Se). Nous avons utilisé un flux de sélénium (DiPSe) de 600 sccm et un flux d'indium (TMIn) de 100 sccm. La pression de la chambre est de 20 torr. La température de croissance est de 490 °C. Une représentation graphique des flux utilisés est fournie en Fig. 3.29.a (ci-dessous).

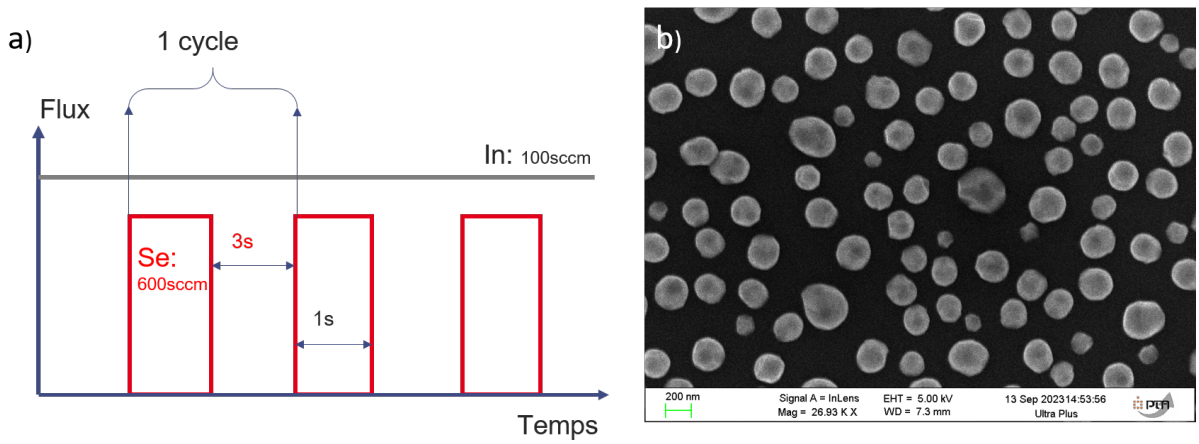


Figure 3.29: (a) Représentation graphique des flux de précurseurs utilisés pendant les pulses. (b) Image MEB du premier résultat de croissance obtenue sur InSe. On note l'absence de domaines à la surface et la grande quantité de « grosses » billes, symptomatique d'un surplus d'indium.

Table 3.7: Paramètres des étapes In et In+Se pour la recette Fig. 29.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig29.b	Étape In	490	100	–	3 s	1,5	300 cycles
	Étape In+Se	490	100	600	1 s		

On peut observer le résultat de ce premier essai en Fig. 3.29.b. On note l'absence de domaines sur la surface du substrat ainsi que la présence de nombreuses billes facettées, de dimensions relativement importantes (environ 200 nm, mais avec des variations importantes en taille). Il s'agit d'un résultat symptomatique d'un surplus d'indium dans la recette. Pour corriger cela, nous avons réalisé de nouveaux échantillons. Nous y avons réduit le flux d'indium de 100 sccm à 50 sccm (soit un ratio VI/III = 3). L'idée étant de réduire la quantité de matière déposée sur le substrat. Ce résultat est présenté en Fig. 3.30.b(ci-dessous). Nous avons également évalué l'effet d'une modification de la durée des pulses tout en conservant le même ratio VI/III. C'est ce que nous avons fait en diminuant la durée des pulses d'indium de 3 s à 1 s et en ré-augmentant le flux indium (de 50 sccm à 100 sccm). Ce résultat est présenté en Fig. 3.30.a (ci-dessous).

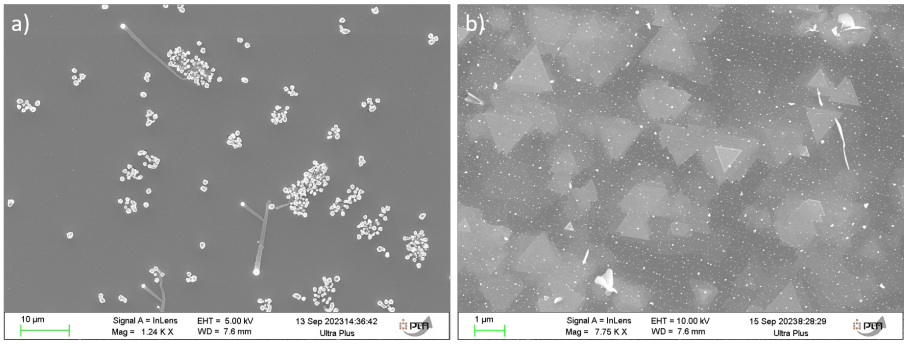


Figure 3.30: Images MEB obtenue sur une nouvelle série d'échantillons. On y observe bien la transition entre une croissance de nano-rubans (a) et la croissance de domaines 2D (b) avec un ratio VI/III totalement identique (VI/III = 3) en changent simplement le flux d'In et la durée des pulses. Il s'agit d'un phénomène spécifique à la croissance pulsée.

Table 3.8: Paramètres des étapes In et In+Se pour les recettes Fig. 30.a et Fig. 30.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig30.a	Étape In	490	50	–	3 s	3	300 cycles
	Étape In+Se	490	50	600	1 s		
Fig30.b	Étape In	490	100	–	1 s	3	300 cycles
	Étape In+Se	490	100	600	1 s		

Comme on peut l'observer sur l'image ci-dessus (Fig. 3.30), un changement de la durée des pulses à ratio VI/III constant permet d'observer une transition nano-ruban (Fig. 3.30.a) / couche 2D (Fig. 3.30.b). Cette observation nous montre que les phénomènes de diffusion jouent un rôle essentiel dans la croissance des matériaux 2D et qu'il est indispensable de bien les contrôler avec d'obtenir des matériaux homogènes en qualité et en épaisseur [11], [16], [37]. Les nano-rubans obtenus ici seront étudiés plus en détail dans le chapitre III, qui leur est dédié. Si l'on revient maintenant à la couche 2D observée sur la Fig. 3.30.b, on observe que celle-ci semble bien

répondre à nos objectifs : on n'observe pas de morphologies/structures liées à une croissance SDD. De même, la surface semble homogène, avec des domaines présentant des dimensions significatives d'environ 1 µm. Ce sont les caractéristiques que l'on attendait pour réaliser les premières croissances d'hétérostructures InSe/GaSe. On peut noter que de petits objets (billes) semblent suivre les marches du substrat. On suppose qu'elles sont liées à un excès d'indium. Dans le cadre de l'activité III/V de l'équipe MOCVD, le précurseur d'indium (TMIn) a été remplacé par un autre précurseur indium (DaDI). Nous avons donc du ré-optimiser notre recette avec le nouveau précurseur indium.

Croissance d'InSe avec une méthode pulsée

Optimisation de la recette InSe avec précurseur DaDI

Cette sous-partie a deux objectifs : l'optimisation de la croissance des couches InSe et la compréhension des mécanismes de croissance. Comme indiqué précédemment, nous avons remplacé le précurseur d'indium, en passant du TMIn) au DaDI. L'obtention d'une recette étant un processus itératif, nous avons commencé la croissance par une stricte réplique de la recette d'origine (Fig. 3.30.b), en ajustant seulement la température de 490 °C à 510 °C (liée au changement du précurseur). L'idée étant ainsi de conserver une quantité d'indium équivalente. Nous conservons ainsi aussi notre ratio VI/III. Nous savons que les résultats seront différents, étant donné le changement de précurseur, mais cela nous fournit un point de départ. Le résultat est présenté en Fig. 3.31.a ci-dessous.

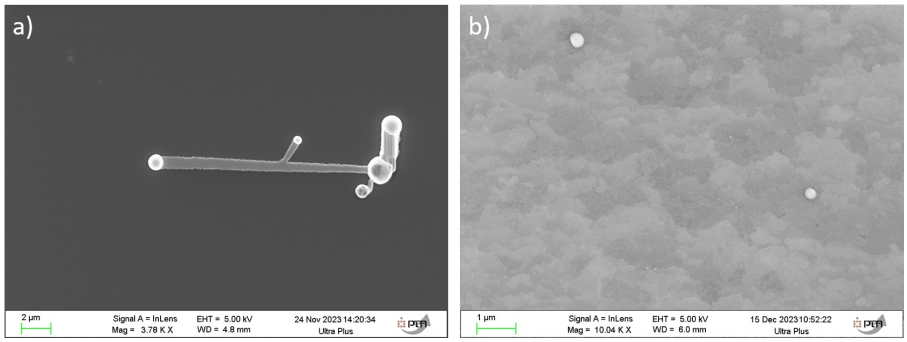


Figure 3.31: Images MEB obtenues sur des essais de croissance d'InSe pulsée avec précurseur DaDI. (a) Résultat et morphologie obtenue pour un ratio VI/III =3 à une température de croissance de 510°C. Le pulse est de la forme 3s In / 1s (In+Se). (b) Morphologie obtenue pour un ratio VI/III = 9 et des pulses de la forme 1s In / 3s (In+Se).

Table 3.9: Paramètres des étapes In et In+Se pour les recettes Fig. 31.a et Fig. 31.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig31.a	Étape In	510	50	–	3 s	3	300 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	1 s		
Fig31.b	Étape In	510	50	–	1 s	9	300 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	3 s		

On observe très clairement sur la Fig. 3.31.a la présence de nano-rubans, obtenus probablement par un procédé semblable à celui de type VLS. Notre intérêt actuel étant ici les couches 2D,

nous nous sommes donc intéressés au résultat d'une croissance réalisée avec un ratio VI/III beaucoup plus élevé (9 dans ce cas), et avec une inversion de la durée des pulses (passant ainsi de 3 s In / 1 s (In + Se) à 1 s In / 3 s (In+Se). C'est une configuration qui n'avait pas encore été testée. Le résultat est présenté en Fig. 3.31.b. Une observation visuelle de la plaque en sortie du bâti montre un aspect gris « laiteux », que nous avons déjà observé lorsque les croissances forment des structures tridimensionnelles. L'observation MEB révèle une surface sans domaines visibles, mais avec une faible densité de billes de quelques centaines de nanomètres de diamètre. L'analyse Raman ne révèle aucun signal identifiable. De même, nous n'obtenons pas de signal EDX significatif. Nous supposons donc la croissance d'un composé In-Se non 2D (peut-être même non stœchiométrique) à la surface. On peut supposer que le ratio VI/III particulièrement élevé en est la raison.

Nous avons réalisé deux nouvelles plaques. Dans un premier cas, nous avons travaillé à une température de croissance de 500 °C, un ratio VI/III de 6 avec des pulses 1s In / 1s (In+Se) et des flux (In) = 50 sccm et flux (Se) = 600 sccm Se. On cherche ainsi à se rapprocher des conditions de temps de pulses de la Fig. 3.30.b, qui ont montré de bons résultats. Il faut noter que le changement de température implique un ratio VI/III qui n'est pas directement comparable à celui de l'échantillon précédent. Le résultat est présenté en Fig. 3.32.a pour une durée de croissance de 300 cycles. On y observe l'apparition de petits domaines (< 100 nm) 2D, bien définis et homogènes. Ceux-ci sont assez uniformes en épaisseur. On remarque également des « lignes » à la surface de l'échantillon, qui suivent la largeur attendue des marches du substrat. Celles-ci sont suggérées par des lignes pointillées sur la figure. On suppose un phénomène similaire à celui observé sur nos couches InSe précédentes et illustré en Fig. 3.30.b. Cela est certainement due à l'influence des marches atomiques du substrat Si, qui joue sur la topographie de notre couche mince et donc sur la diffusion des espèces à sa surface. Une faible densité de billes est également visible à la surface. Celle-ci suggère un léger excès d'indium.

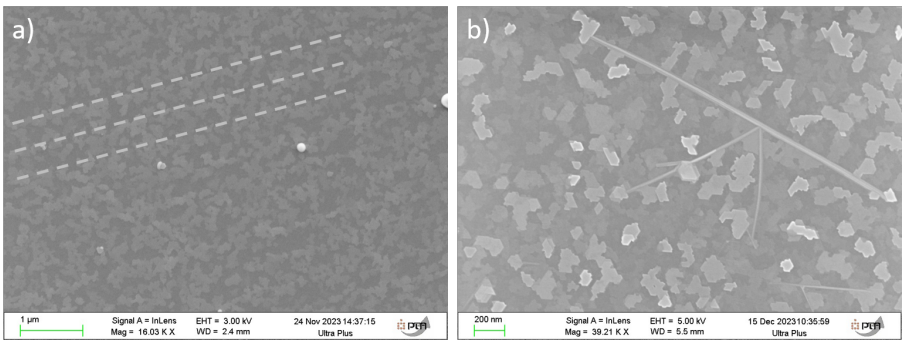


Figure 3.32: Essais de croissance InSe observé en MEB. On utilise un pulse 1s In à 50 sccm / 1s (In (50 sccm) + Se (600 sccm)) dans les deux cas. Le temps de croissance est de 300 cycles en (a) et de 600 cycles en (b). On observe un motif en (a). Celui-ci est suggérer via des lignes en pointillés.

Table 3.10: Paramètres des étapes In et In+Se pour les recettes Fig. 32.a et Fig. 32.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig32.a	Étape In	500	50	–	1 s	6	300 cycles
	Étape In+Se	500	50	600	1 s		
Fig32.b	Étape In	500	50	–	1 s	6	600 cycles
	Étape In+Se	500	50	600	1 s		

Si l'on augmente le temps de croissance à 600 cycles (Fig. 3.32.b), on observe une extension latérale des petits domaines 2D. On atteint alors des domaines d'environ 100–200 nm. On remarque cependant à la surface l'apparition de plusieurs croissances de type « ruban », démarrant à partir des arêtes de certains domaines. Un phénomène similaire semble déjà avoir été observé dans la littérature sous le concept de « edge homo-epitaxial growth », dans le cas de l'InSe [38]. Nous souhaitons cependant obtenir une couche plus homogène avec moins de centres de nucléation et une extension plus importante de la taille des domaines 2D. Pour cela, nous avons choisi d'augmenter à nouveau la température, par incréments de 10 °C (ce qui aura pour effet, on le rappelle, de modifiele ratio VI/III). On souhaite ainsi diminuer la densité de nucléation. Les résultats de cette approche sont présentés en Fig. 3.33. On y montre les morphologies obtenus pour une croissance de 300 cycles (a), et de 600 cycles (b) et (c). Tous les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour la croissance des échantillons de la Fig. 3.32.

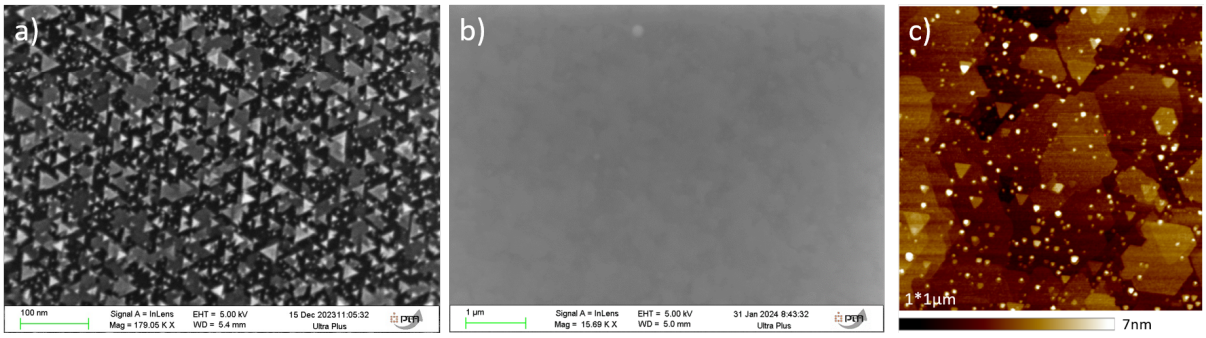


Figure 3.33: Images MEB pour une croissance de (a) 300 cycles et de (b) 500 cycles à 510 °C. Tous les autres paramètres de croissance sont identiques à ceux de la figure précédente. La couche après 500 cycles présente très peu de contraste. Son observation AFM est présentée en (c).

Table 3.11: Paramètres des étapes In et In+Se pour les recettes Fig. 33.a et Fig. 33.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig33.a	Étape In	510	50	–	1 s	6	300 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	1 s		
Fig33.b	Étape In	510	50	–	1 s	6	500 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	1 s		

La couche après 300 cycles (Fig. 3.35.a) apparaît comme non complètement coalescée, constituée de petits domaines bien définis et triangulaires, a priori bien orientés (orientation à 0° et à

180°). On ne remarque aucun signe de nucléation caractéristique d'une croissance SDD, ni la présence de billes d'indium. Cela indique que le ratio VI/III, permet une croissance latérale sans nucléation parasite : l'indium injecté est utilisé dans son intégralité, ce qui diminue la densité de nucléation. On notera cependant que la vitesse de croissance semble relativement faible.

Nous avons ensuite augmenté le temps de croissance à 500 cycles. L'observation MEB de l'échantillon est présentée en Fig. 3.35.b. On observe une couche extrêmement homogène, sans caractéristiques morphologiques distinctes, que l'on utilise un mode du microscope sensible au contraste chimique (InLens) ou au relief topographique (SE2). Cette observation suggère fortement une croissance proche du mode « couche-par-couche » que nous cherchons à atteindre. Une absence de contraste, dans ce cas, est le résultats d'un faible contraste chimique (matériau homogène) et topographique (épaisseur plutôt homogène et/ou peu épaisse). Pour tenter d'obtenir un peu plus d'informations sur cette couche, nous avons réalisé des mesures en AFM (Fig. 3.35.d). On distingue sur l'image les multiples domaines d'InSe composant la couche. Cette image révèle aussi une information particulièrement intéressante ; le nombre de couches d'InSe visibles à la surface. On en compte cinq, soit une différence de cinq monocouches entre le niveau le plus bas et le plus haut. Ceci pourrait être lié à un taux de nucléation en surface des domaines encore un peu trop élevé. Dans un scénario idéal, on souhaiterait que la nucléation d'un domaine supérieur n'intervienne qu'une fois la couche inférieure totalement coalescée. Il aurait été intéressants d'avoir des résultats XRD sur cette série échantillons pour bien vérifier l'absence de contrainte épitaxiale et étudier plus en détails la structures de la couche.

Cela reste néanmoins une recette prometteuse, qui nous servira de base pour la fabrication d'hétérostructures et pour la suite de l'étude. Nous avons réalisé des coupes TEM pour confirmer la nature de la couche et en observer la structure. Celles-ci sont présentées sur la figure ci-dessous.

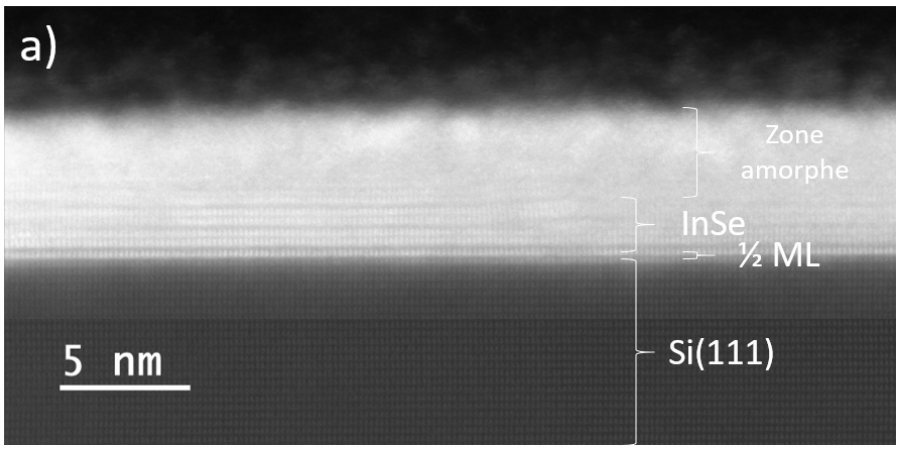


Figure 3.34: Images obtenues en TEM en haute résolution sur l'échantillon (500 cycles) de la figure précédente. La zone amorphisées en surface de la couche lamellaire peut être liée à l'oxydation naturelle de InSe et/ou une amorphisation causée par la préparation de l'échantillon. De même, les taches ou défauts visibles sur la lame peuvent être liés aux conditions d'observation (les échantillons se sont avérés assez sensibles au faisceau d'électrons). Le cliché a été réalisé par S. Cavalaglio sur des équipements de la PFNC (CEA-LETI).

On peut observer plusieurs éléments sur ces images. On remarque tout d'abord que la couche

présente une épaisseur d'environ 5 nm Deux zones peuvent être distinguée : une zone amorphe sur la partie haute des images et une zone correspondant à une structure lamellaire bidimensionnelle. En ce qui concerne la partie amorphe, son épaisseur est estimée entre 3 nm et 5 nm. Il s'agirait, a priori, de l'oxydation naturelle de la surface de la couche d'InSe. Cette hypothèse est renforcée par le fait que le capping utilisé pour protéger la surface de l'échantillon lors de la préparation de la lame est suffisamment épais pour écarter un endommagement par le faisceau ionique. On notera que cette épaisseur d'oxyde est similaire à celle observée sur les nano-rubans, sur lesquels nous avons observé une auto-passivation.

Si l'on s'intéresse maintenant à la couche 2D elle-même, on constate qu'elle semble être de bonne qualité et bien homogène. Aucun lien chimique n'est visible entre la couche 2D et le substrat. On observe également une alternance régulière entre couches covalentes et gaps de type van der Waals. Certaines irrégularités sont visibles, mais elles sont apparues lors de l'observation, suite à un endommagement local de la lame sous le faisceau électronique. L'épaisseur mesurée d'une monocouche est compatible avec celle attendue pour InSe : on mesure ainsi 0.76 nm. Concernant l'interface substrat/InSe, on remarque la présence d'une demi-monocouche d'InSe de passivation à la surface du silicium. Ce type de structure a déjà été observé pour le GaSe [13], [1] et l'InSe [39].

Les clichés TEM permettent donc de conclure à l'obtention d'une couche d'InSe ayant localement une bonne qualité cristalline croissant a priori selon un mode quasi-vdW par rapport au substrat silicium. Il nous reste désormais à étudier plus en détail les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de InSe.

Mécanisme de croissance de InSe

Nous avons montré au cours des sous-parties précédentes que la croissance pulsée est une méthode prometteuse pour obtenir des couches bidimensionnelles. Néanmoins, la compréhension des mécanismes de croissance reste incomplète [12]. Le ratio de flux totaux VI/III ne suffit pas à caractériser la croissance : les durées des pulses jouent également un rôle déterminant. Une transition NRs / couches bidimensionnelles peut ainsi être observée pour un ratio VI/III identique, en ajustant les flux et/ou les durées des pulses « In seul » et « In + Se ». L'importance du caractère dynamique de la croissance rend l'analyse délicate. Nous utilisons comme point de départ la recette la plus prometteuse sur InSe (Fig. 3.33). À partir de celle-ci, une analyse de la croissance est réalisée en augmentant progressivement le nombre total de cycles : 25, 100, 300, 500, 800 et 1200 cycles. Avant cela, il convient de préciser la nature du substrat. En effet, sur quel type de surface l'épitaxie d'InSe est-elle réalisée ? Les images TEM de la Fig. 3.34 (ainsi que celles obtenues sur les hétérostructures et sur les NRs) indiquent, a priori, la présence d'une ½ monocouche d'InSe de passivation à l'interface entre le Si(111) et les couches 2D épitaxiées. Cette ½ monocouche permet une épitaxie avec, a priori, très peu de liaisons chimiques avec le substrat. Un phénomène similaire est vraisemblablement observable pour GaSe ; le recouvrement progressif des marches, mis en évidence sur certains échantillons lors de recuits sous sélénium de billes de gallium, y est cohérent.

Les premières secondes de croissance sont maintenant examinées ; la figure ci-dessous présente les résultats obtenus pour 25 et 100 cycles de croissance de la recette InSe de référence.

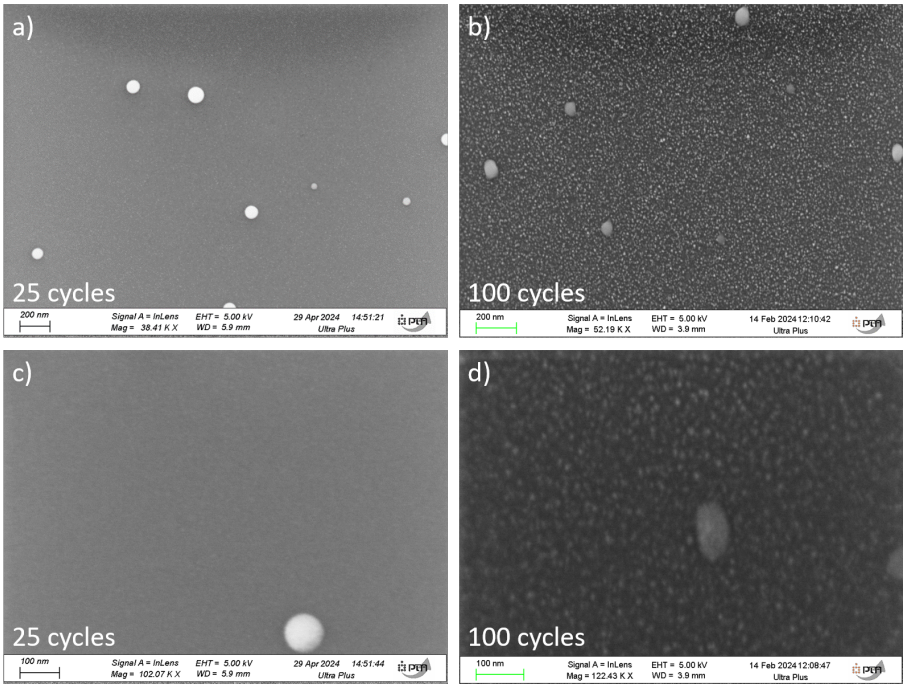


Figure 3.35: Images MEB des croissance obtenues avec notre recette de référence pour 25 cycles (a)(c) et 100 cycles (b)(d).

Les morphologies à 25 et 100 cycles (**??-??** et **??–??**) sont très proches. Dans les deux cas, deux populations d'objets sont visibles : (i) des billes ou « flaques » qui grossissent légèrement et perdent de leur circularité avec le temps de croissance ; il s'agit vraisemblablement de billes d'indium qui sont en train d'évoluer vers la maturation ; (ii) une population de petits objets en fond de surface, à peine décelables à 25 cycles mais qui apparaissent nettement à 100 cycles. Nous les attribuons à des domaines 2D naissants, encore trop petits pour être correctement résolus avec nos équipements. Cette hypothèse est renforcée par l'apparition, à 100 cycles, d'un deuxième niveau de domaines : deux nuances de gris distinctes, correspondant à un nombre discret de monocouches (ici deux). Cette hypothèse sera confirmée en augmentant le temps de croissance à 300 cycles (Fig. 3.36). Une question en suspens est celle de savoir si les domaines en fond de plaque passe par une étape « billes ». D'après la littérature, cela serait possible [40]. Et nos résultats sur les recuits sélénium semble le confirmer, mais nous ne pouvons trancher faute de résolution suffisante.

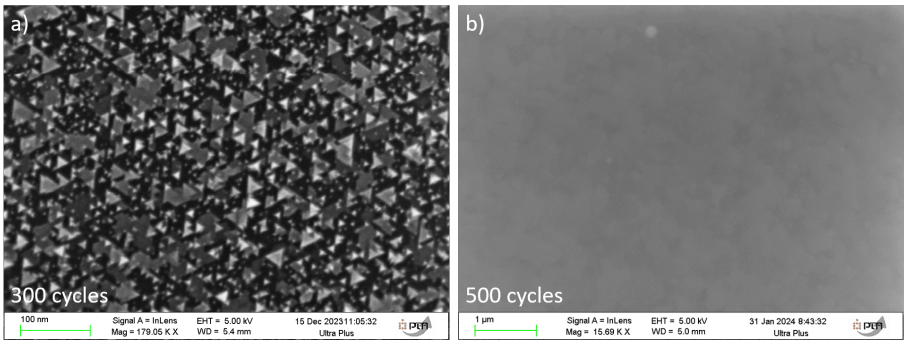


Figure 3.36: Images MEB d'une croissance InSe avec notre recette de référence à 300 cycles (a) et 500 cycles (b). L'échantillon n'apparait pas entièrement coalescé à 300 cycles. La couche à 500 cycles apparait en revanche bien homogène.

L'augmentation du temps de croissance à 300 cycles conduit à des domaines 2D bien orientés (0°/180°), de dimensions relativement homogènes et constitués d'une, deux ou trois monocouches (contrastées en niveaux de gris). À 500 cycles, la couche apparaît très homogène au MEB, les limites des domaines apparaissent peu marquées. La densité de billes en surface est faible et inférieure à celle observée pour des temps plus courts ; cette diminution résulte du processus de maturation des billes visible en **??** (phénomène observé à plusieurs reprises dans ce manuscrit). Étant donné le faible contraste, une cartographie AFM (Fig. 3.35.d) apporte des informations complémentaires : les domaines individuels, relativement petits (10–50 nm), murissent et/ou coalescent pour former de « grands » domaines 2D d'environ 200 nm, probablement selon un mécanisme semblable à celui observé par Zhang et al [11]. On note également que les petits domaines semblent relativement bien répartis à la surface et ne se concentrent pas sur les flancs des domaines sous-jacents. Cela suggère que les espèces déposées à la surface des domaines inférieurs n'atteignent pas systématiquement les flancs pour poursuivre l'extension latérale de la couche d'InSe déjà présente. Cette limitation pourrait être due à la présence de défauts aux « jonctions » entre les petits domaines coalescés, qui constituent généralement des zones de nucléation préférentielle. On ne constate pas, à ce stade, d'îlots qui seraient le symptôme d'une croissance tridimensionnelle des domaines. Le temps de croissance est ensuite porté à 800 et 1200 cycles ; les résultats correspondants sont présentés Fig. 3.37.

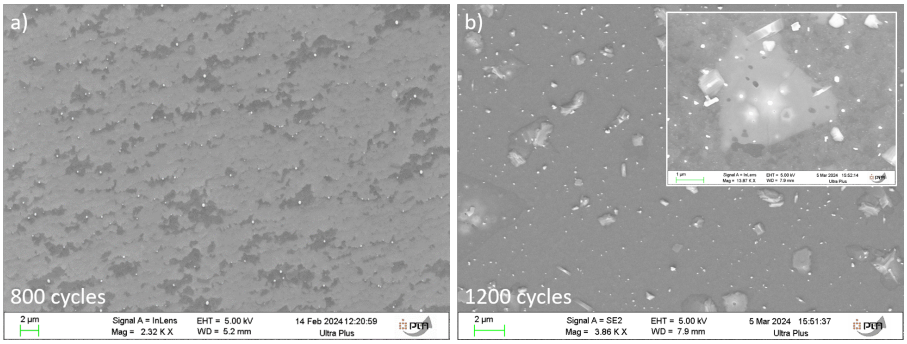


Figure 3.37: Images MEB des couches InSe obtenues avec la recette de référence pour un croissance de 800 cycles (a) et 1200 cycles (b). On notera que la couche est assez uniforme à 800 cycles. On observe au contraire de nombreux défauts à 1200 cycles.

L'échantillon à 800 cycles (1600 s) présente un aspect proche de celui obtenu à 500 cycles (1000 s). Cependant, les zones moins épaisses semblent un peu plus marquées (contraste gris foncé). On observe des points blancs sur l'image ; ils correspondent à des billes d'indium, déjà visibles sur les images à des temps de croissance plus courts (par exemple à 500 cycles). Leur densité est comparable entre les deux échantillons.

Une nouvelle augmentation du temps de croissance (1200 cycles) conduit en revanche à une surface d'aspect nettement différent. Sur l'image MEB (Fig. 37b), la couche sous-jacente demeure globalement homogène, mais la surface présente de très nombreux défauts. Ceux-ci se répartissent en deux catégories : (i) des objets plutôt tridimensionnels, que l'on peut associer aux billes ; (ii) des objets de grandes dimensions, assez plats, que l'on peut associer à des « flaques » d'indium. L'apparition conjointe de ces deux populations d'objets — comparativement aux billes observées précédemment — constitue un indice fort d'un excès d'indium dans la recette de croissance. Nous allons donc étudier ce point en modifiant la recette de référence.

Étant donné notre apparent déficit en sélénium, nous allons essayer d'augmenter le ratio VI/III. L'expérience est effectuée pour un temps de croissance de 800 cycles, afin que l'effet soit facile-

ment observable qu'à 500 cycles (meilleur contraste des billes). Nous souhaitons vérifier si la densité et/ou la taille des billes d'indium en surface diminuent. Pour ce faire, deux nouveaux échantillons sont réalisés en diminuant le flux d'indium par incréments de 5 sccm.

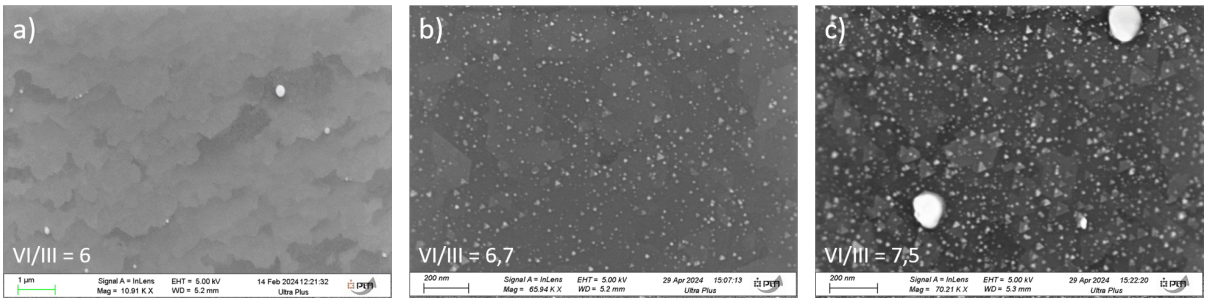


Figure 3.38: Images MEB de couche d'InSe en fonction du ratio VI/III. (a) Echantillon de référence avec un ratio VI/III = 6. (b) Résultat pour un ratio VI/III = 6.7. (c) Résultat pour un ratio VI/III = 7.5. On notera que (a) n'a pas la même échelle que (b) - (c).

Table 3.12: Paramètres des étapes In et In+Se pour les recettes Fig. 38.a à Fig. 38.c

Recette	Étape	T (°C)	Flux Indium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig38.a	Étape In	510	50	–	1 s	6	300 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	1 s		
Fig38.b	Étape In	510	45	–	1 s	6,7	500 cycles
	Étape In+Se	510	45	600	1 s		
Fig38.c	Étape In	510	40	–	1 s	7,5	500 cycles
	Étape In+Se	510	40	600	1 s		

Nous observons sur la Fig. 3.38 que l'augmentation du ratio VI/III n'a pas eu les effets escomptés. On note au contraire une augmentation marquée des billes et/ou de domaines de très petite tailles à la surface des échantillons. Ce résultat est a priori surprenant : on supposait que diminuer le flux d'indium permettrait de réduire la fraction d'indium n'ayant pas réagie, l'élément limitant étant le sélénium. Il s'agit donc vraisemblablement d'un effet indirect. Notre hypothèse est qu'en augmentant la disponibilité relative du sélénium par rapport à l'indium, la réaction locale In–Se devient plus rapide au voisinage des sites d'adsorption, au détriment de la diffusion latérale de l'indium vers les bordures de domaines. Il en résulte une nucléation accrue à la surface des domaines déjà épitaxiés — autrement dit, une vitesse de croissance verticale plus élevée. Pour un ratio VI/III = 7,5, malgré un « fond de plaque » similaire à celui obtenu avec un ratio VI/III = 6,7, les objets en surface présentent une extension verticale plus importante (facilement observable lors du réglage du focus de la colonne MEB), avec en outre l'apparition de billes de plus grande dimension (environ 100 nm). Cette courte expérience indique donc que, comme pour GaSe, les résultats de croissance ne dépendent pas uniquement du ratio VI/III mais aussi de la dynamique de la recette (flux instantanés et durées de pulses). D'autres équipes rapportent des conclusions similaires [12]. Ces résultats nous confirment aussi que la croissance ne se fait pas uniquement couche par couche (mode LBL) essentiellement à cause de la diffusion limitée des espèces en surface des domaines (vers les bords de ceux-ci). L'augmentation de la diffusion des espèces constitue un axe d'amélioration.

En conclusion, l'optimisation de notre mode de croissance est non triviale. Un ajustement du

seul ratio VI/III ne suffit pas à optimiser la recette. Nos différentes expériences sur GaSe et InSe montrent que les effets dynamiques liés à la diffusion des espèces à la surface de la couche et/ou du substrat jouent un rôle déterminant dans le résultat final. On notera également que le mode pulsé fonctionne relativement bien précisément en raison de cette dynamique. Par ailleurs, nos recettes actuelles — bien qu'elles permettent d'obtenir des couches d'InSe ayant un bel aspect (Fig. 3.36) — semblent saturées en indium, comme l'indique l'apparition de billes en surface. Nos couches sont néanmoins de suffisamment bonne qualité (zones de quelques µm² exemptes de défauts) pour envisager des essais d'hétérostructures GaSe/InSe/Si. C'est l'objet de la sous-partie suivante.

3.7.4 Premiers essais d'hétérostructures InSe – GaSe

La finalité de ce sujet de thèse est l'obtention d'hétérostructure de matériaux 2D VI/III. Pour cela, il était d'abord nécessaire de réaliser individuellement des couches 2D d'InSe et de GaSe de bonne qualité. C'est ce que nous avons fait au cours des pages précédentes. Nous avons ainsi pu observer deux points importants : la forte dépendance de la topologie du substrat sur le résultat de l'épitaxie de nos matériaux ; et la non « trivialité » de l'optimisation des recettes de croissances pulsées, qui sont dépendantes du ratio VI/III mais aussi de la « cinétique » de la croissance via les temps de pulses. Pour réaliser une hétérostructure, il nous reste désormais à réaliser l'épitaxie des couches l'une sur l'autres.

Nous allons donc commencer la croissance par notre « meilleur » résultat : une couche d'InSe pulsée sur silicium, avec 500 cycles de croissance (déjà amplement décrite dans les sous-partie précédente, il s'agit désormais de notre recette de référence) (cf. Fig. 3.33). La couche initiale ainsi obtenue est présentée en Fig. 3.39.a (ci-dessous).

Il faut ensuite choisir une recette pour la croissance de la couche de GaSe. Celle-ci est élaborée avec un ratio VI/III de 2.14. Cette recette donne des résultats corrects (voir Fig. 3.26.b) pour la formation des domaines de GaSe (croissance directe sur silicium), mais présente une forte densité de billes/« flaques » de gallium en surface. On notera que la croissance s'effectue maintenant sur un substrat différent (la couche d'InSe). On peut donc s'attendre à des résultats assez différents, étant donné que les interactions Ga-Se / substrat ne seront plus les mêmes. Les Fig. 3.39.b et Fig. 3.39.c ci-dessous présentent les résultats de ce premier essai, pour un temps de croissance du GaSe de 100 cycles (400 s).

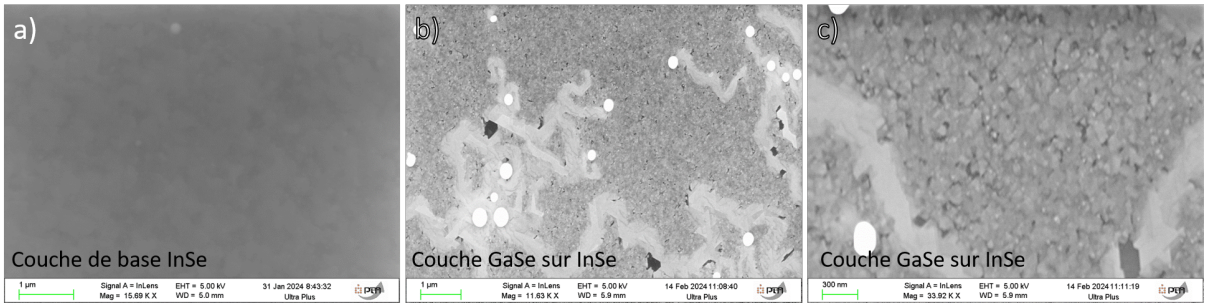


Figure 3.39: Images MEB de (a) la couche d'InSe sur silicium (couche initiale) et (b) et (c) la couche de GaSe (temps de croissance de 400 s, 100 cycles) sur la couche initiale d'InSe. On remarque sur les images trois types d'objets distincts : des rubans, des billes et des domaines 2D. La structure est réalisée sans remise à l'air entre les deux recettes (InSe puis GaSe).

Table 3.13: Paramètres des étapes In/In+Se et Ga/Ga+Se pour les recettes Fig. 39.a et Fig. 39.b–c

Recette	Étape	T (°C)	Flux Ga / In (sccm)	Flux Se (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig39.a	Étape In	510	50	–	1 s	6	500 cycles
	Étape In+Se	510	50	600	1 s		
Fig39.b–c	Étape Ga	500	42	–	1 s	2,14	100 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	120	3 s		

On observe tout d'abord qu'il y a eu une croissance à la surface de l'InSe, son aspect étant très différent de celui de la couche d'InSe seule. On distingue la présence de trois types d'objets à la surface (Fig. 3.39.b et Fig. 3.39.c). Une myriade de petits domaines 2D, entrecoupés de croissances évoquant fortement des nano-rubans, identifiables par la présence de billes à leurs extrémités. On note également que les petits domaines 2D ne sont pas encore totalement coalescés. L'aspect de la couche de GaSe est au final très différent de celui observé lors de croissances sur substrat Si. Cela peut en partie s'expliquer par le temps de croissance court (400 s, 100 cycles). Mais la présence de la couche d'InSe sous-jacente influence sans aucun doute la croissance du GaSe (apparition des nano-rubans en plus de la formation des domaines 2D de GaSe). On voit là une différence assez clairement liée au substrat.

Nous avons dans un second temps étudié l'impact de l'étape de nucléation du GaSe sur l'aspect final de la couche de GaSe. Pour cela, nous avons repris exactement la même recette que précédemment (ratio VI/III = 2.4, flux Ga = 42 sccm, pulse 1s Ga / 3s (Ga+Se)) mais avec une durée de croissance de 600 s (on espère ainsi obtenir une couche complète), mais en supprimant l'étape de nucléation préalable. La figure ci-dessous(Fig. 3.40) compare les résultats de la croissance avec et sans étape de nucléation.

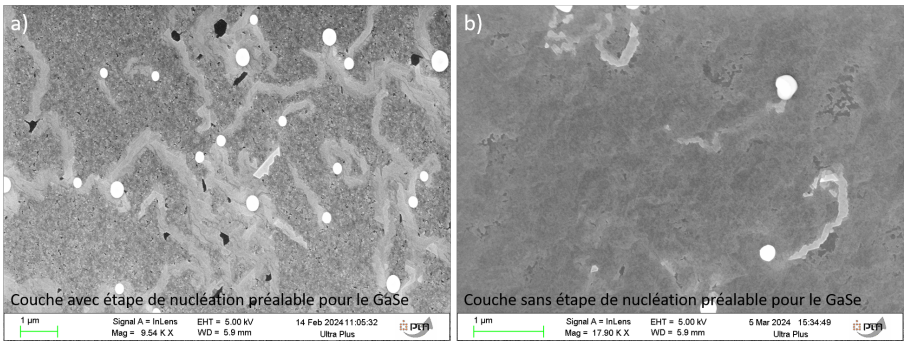


Figure 3.40: Images MEB des essais de croissance d'hétérostructures GaSe sur InSe avec (a) une étape de nucléation de la couche GaSe et (b) sans étape de nucléation.

On peut observer un aspect assez différent entre nos deux essais. La couche de GaSe élaborée sans nucléation préalable présente un aspect plus homogène, une meilleure coalescence des domaines 2D et une densité de nano-rubans plus faible. Suite à ces résultats, nous avons donc décidé de partir sur une recette sans nucléation préalable. Afin d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de croissance, nous avons étudié l'évolution de la croissance au cours du temps. La figure ci-dessous (Fig. 3.41) présente l'évolution de la couche GaSe (sans nucléation) sur InSe pour des temps de croissance de 0 cycle, 25 cycles, 100 cycles et 150 cycles.

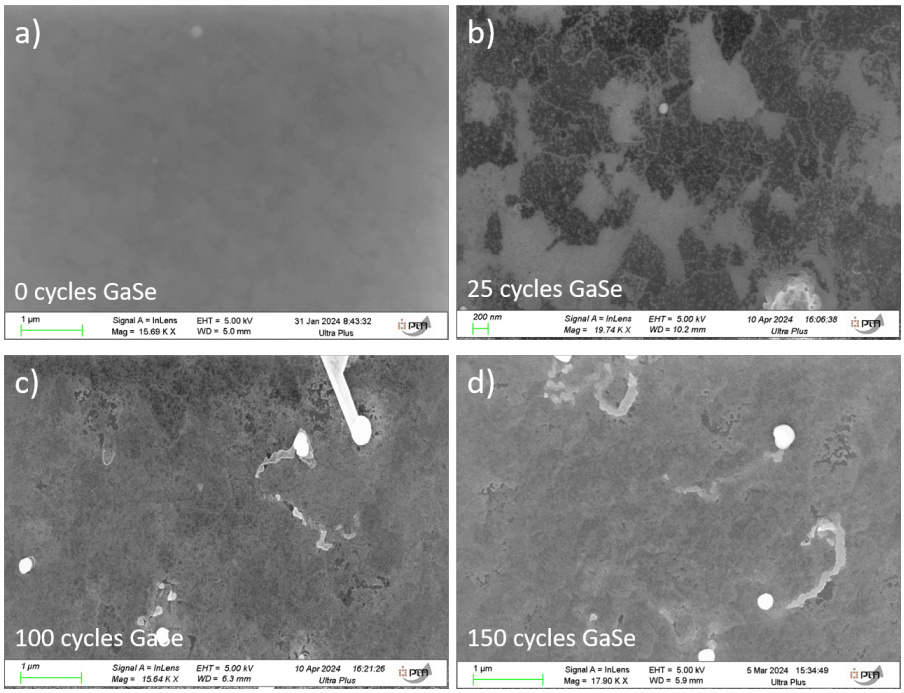


Figure 3.41: Images MEB de l'évolution de la croissance de la couche GaSe sur InSe au cours du temps. (a) couche InSe initiale, (b) couche GaSe après 25 cycles (100 s) de croissance ; (c) après 100 cycles (400 s) de croissance de GaSe ; (d) après 150 cycles (600 s) de croissance de GaSe.

Pour 25 cycles de croissance GaSe nous n'observons pas la formation de grosses billes de gallium (comme pour la croissance de GaSe sur silicium), mais plutôt la nucléation quasi immédiate des domaines de GaSe (zones apparaissant en gris clair sur l'image). On constate également une croissance prioritaire (zone en gris clair) au niveau des limites de domaines, ce qui peut être expliqué par le fait que les arrêtes de domaines tendent généralement à être des zones de nucléation privilégiée. Si l'on augmente le temps de croissance à 100 cycles, on observe le début de la croissance de deux nano-rubans, ainsi que l'apparition de grosses billes. On remarque également la croissance latérale des domaines de GaSe, qui commencent à coalescer. Cette dynamique continue jusqu' à 150 cycles. À ce stade, on observe une couche quasi complète, avec la persistance de quelques nano-rubans en surface. Ceux-ci semblent même partiellement « recouverts » par la couche de GaSe en certains endroits.

Nous avons réalisé une dernière expérience pour observer l'impact d'une augmentation du ratio VI/III sur la croissance de l'hétérostructure. On sait que cela favorise la croissance des nano-rubans, et nous avons voulu vérifier si ce phénomène se reproduisait. Nous avons donc comparé notre échantillon précédent avec 150 cycles de croissance, crû avec un ratio VI/III = 2.14, à un échantillon crû avec un ratio VI/III = 2.37.

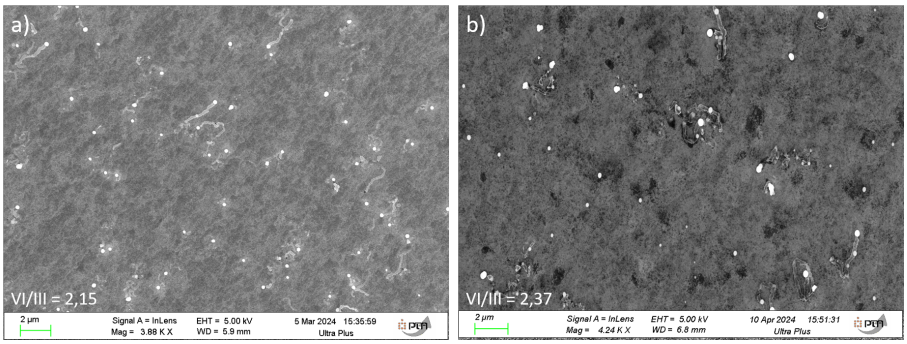


Figure 3.42: Images SEM montrant l'impact du ratio VI/III sur la croissance de l'hétérostructure GaSe/InSe. (a) Résultats avec un ratio Se/Ga de 2.15. (b) Résultats avec un ratio de 2.37. Le flux sélénium est constant à 120 sccm. Le nombre de cycle est de 150.

Table 3.14: Paramètres des étapes Ga et Ga+Se pour les recettes Fig. 42.a et Fig. 42.b

Recette	Étape	T (°C)	Flux Gallium (sccm)	Flux Sélénium (sccm)	Temps de pulse (s)	Ratio VI/III	Nombre de cycles
Fig42.a	Étape Ga	500	42	–	1 s	2,14	150 cycles
	Étape Ga+Se	500	42	120	3 s		
Fig42.b	Étape Ga	500	38	–	1 s	2,37	150 cycles
	Étape Ga+Se	500	38	120	3 s		

Le ratio VI/III de 2.37 ne semble pas particulièrement favoriser la croissance des nano-rubans. On note également que la croissance semble plus « lente » avec des zones non coalescées (apparaissent en gris foncé). La densité de billes à la surface semble quant à elle similaire. Étant donné que le flux de sélénium reste constant dans les deux cas, il apparaît que le facteur limitant dans ce cas est le flux de gallium. Cette conclusion diffère de celle obtenue pour la croissance du GaSe sur Si.

Si l'on tente d'expliquer cette différence, l'hypothèse la plus plausible réside dans l'influence du substrat. En effet, dans le cas de la croissance de GaSe sur InSe, nous sommes dans un cas de croissance de type vdW, contrairement à la croissance quasi-vdW observée sur Si. Ce changement a un impact non négligeable. On suppose qu'il favorise la nucléation et la croissance latérale du GaSe 2D, en facilitant notamment la diffusion des espèces Ga et Se sur la surface 2D de l'InSe et conduisant à la formation d'une surface plus homogène.

Une question qui reste en suspens concerne l'apparition des nano-rubans GaSe à la surface de l'InSe. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une coupe FIB, qui a ensuite été observée en TEM. Cette coupe a été effectuée au niveau de la bille qui catalyse la croissance du ruban (pour plus de détail sur la croissance des rubans, se référer au chapitre 3). La Fig. 3.43 présente les clichés TEM obtenus. On y observe la bille (le catalyseur), déposé sur le ruban GaSe, qui lui-même repose sur la couche d'InSe. Si l'on se concentre sur la Fig. 3.43.b, on remarque que les zones situées non directement sous la bille sont amorphisées. Cela n'est (a priori) pas lié à l'oxydation, mais plutôt à la préparation des échantillons (nous supposons qu'un dépôt de carbone de protection trop fin est à l'origine de cette dégradation). On observe toutefois de façon très nette la séparation entre InSe (qui apparait en contraste clair) et GaSe (qui apparait en contraste gris). On observe par ailleurs sur la Fig. 3.43.a un contraste plus foncé significatif entre le centre et le bord de la bille, qui révèle probablement l'existence d'un contraste de composition entre le cœur et la périphérie du catalyseur. Cette hypothèse est confirmée par une

analyse EDX (Fig. 3.43.c). La bille présente un cœur d'indium, entouré par une coquille de gallium. C'est à travers cette coquille que se produit la nucléation et la croissance du ruban GaSe. La Fig. 3.43.d permet de détailler cette zone en particulier.

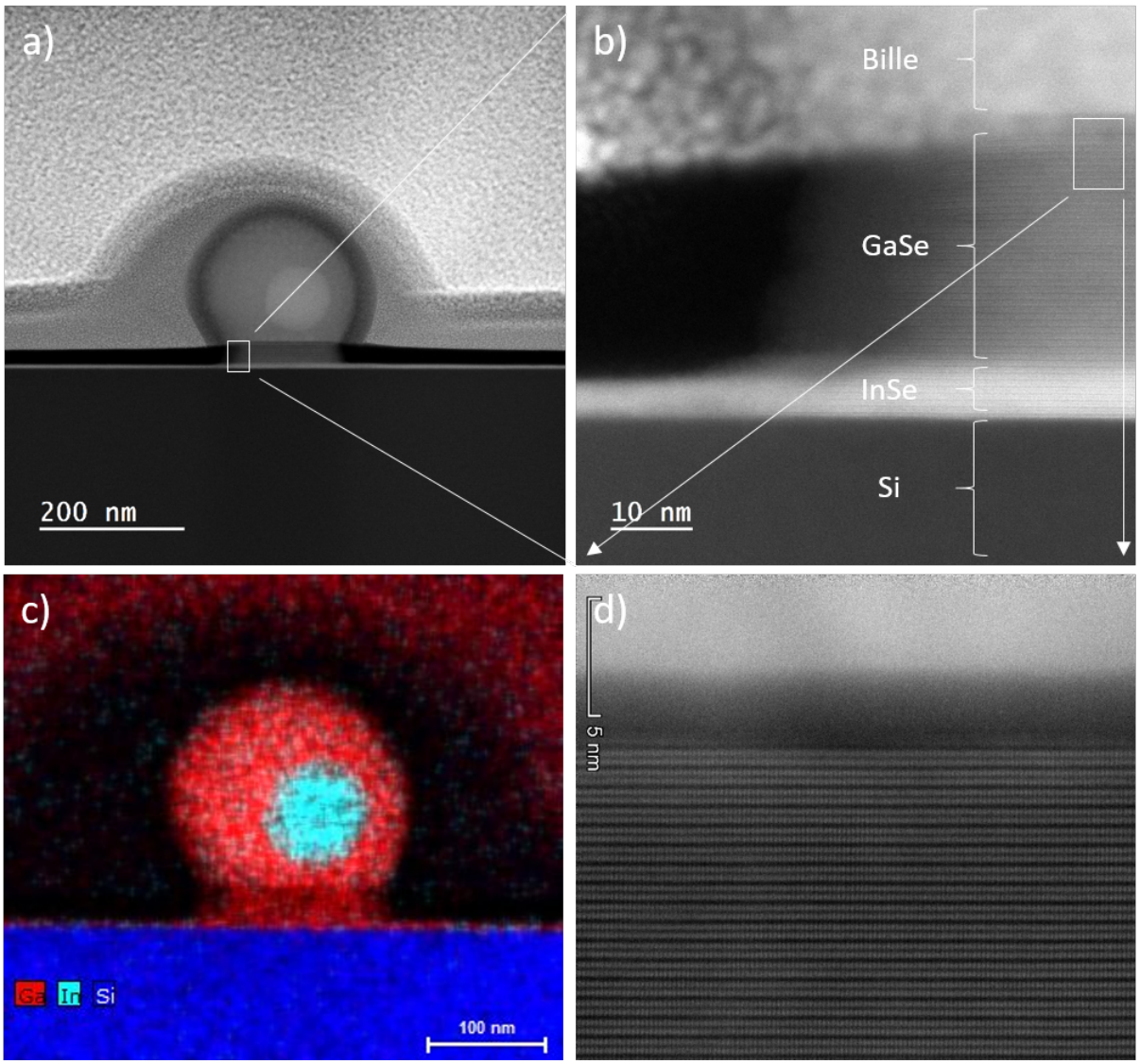


Figure 3.43: Clichés TEM obtenus au niveau de l'interface bille/nano-ruban GaSe. L'image (a) montre la bille et le nano-ruban GaSe sous-jacent. L'image (b) montre en partant du bas de l'image les interfaces : InSe sur silicium, nanoruban GaSe sur InSe et bille sur GaSe L'image (c) montre l'analyse EDX de l'image (a). L'image (d) montre l'interface bille/GaSe, lieu de la cristallisation du ruban.

Ces images fournissent plusieurs informations sur le processus de croissance du ruban GaSe, tout en permettant de répondre à certaines questions soulevées précédemment. La croissance des nanorubans peut être favorisée par la présence de petites billes d'indium résiduelles à la fin de la croissance de la couche. Ces billes jouent un rôle crucial en facilitant la formation d'une bille de gallium, qui, une fois qu'elle a atteint une taille critique, commence à induire la croissance d'un nano-ruban [41]. L'ajout d'une étape de nucléation pour la croissance du GaSe à nos recettes a pour effet d'augmenter la quantité de gallium sur le substrat (ce qui est précisément

l'objectif de cette étape destinée à favoriser la formation de billes pour la croissance de GaSe sur silicium). Ceci explique bien la différence de densité et de taille des rubans observée dans la Fig. 3.40. En effet, l'apport initial de gallium permet d'atteindre plus rapidement la taille critique des billes de gallium nécessaire à la croissance VLS des nanorubans, ce qui conduit à la formation de rubans plus nombreux et plus longs.

En conclusion, la croissance d'hétérostructures GaSe/InSe par un mode de croissance pulsée est tout à fait réalisable. On notera néanmoins l'importance d'optimiser plus en avant la couche d'InSe sous-jacente, afin d'éviter l'obtention de NRs à la surface de la couche.

3.8 Conclusion

Lors du chapitre précédant, nous avions étudiés la croissance d'InSe et de GaSe sur des substrats de saphir. Cependant, le mode de croissance mise en œuvre (principalement SDD) génère des morphologies très rugueuses et des défauts qui compliquent la réalisation d'hétérostructures. De plus, la morphologie même des couches obtenues les rend particulièrement sensibles à une oxydation rapide.

Face à ces défis, nous avons exploré une voie alternative : la croissance pulsée de GaSe et d'InSe. Ce mode, dans lequel la nucléation se fait à basse température via des billes d'éléments III, permet la croissance de couches 2D de GaSe et d'InSe de bonne qualité. La croissance semble être de type pseudo-vdW par rapport au substrat de silicium. Toutefois, des îlots et des irrégularités d'épaisseur apparaissent, ce qui suggère des phénomènes de nucléation parasite à la surface des domaines lors de la croissance latérale de ces derniers. Malgré ces imperfections, les recettes optimisées permettent d'obtenir des couches homogènes en épaisseur sur des échelles locales (quelques dizaines de μm^2), ainsi que l'obtention d'une couche 2D a priori vdW (sans lien chimique avec la ½ ML d'InSe de passivation du Si).

Le mode de croissance pulsée n'est pas encore entièrement compris, même si certains éléments de compréhension ont émergé. Il semble que l'apport discontinue du Se au cours de la croissance joue un rôle déterminant, comme observé lors de la transition entre un mode de croissance sous forme de nano-rubans vers un mode de croissance 2D pour un même ratio d'éléments VI/III. Une compréhension plus approfondie du mécanisme reste à développer.

Il subsiste de nombreuses pistes d'amélioration et d'exploration de ce mode de croissance pulsée. Par exemple, quel est l'impact de la croissance pulsée sur d'autres types de substrats ? La dynamique de croissance est-elle similaire sur un substrat ayant une topographie de surfaces (marche-terrasse) moins régulière (cf – chapt2 saphir) ? Est-il possible de transférer aisément sur un autre substrat une couche de GaSe ou d'InSe sachant que nous n'avons pas observé de défauts traversants entre le substrat et la couche ? Les propriétés optoélectroniques de ces couches sont-elles satisfaisantes ? Beaucoup de travail reste à accomplir, mais les bases sont établies.

4

Croissance de NanoRubans 2D

4.1 Introduction et état de l'art

4.1.1 Intérêt des nano-rubans par croissance VLS et leurs potentielles applications

La synthèse par la méthode Vapor–Liquid–Solid (VLS) permet d'obtenir des nano-rubans (NRs) de matériaux bidimensionnels (2D) de bonne qualité, présentant relativement peu de défauts [42].

Contrairement aux approches dites « top-down » (lithographie, gravure), les croissances de type « bottom-up », comme la VLS, éliminent toute étape de gravure post-croissance, évitant ainsi la formation de défauts de surface et une dégradation plus générale des propriétés des matériaux qui pourraient être générées par les étapes de fabrication. De plus, ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des objets particulièrement fins, ne nécessitant pas la mise en œuvre de technique lithographique avancée.

Les nano-rubans présentent également un intérêt du fait de leurs caractéristiques intrinsèques. Qu'il s'agisse d'un ratio surface / volume important (important pour la photodétection ou la catalyse) ou une exploitation de leurs propriétés électroniques particulière. Ainsi, pour les composés III–VI tels que l'InSe et le GaSe, ces propriétés ouvrent de nombreuses perspectives [4] comme la réalisation de dispositifs à haute performance pour l'optoélectronique, la formation de réseaux de nano-rubans pour l'interconnexion [43], la réalisation de capteur ou des applications en tant que catalyseurs [42]. Ces caractéristiques font des NRs des objets intéressants à étudier. Et c'est pour cela que nous allons en étudier la synthèse dans le présent chapitre.

4.1.2 Description des nano-rubans

Les nano-rubans sont des structures quasi-unidimensionnelles, caractérisées par un rapport largeur/épaisseur élevé et des bords atomiquement définis. Ces bords, selon leur géométrie « armchair » ou « zigzag », permettent l'exploitation de propriétés optiques inhabituelles (telles qu'un control fin du gap ou des états de surfaces).

À l'inverse, les nano-fils (NFs) sont des structures cylindriques à symétrie radiale : leurs dimensions transversales restent uniformes et isotropes. Cette géométrie confère aux NFs une conductivité longitudinale et une résistance mécanique accrue, qualités exploitées dans la nanoélectronique et comme guides d'ondes.

Dans le cas des matériaux 2D, leur structure lamellaire (inclut les dicalcogénures de métaux de transition (TMDCs) et les composés III–VI) privilégie presque systématiquement une morphologie en ruban plutôt que sous forme de fils. Cette préférence est liée à l'anisotropie cristallographique de ces matériaux (c'est-à-dire leur nature lamellaire), qui tend à minimiser l'énergie de surface en développant des structures « plate » plutôt qu'en fils.

4.1.3 Etat de l'art : Obtention de nano-rubans bidimensionnels

Dans cette section, nous proposons de réaliser un survol rapide de la synthèse des NRs de matériaux 2D (TMDCs et III-VI). Nous commencerons par introduire l'approche VLS, qui repose sur l'emploi de nano-billes catalytiques pour guider la croissance unidimensionnelle et évoquerons brièvement ses paramètres clés et ses contraintes. Nous poursuivrons ensuite par un survol des résultats obtenus dans la littérature sur les NRs de GaSe et d'InSe.

4.1.4 Introduction à la croissance VLS

Croissance VLS typique

La croissance catalysée reposant sur l'utilisation de billes métalliques (VLS – Vapor–Liquid–Solid – et VSS – Vapor–Solid–Solid), est largement employée pour la fabrication, en épitaxie, de nanostructures semi-conductrices. Dans cette approche, un catalyseur sous forme de nano-billes métalliques facilite la formation de structures qui seraient difficiles, voire impossibles, à obtenir autrement, en raison de contraintes thermodynamiques ou de limitations cinétiques.

Un exemple emblématique est la croissance de nanofils de silicium à l'aide de nano-billes d'or servant de catalyseurs. L'or abaisse la barrière énergétique nécessaire à la croissance et permet un contrôle précis de la morphologie et des dimensions de ces structures. Cette catalyse favorise non seulement leur formation, mais garantit également une qualité cristalline optimale.

Cas d'école : obtention de nano fils de silicium catalysés par des billes d'or

Pour introduire simplement le concept de croissance catalysée de type VLS, les nanofils de silicium (très amplement étudiés dans la littérature) constituent un excellent exemple. Dans ce cas, une nano-bille d'or agit comme catalyseur et guide la croissance du fil. Le procédé se divise en deux étapes : le dépôt des gouttes d'or, puis la croissance catalysée. Les gouttelettes sont généralement déposées par pulvérisation, évaporation, un procédé colloïde ou bien le démouillage d'un film mince d'or déposée sur silicium. On cherchera à contrôler leur densité ainsi que leur taille avec précision en modulant les conditions de réalisation.

La morphologie des gouttelettes influe directement sur celle des nanofils : on observe typiquement une corrélation linéaire entre le diamètre de la gouttelette et celui du nanofil (Fig. 4.1). Cette dépendance s'explique par la géométrie de l'interface gouttelette–fil : si l'on note R le rayon de la gouttelette (supposée sphérique) et β l'angle de contact, le rayon effectif de l'interface est : $r = R\sin(\beta)$. Pour un angle de contact constant, le diamètre du NF dépend donc directement du diamètre de la bille. Cette relation est importante dans l'analyse de certains phénomènes observés lors des croissances.

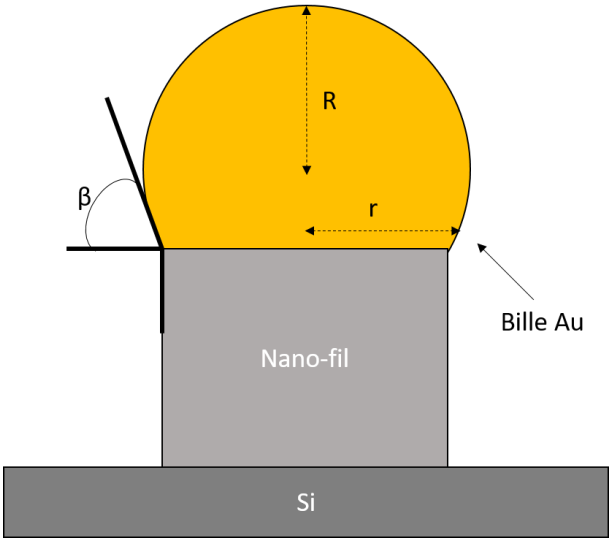


Figure 4.1: Relation entre l'angle de contact de la goutte et la dimension de l'interface entre la bille et le fil.

La croissance des nanofils est généralement réalisée dans un réacteur CVD. Le substrat y est maintenu à haute température (300–600 °C) de manière à ce que les catalyseurs — nano billes d'or — soient à l'état liquide. Le silicium (SiH_4 ou vapeur de Si) est alors introduit dans la chambre. Cette plage de températures, relativement basse pour la croissance du silicium, permet d'éviter l'épitaxie du Si sur le substrat (en silicium) tout en assurant son incorporation et sa diffusion dans la gouttelette d'or.

Le diagramme de phase Au–Si (Fig. 4.2) fait apparaître un point eutectique à 363 °C pour une composition d'environ 18 % atomique d'or (82 % atomique de Si). Une fois la bille saturée en silicium, la solution dépasse la solubilité limite et précipite la phase cristalline du silicium à l'interface gouttelette–substrat, amorçant la nucléation du fil. Tant que le flux de silicium à l'interface reste constant, la croissance peut se poursuivre à vitesse constante, jusqu'à l'empoisonnement du catalyseur ou la rupture mécanique du nanofil. L'empoisonnement du catalyseur survient lorsque des impuretés (oxydes, carbures ou résidus organiques) se déposent à la surface de la gouttelette, modifient ses propriétés et bloquent les phénomènes de dissolution/précipitation du Si ; la croissance s'interrompt alors, car la dynamique VLS ne peut plus se maintenir.

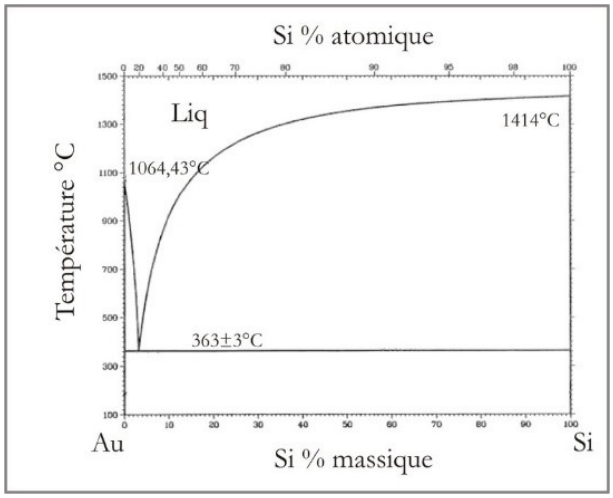


Figure 4.2: Diagramme de phase Au-Si [32]. On notera la présence d'un eutectique vers Si 4-5 % massique à 363 °C.

Cas de la croissance VLS en MOCVD

La croissance VLS par MOCVD (Metal–Organic Chemical Vapor Deposition) se caractérise par l'utilisation de précurseurs organométalliques dont la décomposition en phase gazeuse est fortement non linéaire et dépend de la température. On y distingue trois régimes :

- Basse température : dissociation très limitée et faible disponibilité de l'espèce métallique
- Zone transitoire : fraction décomposée qui varie rapidement avec la température
- Haute température : dissociation quasi totale du précurseur

Dans notre cas, les contraintes liées à la croissance de l'InSe et certaines études parallèles nous obligent à travailler dans la zone transitoire. Afin d'éviter de réajuster les flux à chaque variation de température, nos croissances seront réalisées à température fixe. On notera aussi que, dans notre cas, le catalyseur (et sa composition) influence aussi la décomposition des précurseurs organométalliques.

4.1.5 Croissance des NRs GaSe et InSe : État de l'art

Cette sous-partie présente un survol rapide de l'état de l'art concernant la croissance des NRs de matériaux 2D. Nous nous intéressons tout particulièrement aux cas du GaSe et de l'InSe, sujets de nos études. On remarque une prépondérance assez marquée d'articles portant sur le GaSe. Néanmoins, la croissance de nos deux matériaux étant similaire, les conclusions sont bien souvent très proches. On note également une publication récente (2025) décrivant la croissance de NRs GaS [15]. La littérature sur le sujet reste toutefois assez ténue.

Cas du GaSe

Plusieurs articles portant sur des NRs (ou nanobelts ; les deux termes sont employés) sont recensés dans la littérature. Des NRs de GaSe ont également été obtenus lors de travaux précédents menés au laboratoire. Tout d'abords, ont peut citer l'article de Peng et al. [44], publié en 2006 , qui décrit la croissance VLS de NRs GaSe présentant différentes morphologies. L'article ne discute malheureusement pas des propriétés électroniques ou optiques des NRs obtenus. On peut aussi mentionner l'article de Tang et al. [45], paru en 2018, qui présente l'obtention de NRs GaSe par VLS, cette fois sans catalyseur externe : la croissance étant auto-catalysée par le gallium. Les NRs obtenus sont hors plan du substrat, croissant sous la forme d'une « forêt », et possèdent une épaisseur d'environ 110 nm. Leurs caractéristiques opto-électroniques ont été étudiées, avec des performances encourageantes (par exemple, une responsivité de 164 $A \cdot W^{-1}$).

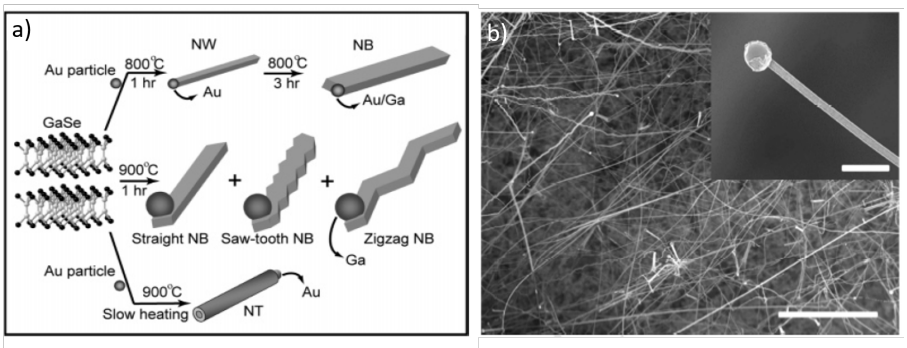


Figure 4.3: (a) Changement de morphologies observés sur des NRs GaSe en fonctions des conditions de croissance d'après [44]. (b) Forêt de NRs obtenus par autocatalyse [45].

Comme indiqué plus haut, des NRs GaSe ont été obtenus au laboratoire dans le cadre des travaux de P. Hauchecorne [14], [1]. Pour en résumer les résultats : des NRs ont été réalisés via une méthode VLS par MOCVD, en utilisant une bille d'indium comme catalyseur. La croissance est réalisée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 100 nm de SiO thermique (la croissance n'est donc pas influencée par l'orientation cristalline du substrat). Les rubans obtenus sont majoritairement orientés hors plan du substrat, leur donnant une organisation similaire à ceux observés dans la littérature. Les rubans obtenus font plusieurs dizaines de µm de long. Des caractérisations physico-chimiques (Fig. 4.4) et opto-éléctriques ont été réalisées. Pour ce faire, les NRs ont été isolés via une mise en solution par l'immersion du substrat dans de l'IPA associée à une agitation par ultrason. Celle-ci est ensuite déposée sur un nouveau substrat SiO_2/Si. Les étapes pour contacter les NRs (pour les mesures électriques) sont ensuite réalisées par lithographie eBeam. Pour les observations en TEM, la solution de NRs est déposée sur une membrane en cuivre. On observe la formation d'une coquille d'oxyde autour

du NR, symptôme de l'oxydation de celui-ci.

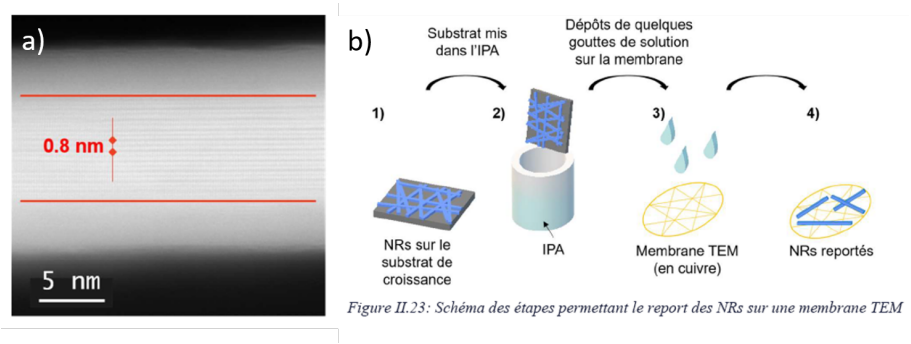


Figure 4.4: D'après la thèse de P. Hauchecorne [14] et [1]. (a) Cross-section d'un NR isolé : la coquille amorphe est bien visible. (b) Schéma explicatif de la mise en solution des NRs avant observation.

Cas de l'InSe

La littérature consacrée aux NRs d'InSe est plus limitée. On peut citer les travaux de Hao et al. [38] sur la croissance de nano-fils InSe en CVD à partir des flancs des domaines. Des performances en photodétection pouvant atteindre 270 A.W-1 ont pu être mesurées. Nous pouvons aussi citer les travaux de Gan et al. [46] qui ont réalisé des croissances d'$In_2 2Se_3$ là-aussi via des flancs de domaines, avec cette fois-ci des performances plus modestes, avec une responsivité atteignant 35 $A.W^{-1}$. Pour être exhaustifs, on peut aussi citer Cull et al. [47], portant sur la croissance de NRs dans des nanotubes de carbone. Il nous reste aussi à reporter les travaux de Wang et al. [48] , publiée en 2009 et portant sur la croissance CVD de nano-fils d'InSe, avec un ratio ON/OFF atteint d'environ 50.

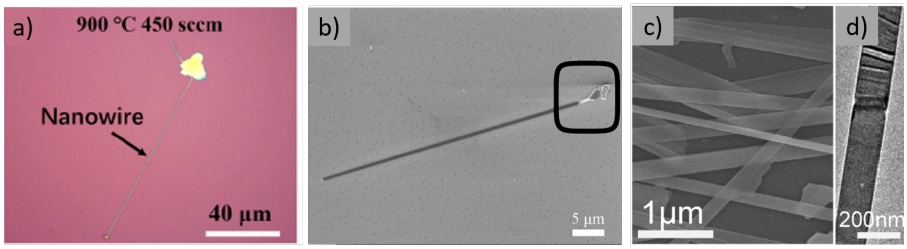


Figure 4.5: NRs d'InSe obtenus par différents groupes de recherche. (a) Hao et al [38] ; (b) Gan et al [46] ; (c)(d) Wang et al. [48]

4.2 Croissance de nano-rubans III-VI par MOCVD pulsée

4.2.1 Croissance des NRs InSe

La croissance des nano-rubans d'InSe est réalisée par MOCVD via une recette pulsée, en s'inspirant des recettes conçues pour la croissance des couches bidimensionnelles. Nous avons observé (en fonction des paramètres de la recette) une transition entre une croissance bidimensionnelle et une croissance de rubans via VLS. Nous avons décidé d'étudier les rubans obtenus plus en détails. La recette est constituée d'une alternance de cycles identiques. Chaque cycle alterne entre un pulse d'indium pur et un pulse indium + sélénium (Fig. 4.6).

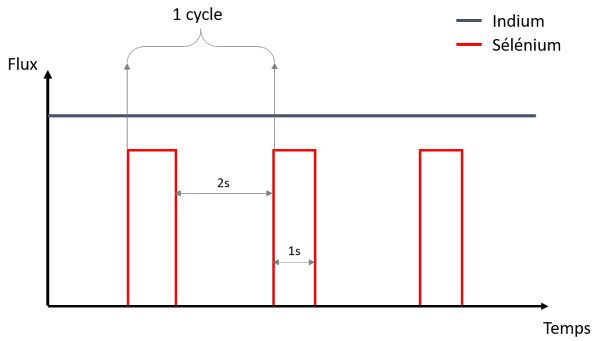


Figure 4.6: Illustration schématique des flux de précurseurs utilisée dans la recette pulsée. On a ici un ratio In/(In+Se) de 1, avec un pulse In de 2s et un pulse In+Se de 2s.

Nous allons tout d'abord étudier la morphologie des rubans, en fonctions des conditions de croissance. Nous allons à partir de là proposer un mécanisme de croissance et tenter d'expliquer la croissance des rubans. Différentes pistes d'amélioration seront ensuite proposées.

4.2.2 Étude du mode de croissance

Comme indiqué dans l'état de l'art, il n'existe actuellement et à notre connaissance aucun document présentant la croissance par VLS de nano-rubans d'InSe. La méthode utilisée dans notre étude est une adaptation d'une recette initialement conçue pour la croissance des couches 2D. Les croissances sont effectuées sur des substrats de silicium 200mm, orientées (111), maintenues dans des supports (holders) de 200mm vers 300mm pour être compatibles avec notre réacteur 300mm. L'influence du support sur les conditions de croissance est jugée négligeable, si ce n'est de légers effets de bords.

Quelles que soient les conditions de croissance utilisées, on notera que les rubans d'InSe que nous avons obtenus ont été systématiquement des rubans dans le plan (Fig. 4.7), en contraste avec les rubans « libres »obtenus via les recettes des précédents travaux [14]. Cette morphologie de NR est en revanche proche de celle obtenue avec MoS2 [49].

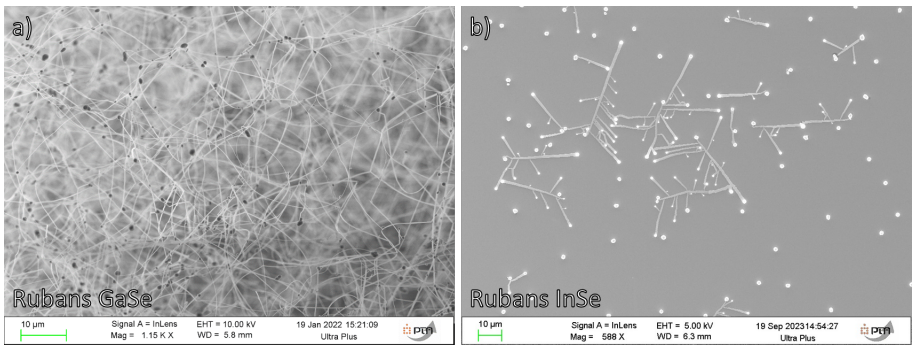


Figure 4.7: Images MEB présentant différentes morphologies de nano-rubans ; a) Rubans « libres » de GaSe ; b) Nano-rubans dans le plan d'InSe

La suite de notre étude comporte deux volets : 1- influence des paramètres de croissance, 2- évolution (cinétique) de la croissance en fonction du temps de dépôt.

Influence des paramètres de croissance

Nous avons étudié la croissance des rubans en fonction de plusieurs paramètres : la durée des cycles, le ratio des flux III/VI, la pression et la température. Il est établi, d'après la littérature et les expériences antérieures, que la durée des cycles et le ratio flux III/VI permettent de passer d'une croissance bidimensionnelle couche-par-couche à une croissance VLS. Le paragraphe ci-dessous en présente un exemple, dans le cas d'une augmentation du ratio VI/III (on pourra aussi se référer au chapitre 2, dans lequel cette transition est abordée).

Nous avons commencé notre étude par étudier l'impact d'une modification du ratio VI/III. La Fig. 4.8 ci-dessous présente les morphologies obtenus pour un ratio VI/III de 3 et un ratio VI/III de 5. Le ratio des flux utilisés est de 3 s In / 1s In+Se. Nous utilisons des flux identiques de 600 sccm de sélénium pour les deux pulses pour les deux échantillons. Pour le flux indium, on utilise un flux de 50 sccm (ratio VI/III = 3) (Fig. 4.8.a) et de 30 sccm (ratio VI/III = 5) (Fig. 4.8.b). Le temps de croissance total est de 300 cycles (soit 1200 s). La température de croissance est de 490 °C (avec une atmosphère de croissance à 20 torr). Sauf mention contraire, l'intégralité des croissances sont faîtes sur substrat Si(111) et le gaz porteur est systématiquement du H_2.

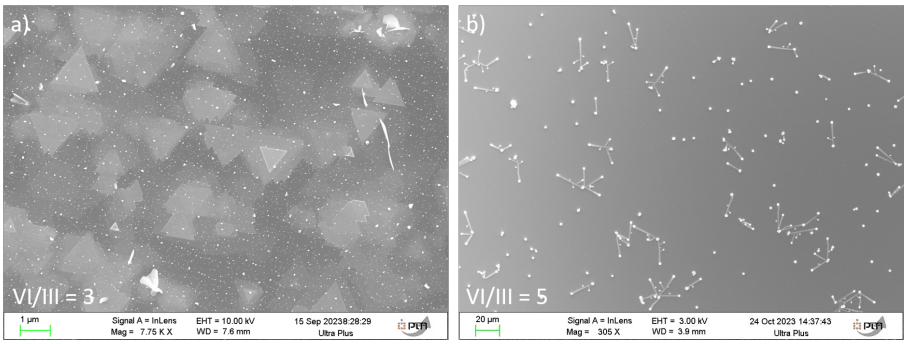


Figure 4.8: Images MEB montrant l'influence du ratio VI/III pour une durée de croissance identique (avec un ratio de pulse In/In+Se constant). On note une transition entre une croissance bidimensionnelle pour un flux d'In de 50 sccm(a) et une croissance de NR pour un flux d'In de 30 sccm(b). On notera le grossissement différent sur les deux images.

Comme indiqué précédemment, la Fig. 4.8 met en évidence une transition entre un mode de croissance bidimensionnelle « classique » et une croissance catalysée, a priori, VLS (nous le

confirmerons plus tard). Les NRs obtenus s'organisent sous la forme de petits « clusters », constitués de rubans d'environ 20 µm de long et 1 µm de large, présentant, a priori, des orientations préférentielles. Les couches 2D, quant à elles, présentent des domaines multicouches, plutôt bien délimités. On remarque de nombreuses petites billes à la surface ; celles-ci apparaissent localisées le long de ligne présentant un espacement régulier. Cet espacement correspond aux largeurs de marche attendues sur le substrat.

Pour poursuivre l'étude, nous nous sommes également intéressés à l'effet d'une augmentation du ratio VI/III obtenue en modifiant la durée des pulses (les flux instantanés In et Se restent inchangés). Nous avons ainsi réduit la durée du pulse indium de 3s à 2s : la Fig. 4.9.a est une image MEB de la plaque obtenue avec le pulse à 2s, la Fig. 4.9.b est quant à elle notre point de comparaison avec la durée du pulse d'In à 3s, déjà observer dans la Fig. 4.8.a.

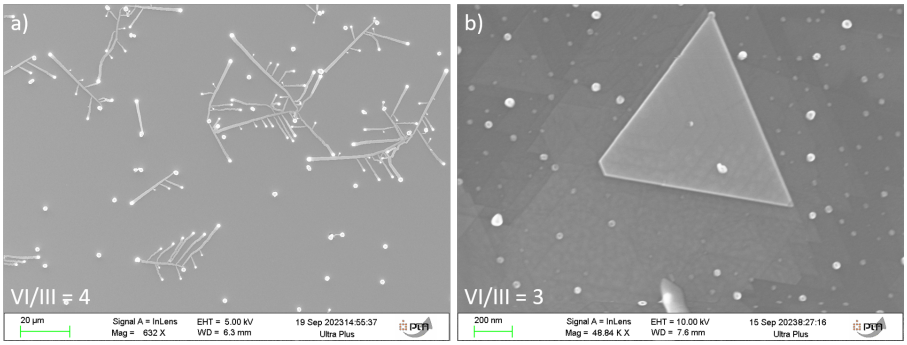


Figure 4.9: Images MEB montrant l'évolution NRs/2D lors d'une diminution du ratio VI/III = 4 (a) à VI/III = 3 (b). On remarque de nombreuses billes à la surface de (b). L'échantillons correspond d'ailleurs à celui de la Fig. 4.8.a (flux In de 50sccm). On notera le grossissement différent sur les deux images.

On peut ainsi observer sur la Fig. 4.9, une nouvelle occurrence de la transition entre la croissance de NRs et la croissance d'une couche 2D, similaire à celle de la Fig. 4.8. Cela confirme que cette transition est bel et bien liée au ratio VI/III. On note néanmoins des différences dans la morphologie et la densité des rubans obtenus avec un ratio VI/III de 4 ou de 5. Un ratio plus faible semble conduire à une arborescence plus prononcée des NRs, peut-être grâce à la plus grande quantité d'indium disponible.

Si l'on s'intéresse un peu plus en détails à nos NRs de la Fig. 4.9.a, on peut voir que ceux-ci semblent suivre des directions préférentielles, à approximativement 60° les unes des autres. De même lorsque l'on mesure les angles pris par les différents embranchements des NRs. Cela nous fait soupçonner l'existence d'une relation assez forte entre l'orientation du ruban et la structure du substrat sous-jacent (dans notre cas, du silicium d'orientation (111)). Pour vérifier cette relation, on a donc réalisé un essai de croissance sur un substrat Si(100). La recette utilisée est celle de la Fig. 4.9.a. Le résultat est présenté sur la Fig. 4.10 ci-dessous.

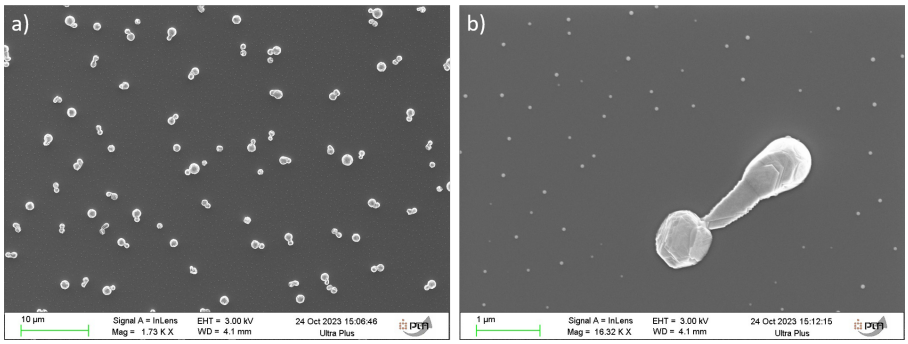


Figure 4.10: Images MEB d'un essai de croissance de NRs InSe sur substrat Si(100). On observe en (a) une vue globale de la surface de l'échantillon, on remarque une absence de croissance de NRs. L'image (b) est une vue détaillée sur ce qui semble être une « amorce » de croissance de NR. On notera le grossissement différent sur les deux images.

Nous allons tout d'abord examiner la Fig. 4.10.a. On peut d'ores et déjà observer que l'aspect des objets obtenus est très différent de ceux de laFig. 4.9.a. On remarque en effet l'absence de NRs. On voit en revanche qu'ils sont remplacés par des ensembles de deux petites billes, « jointes » l'une à l'autre. Plus en détails (Fig. 4.10.b), on remarque qu'elles sont jointes/séparées par un petit ruban. Les rubans ne présentent pas d'orientations particulières. On remarque aussi sur cette image que le substrat est constellé de petites billes (< 100 nm de diamètre). On notera d'ailleurs la zone autour de ce qui ressemble à une « amorce » de NR. On observe aussi une forte cristallisation de la surface des billes, qui apparaissent facettées.

Avec tous ces éléments, on peut déterminer que la croissance des NRs a – à priori – bien commencé. Mais on voit qu'elle s'est arrêtée très vite (l'amorce de ruban fait moins de 1µm de long). On suppose que cela est lié à l'influence du substrat, avec le passage d'un substrat de type 100 (cubique) à un substrat de type 111 (hexagonal). Ce changement de surface a eu pour effet soit d'empêcher le déplacement de la bille de catalyseur, soit de gêner la croissance du ruban passée une certaine longueur. Il nous est difficile de savoir exactement. Un changement de la passivation de la surface du substrat peut également en être à l'origine de cette différence. En effet, les substrats présentent une couche de passivation d'aspect morphologique notablement différent entre ces deux cas, tel qu'observer dans la thèse de P.Hauchecorne [1]. Au vu de ce résultat, nos essais resteront sur substrat Si(111).

Évolution de la croissance des NRs au cours du temps

Nous avons ensuite étudié plus en détail la dynamique de croissance des NR, on suppose que celle-ci suit un mode VLS assez classique, déjà observé dans la littérature sur les TMDCs. Nous avons tout d'abord étudier l'évolution des rubans en fonction du temps de croissance, afin de mieux cerner cette dynamique, en s'intéressant à leur morphologie et leurs caractéristiques physico-chimiques. Nous espérons, par cette observation, obtenir une idée des différents mécanismes à l'œuvre dans la croissance des NRs, afin de proposer des pistes d'amélioration.

Pour cette étude, nous sommes partis sur les paramètres de croissance de la Fig. 4.9.a. Nous ne changerons ici que le nombre de cycles (le temps de croissance total). Les paramètres sont repris dans le tableau ci-dessous :

Table 4.1: Paramètres utilisés pour l'étude de la croissance au cours du temps

	Pulse In	**Pulse In + Se**
Température	490 °C	490 °C
Pression	20 torr	20 torr
Flux In	50 sccm	50 sccm
Flux Se	0 sccm	600 sccm
Temps de pulse	2 s	1 s

Nous avons ainsi réalisé quatre échantillons à : 50 cycles, 100 cycles, 300 cycles et 500 cycles. La Fig. 4.11 ci-dessous présente l'aspect global des quatre échantillons.

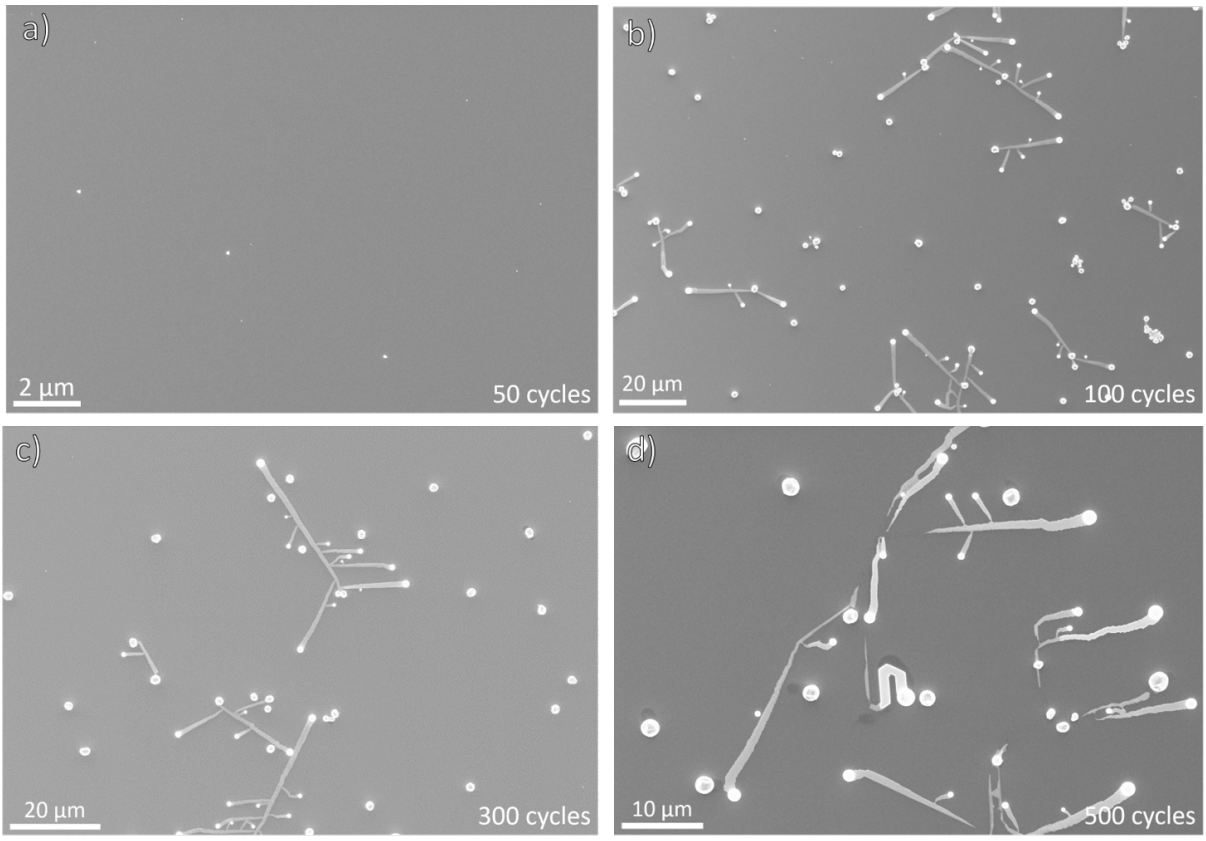


Figure 4.11: Images MEB des NRs à paramètres fixes en fonction du temps de croissance (nombre de cycles). Le cliché (a) correspond à un temps de croissance de 150 s (50 cycles), (b) 300 s (100 cycles), (c) 900 s (300 cycles) et (d) 1500 s (500 cycles). On notera le grossissement différent sur les images.

On peut tout d'abord observer qu'après 50 cycles (Fig. 4.11.a) la surface ne présente pas de NR, mais seulement des petites billes. Ce résultat, comparé à l'échantillon obtenu pour 100 cycles (Fig. 4.11.b), qui, lui, présente des rubans, montre que la croissance des rubans possède un délai d'incubation compris entre 50 (150 s) et 100 cycles (300 s). On observe aussi que les rubans présentent des directions préférentielles et se trouvent dans le plan du substrat. Si l'on

continue la croissance jusqu'à 900 s de croissance (Fig. 4.11.c), on remarque que la longueur des rubans a augmenté (environ 15 µm après 100 cycles à 30 - 40 µm après 300 cycles), soit une vitesse de croissance d'au moins 25 nm s^{-1}. On commence également à observer un « inverse tapering » des rubans. On remarque aussi que les rubans ont formé de multiples « branches », phénomène déjà amorcé à 300 s de croissance (Fig. 4.11.b). En prolongeant encore la croissance jusqu'à 1500 s (Fig. 4.11.d), l'échantillon présente un aspect bien différent : les rubans sont moins ordonnés, on observe des recroissances à leur surface (visibles, entre autres, via les fortes différences d'épaisseur) et une cristallisation marquée de la surface de nombreuses billes. Un exemple en est présenté dans la Fig. 4.12.

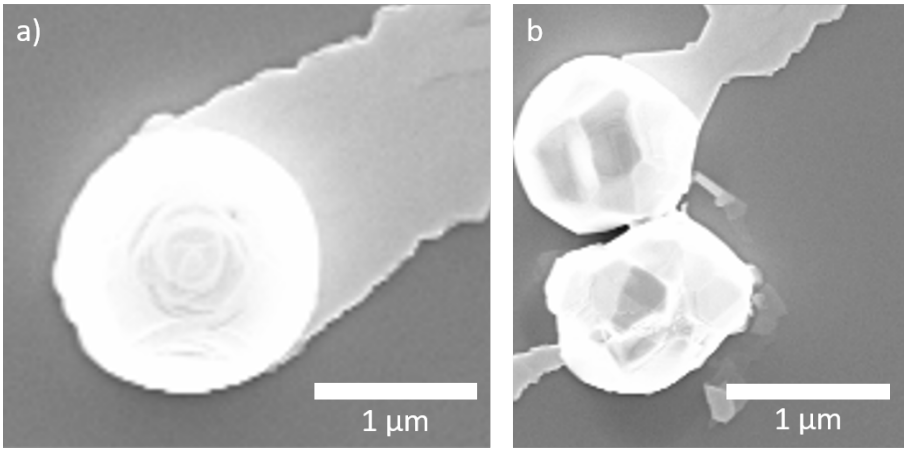


Figure 4.12: Images MEB de deux billes présente à la surface de l'échantillons NR à 500cycles. a) Billes catalyseur non « empoisonnée », sans cristallisation de surface anormale ; (b) Bille « empoisonnée, un facettage notable de la surface est visible.

On remarquera, bien entendu, sur chaque échantillon la présence d'une bille à l'extrémité des NRs. C'est généralement un marqueur fort indiquant que la croissance suit un processus VLS. Afin d'étudier plus en détail les mécanismes de croissance du ruban, nous allons observer la morphologie des NRs obtenus précédemment ; c'est l'objet de la partie ci-dessous.

Morphologie des rubans InSe

Nous allons désormais nous intéresser à la morphologie des NRs InSe obtenus. Nous allons tout d'abord étudier leur forme générale par des observations MEB et AFM. À partir de là, nous étudierons leurs propriétés physico-chimiques par spectroscopie Raman et microscopie TEM.

Les Fig. 4.13.a et Fig. 4.13.b présentent une vue rapprochée de NRs. On peut observer plusieurs caractéristiques intéressantes : les bords des rubans sont en dent de scie, aspect assez typique des croissances bidimensionnelles. Cette morphologie correspond aux arêtes des domaines d'InSe (directions *arm-chair* ou *zig-zag*) ; elles sont clairement identifiables grâce aux successions d'angles de 60°.

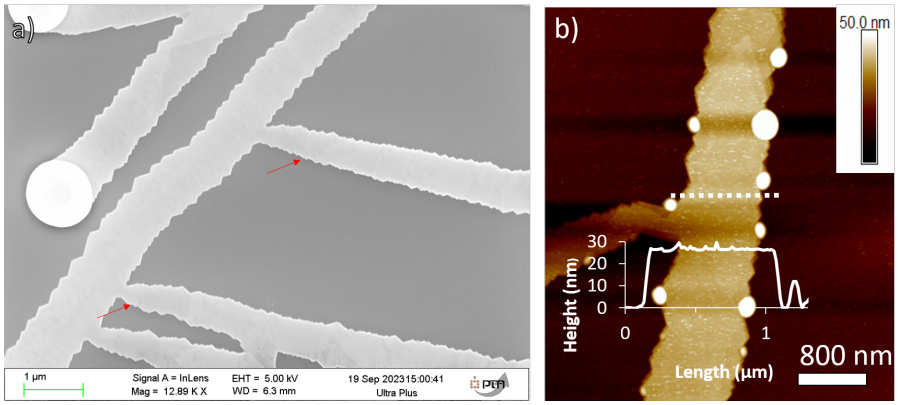


Figure 4.13: Morphologies des NRs obtenus pour une croissance de 300 cycles (900s). (a) Image MEB rapproché d'un ensemble de rubans ; (b) Image AFM d'un ruban.

Il est néanmoins probable qu'une partie de ces domaines résulte de recroissances d'InSe à la surface du NR, après la catalyse du ruban (comme on peut l'observer en Fig. 4.11.d). On distingue également de nombreuses billes en bordure des NRs. Une mesure de l'épaisseur des NR montre qu'ils font environ 25 nm (soit une trentaine de monocouches). Néanmoins, d'autres NRs présentent une épaisseur moyenne inférieure (proche de 15 nm). On observe aussi en Fig. 4.13.a, sur l'une des « branches » du NR principal (indiqué par une flèche rouge), une augmentation progressive de la largeur du ruban, similaire à celui du ruban principal. Ce qui semblerait indiquer un phénomène d'« *inverse-tappering* ». Ce qui est indicatif que nous observons un surplus d'indium dans la recette, étant donné qu'une partie de celui-ci ne réagit donc pas avec le sélénium.

Nous avons poursuivi les observations par des spectres Raman à la surface des NRs et sur les billes (mesures répétées sur plusieurs objets, donnant les mêmes résultats que celui présenté). La Fig. 4.14 (ci-dessous) présente les spectres obtenus pour une puissance d'excitation de 0.43 mW à 473 nm.

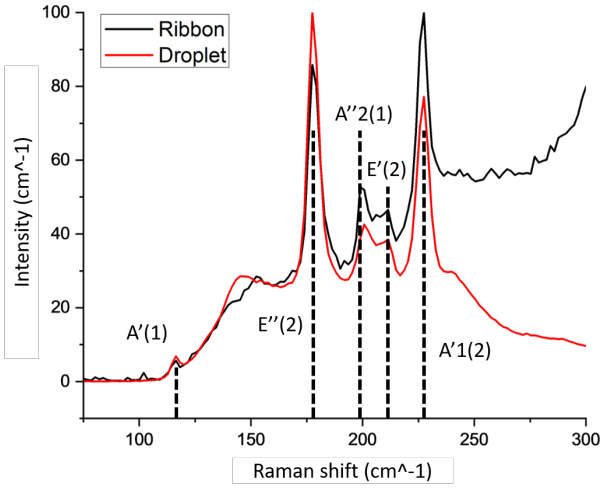


Figure 4.14: Spectres Raman obtenus à la surface d'un NR d'InSe et à la surface d'une bille. Les conditions d'illumination sont $\lambda = 473$ nm avec une puissance lumineuse de P = 0.43 mW.

Les spectres montrent que les principaux pics Raman des NRs et des billes sont très proches. On notera principalement les pics correspondant aux modes A'1(1), E"(2), A2"(1)E'(2) et A'1(2)

de l'InSe ; aucun autre pic significatif n'est observé. On remarquera néanmoins une « bosse » dans la zone 130cm^{-1} – 150cm^{-1} qui peut correspondre à des modes de l'In_2O_3 ou du In_2Se_3. L'apparition de modes liés à l'InSe (ou à des produits de son oxydation) suggère une structure cœur-coquille des billes : cœur d'indium et coquille InSe (visible par le facettage des billes, cf. Fig. 4.11.d ou Fig. 4.13.a). Nous n'observons pas de décalage en énergie [26] des modes InSe par rapport au bulk, ce qui permet d'estimer l'épaisseur minimal du ruban comme étant de plus de dix ML, en accord avec la cartographie AFM présenté en Fig. 4.13.b.

Nous avons poursuivi l'étude des NRs par microscopie TEM haute résolution (réalisée par H. Okuno, CEA/IRIG). La lame a été préparée en FIB-STEM, avec une coupe transverse au ruban ; l'observation couvre donc toute la largeur du NR. Deux zones jugées intéressantes sont montrées : en bordure du ruban (Fig. 4.15.a) et vers le milieu (Fig. 4.15.b).

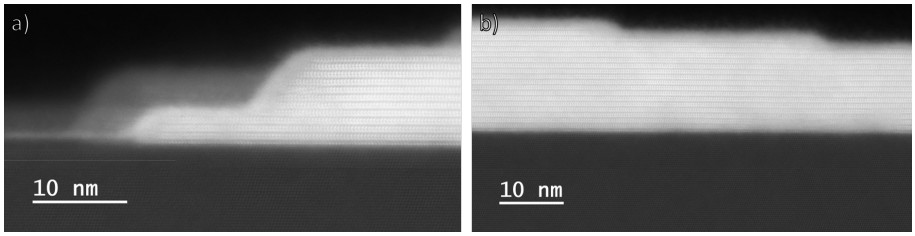


Figure 4.15: Images HR-TEM obtenues sur un NR d'InSe. (a) Bordure du ruban ; (b) Milieu du ruban.

Le NR apparaît constitué de feuillets 2D bien nets : signe d'un InSe de bonne qualité. Son épaisseur est d'environ 25 nm ($\approx$ 3030 ML). L'étude (les images haute résolution sont présenté en annexe) révèle la présence majoritaire de la phase γ-InSe ; on observe localement la présence de la phase ε- ou β-InSe après une dizaine de ML de γ-InSe.
Sur les deux zones, on distingue une couche de passivation en surface du substrat, apparemment constituée de deux atomes : vraisemblablement ½ ML d'InSe (détails en Fig. 4.18), ce qui signifie une terminaison sélénium. Ces changements de phase sur l'épaisseur du NR ont été observé récemment dans la littérature [9]. Aucun lien chimique n'est constaté entre le NR et le substrat au passage de marche. Sur le dessus du NR, une couche amorphe régulière, sans doute de l'In_2O_3, est visible. On remarque que celle-ci a une épaisseur très régulière le long du ruban. Les observations TEM ayant été faites plusieurs mois après l'épitaxie, cette couche suggère une passivation efficace du ruban par son oxyde.

Ces observations confirment que nous avons obtenu, par VLS, des NRs d'InSe de bonne qualité structurale. Nous poursuivrons donc leur caractérisation en suivant le déroulement de leur croissance : de la formation des billes à l'oxydation des NRs après croissance.

4.2.3 Déroulement de la croissance des NRs InSe

Obtention des billes

Nous allons désormais nous intéresser à la première étape de la croissance des NRs : l'obtention des billes de catalyseur. Ces billes sont d'importance pour nos travaux pour deux raisons : premièrement, dans le cas des NRs, elles agissent comme catalyseurs et permettent ainsi la croissance des NRs ; deuxièmement, nous supposons qu'une nucléation via ces billes joue également un rôle important dans la croissance des couches bidimensionnelles. Nous allons tout d'abord nous pencher sur la problématique de la sélectivité des éléments III/VI, puis nous étudierons brièvement la croissance de ces billes.

« Sélectivité » du catalyseur : Indium ou Sélénium

Nous allons tout d'abord répondre à notre première problématique : pourquoi obtenons-nous des billes majoritairement composées d'indium, alors que le flux de sélénium est proche de celui de l'indium dans la recette ? Deux phénomènes peuvent l'expliquer : la faible décomposition du précurseur sélénium (DiPSe) à la basse température de croissance, et la désorption du sélénium à la surface du substrat. Dans notre cas, nous supposons que la cause principale est la désorption du Se, étant donné la faible décomposition des deux précurseurs In et Se à la température de travail.

On peut étudier cela en comparant la pression de vapeur saturante du sélénium et de l'indium (ainsi que du gallium). On observe ainsi que le sélénium, contrairement aux éléments III ($p_{\text{vapeur-In}} = 55 \times 10^{-12}$ Torr a une pression de vapeur saturante à nos températures de croissance (490°C – 510°C) bien plus élevé (de l'ordre de la dizaine de Torr). La Fig. 4.16 ci-dessous permet de le constater.

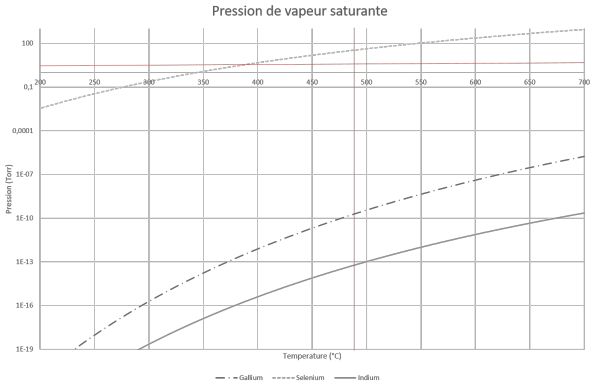


Figure 4.16: Diagramme PT d'après [32] et [31] illustrant l'évolution de la pression de vapeur saturante pour trois éléments: gallium, indium et sélénium. Les traits rouges indiquent nos conditions expérimentales de croissance. On note que le l'indium à une pression de vapeur saturante bien plus faible que celle du sélénium.

Dans nos conditions « classiques » de croissance des NRs, les paramètres sont les suivants :

Température réacteur	490°C
Pression réacteur	20 torr
Pression de vapeur In	55×10^{-12} torr
Pression de vapeur Se	33 torr
Pression partielle In (estimé)	0.03 mtorr
Pression partielle Se (estimé)	0.34 mtorr

Table 4.2: Récapitulatif des paramètres (observés ou estimés) de croissance du sélénium et de l'Indium. On remarque que l'indium est à saturation, contrairement au sélénium.

Avec les pressions partielles approximées comme étant $P_x = \dfrac{\theta_x}{\theta_{H_2}} P_{\text{tot}}$ étant donné que $\theta_{H_2} \gg \theta_{\text{In}}$ ou θ_{Se} ; avec θ_x correspond au flux de l'élément x. On peut estimer les flux nets de désorption

à la surface du substrat via la relation de Herzt-Knudsen :

$$f_+ = \alpha \frac{P_{\text{sat}} - P_{\text{partiel}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Dans notre cas, on obtient (approximativement) :

- Pour le sélénium : $P_{\text{sat}} - P_{\text{partiel}} = 3 \times 10^3$ Pa
- Pour l'indium : $P_{\text{sat}} - P_{\text{partiel}} = -4 \times 10^{-3}$ Pa

Ce qui nous donne : $f_{\text{Se}} > 0$ et $f_{\text{In}} < 0$[1]. Ce qui signifie un flux de désorption positif dans le cas du sélénium et un flux de désorption négatif (ou autrement dit un flux de condensation) dans le cas de l'indium. Remarque : le gallium a le même comportement que l'indium.

Ces caractéristiques conditionnent l'intégralité de nos expériences (sur ce chapitre mais aussi sur les croissances de couches 2D du chapitre 2). On peut ainsi conclure, que, étant donné nos conditions, l'apparition de billes Se est à priori difficile. De même, ces conditions impactent la dynamique de croissance. En effet, vu que le sélénium condense mal sur l'échantillon, la majorité du sélénium disponible pour la croissance est celui réagissant directement avec l'indium sur la plaque. Cela signifie que la vitesse de croissances est à priori limité par la disponibilité du sélénium à la surface. Cela a des effets notables sur les dynamiques VLS.

Phénomène de croissance des billes

Il est désormais temps d'étudier les phénomènes mis en jeu au cours de la croissance des gouttelettes d'indium à la surface du substrat. En général, la formation des gouttelettes résulte de l'interaction simultanée de plusieurs processus, qui contrôlent la taille et la distribution spatiale de ces billes.

En premier lieu, la maturation d'Ostwald (Ostwald ripening, Fig. 4.17) conduit à la dissolution préférentielle des gouttelettes d'indium de plus petit rayon au profit des plus grandes, plus stables thermodynamiquement. Les petites gouttelettes se dissolvent partiellement, libérant des adatomes d'indium qui diffusent à la surface du substrat avant d'être capturés par des gouttelettes voisines. Cette redistribution crée autour de chaque gouttelette une zone d'appauvrissement en matière – souvent désignée comme « zone d'exclusion » (Fig. 4.17) – et conduit à une augmentation progressive du rayon moyen des gouttelettes au détriment de leur densité surfacique globale. Des phénomènes de coalescence peuvent également survenir lorsque deux gouttelettes liquides proches fusionnent.

Enfin, le flux d'indium issu de la décomposition thermique des précurseurs alimente en continu la surface du substrat. Les adatomes ainsi générés migrent selon un gradient de concentration et de potentiel chimique, conformément à un régime de diffusion suivant la loi de Fick, avant de s'incorporer aux interfaces bille/substrat, favorisant la croissance des gouttelettes. Le flux de sélénium est supposé avoir un faible impact tant que les billes indium n'atteigne pas une taille minimale pour démarrer la réaction VLS.

[1] On ne donne ici qu'une estimation du flux à la surface. On s'intéresse ici à l'ordre de grandeur et aux signes des flux théoriques.

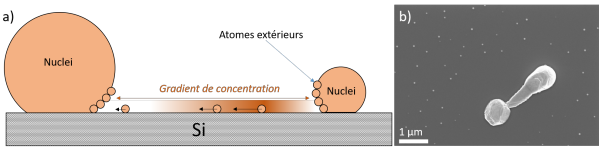


Figure 4.17: Illustrations du phénomène de maturation. (a) Dissolution des gouttelettes de plus petit rayon ; (b) Image MEB montrant une zone d'exclusion autour d'un nano-objet.

Passivation du substrat

Maintenant que nous avons (rapidement) évoqué la formation des billes, il est temps de se demander sur quelle surface elles se forment. Les clichés TEM déjà observés en Fig. 4.15 apportent une réponse : ils révèlent la présence d'une passivation du substrat sous les rubans. On observe en effet une demi-monocouche (½ ML) d'InSe à l'interface entre le substrat du Si et le NR ; on remarquera d'ailleurs que cette passivation est également obtenue pour les couches InSe bidimensionnelles, ce qui suggère une passivation similaire lors de la croissance d'InSe.

Contrairement à la passivation observée avec le GaSe (Fig. 4.18.b), la couche de passivation ne révèle pas de discontinuité au niveau des marches du Si (Fig. 4.18.a). La cause de cette différence reste incertaine. Mais on peut supposer un effet de la croissance VLS (étant donné que la nucléation se passe ici à l'interface bille/NR et non pas directement sur le substrat).

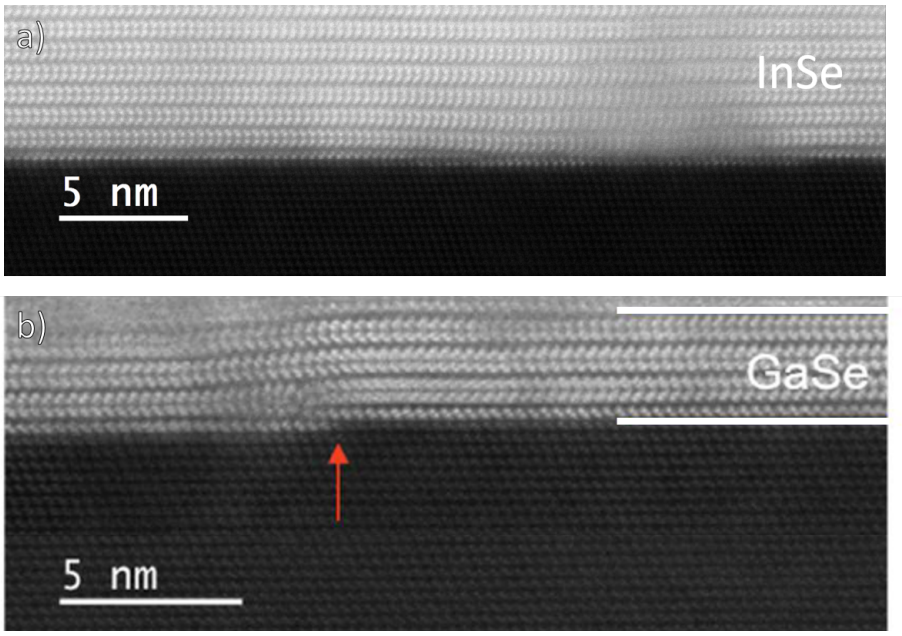


Figure 4.18: Observation de la couche de passivation dans le cas : a) d'une croissance d'InSe, b) d'une croissance de GaSe (d'après [14]). On note la discontinuité au niveau de la marche du substrat pour le GaSe (indiqué par une flèche rouge).

Cette passivation a probablement un impact significatif sur la croissance. Nous supposons qu'elle joue un rôle déterminant dans l'orientation des rubans par rapport au substrat et dans leur mode de croissance VLS in-plane. Cette passivation par l'InSe est absente des travaux antérieurs. Ils nous semblent qu'elle est rendue possible par le mode pulsé employé ici. Elle pourrait autoriser une croissance proche d'un régime vdW, nous rapprochant ainsi des conditions décrites pour les rubans de MoS_2 [49] par exemple.

La caractérisation de cette couche de passivation est délicate. Dans le cas des mesures Raman,

nous n'avons jamais détecté de pics pouvant y être liés. Soit les pics Raman caractéristiques de cette demi-monocouche diffèrent significativement de ceux de l'InSe et nous ne les avons pas identifiés, soit l'intensité des pics liés à cette demi-monocouche est de trop faible intensité et nous n'avons pas la sensibilité instrumentale pour les mesurer. Côté bibliographie, une seule publication [39] mentionne de cette ½ ML et évoque un impact électrique potentiellement significatif.

Quant à la stabilité de cette couche, la Fig. 4.19 (ci-dessous) fournit des indices. Le cliché TEM montre que la ½ ML apparait totalement amorphisée dans les zones exposées à l'air (zones non recouvertes par le NR). Le substrat de Si sous-jacent présente lui aussi une fine couche amorphe. Deux scénarios peuvent l'expliquer :

- La demi-monocouche d'InSe, très sensible à l'oxygène, s'oxyde à l'air ; cet oxyde, non passivant, expose ensuite progressivement le Si monocristallin à l'oxygène, formant une couche de SiO_2.
- L'oxygène diffuse à travers la demi-monocouche d'InSe et initie la formation de SiO_2 ; l'augmentation de volume de l'oxyde déforme alors la ½ ML d'InSe, qui finit par s'amorphiser.

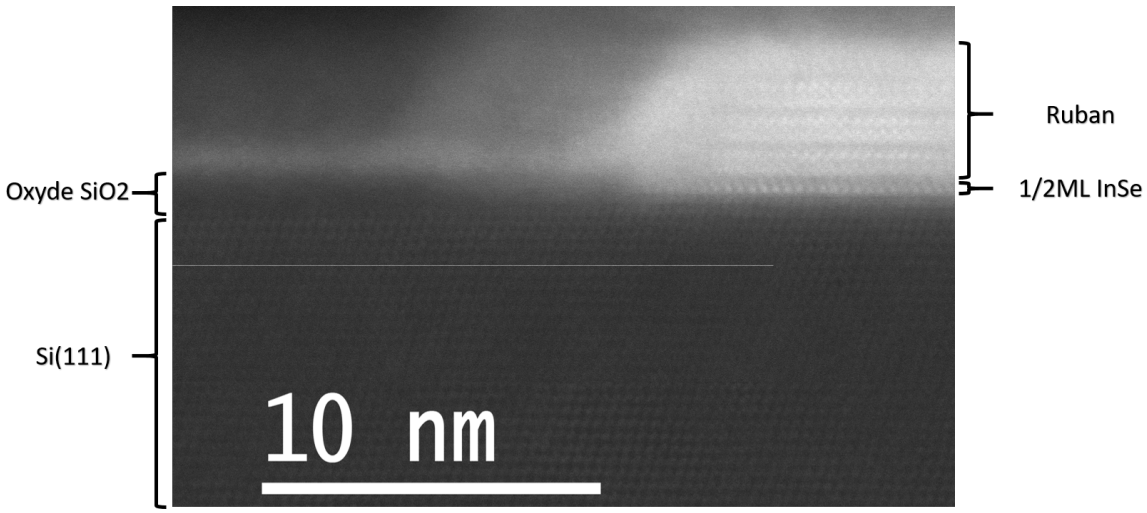


Figure 4.19: Vue en coupe d'un ruban d'InSe. La couche de passivation d'InSe est bien visible sous le ruban. On remarque aussi sur l'image une partie de NRs visible en arrière-plan. Ceci est liée au flanc non rectiligne des NR, tel que visible en Fig. 4.15.

Croissance VLS des rubans

Nous allons désormais nous intéresser à la croissance des rubans eux-mêmes. La croissance VLS est un sujet d'intérêt abondamment discuté dans la littérature ; nous ne présenterons donc ici que les particularités de nos NRs. Nous nous réfèrerons à la littérature pour les mécanismes généraux.

Nos croissances semblent suivre un mécanisme proche de celui observé par Li et al [49] pour le MoS_2. Dans leurs travaux, des NRs de MoS_2 sont épitaxiés sur un substrat recouvert d'une couche continue de MoS_2 par un mécanisme VLS utilisant une bille de NaCl comme catalyseur. Les NRs obtenus ressemblent beaucoup aux nôtres et présentent des caractéristiques similaires : directions préférentielles et arborescence marquée.

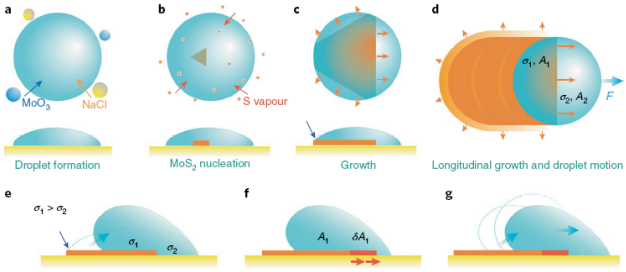


Fig. 5 | Schematic illustration of the possible ribbon formation mechanism. a–d, The proposed mechanism of VLS growth involves: liquid droplet formation due to the reactions of vapour-phase MoO_3 and NaCl (**a**); nucleation at the droplet/substrate interface (**b**); lateral growth (**c**); horizontal displacement of the droplet and continuous growth of the ribbon (**d**). The motion of the droplet is induced by the interfacial energy difference between the droplet/ribbon (σ_1) and droplet/substrate (σ_2) interfaces, which have areas of A_1 and A_2, respectively. The droplet exhibits poorer wettability on the ribbon than on the growth substrate for $\sigma_1 > \sigma_2$. **e**, Dewetting of droplet from the edge of the droplet (blue arrows in **c** and **e**) results in a quasi-equilibrium state. **f**, Interfacial growth of the ribbon increases the free energy by $\delta G_{int} = (\sigma_1 - \sigma_2)\delta A_1$. **g**, The droplet horizontally displaces to maximize A_2, thereby minimizing G_{int} and restoring the quasi-equilibrium state as illustrated in **e**.

Figure 4.20: Figure d'après Li et al [49]. Illustration du mécanisme de croissance proposée.

Le mécanisme proposé est le suivant Fig. 4.20 : Dans les conditions de croissance utilisées, une gouttelette Na-Mo-O est formée (a). Celle-ci va agir comme catalyseur. Il s'enrichit rapidement en soufre jusqu'à saturation (b). A l'interface bille/substrat, des germes de MoS2 se forme (b-c), suivant les mécanismes observés classiquement en VLS.

Il est proposé que la croissance dans le plan (par opposition aux croissance hors plan « en forêt ») est gouvernée par les différences d'énergie d'interface bille/ruban et bille/substrat (tel qu'expliqué dans la Fig. 4.1). Il est néanmoins noté que ce mécanisme n'est pas encore bien compris.

On peut noter quelques différences entre ces travaux et les nôtres : concernant la nature du catalyseur (hétérogène vs homogène), les épaisseurs obtenues (quelques ML contre 10 nm – 20nm dans notre cas) et bien sûr la nature des espèces présentes On considère qu'il s'agit d'une référence intéressante pour étudier le mécanisme et pour optimiser la croissance des NRs.

Nucléation des rubans et temps d'incubation

La première étape de la croissance des NRs est leur nucléation à l'interface bille/substrat. La nucléation, abondamment étudiée dans la littérature, semble ici suivre les mécanismes habituellement décrits pour les NRs. En revanche, nous devons expliquer la présence d'un temps d'incubation. Un exemple est présenté sur la figure ci-dessous (Fig. 4.21).

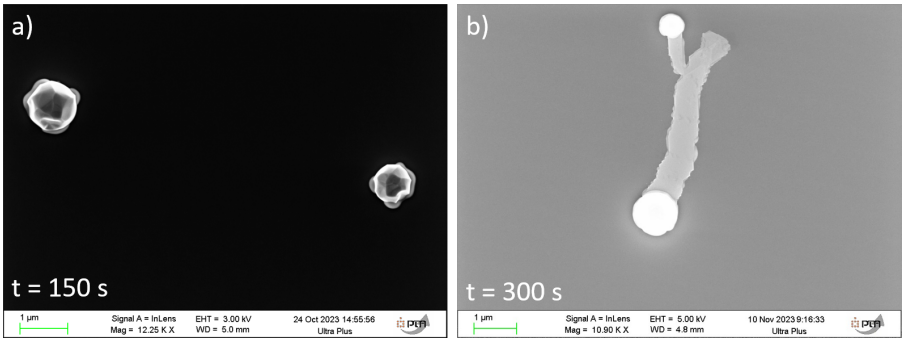


Figure 4.21: Exemple du temps d'incubation observé sur une recette de NRs à 20torr et à T = 490°C. Le pulse In est de 2s à 50sccm, le pulse In+Se est de 1s à 50sccm In + 600sccm Se. (a) résultat à t = 150 s, la croissance des NRs n'a pas encore commencé ; (b) résultat à t = 300s, la croissance VLS des NRs a bien débuté.

On constate donc un temps d'incubation non négligeable d'au moins 150 s. Ce phénomène, déjà rapporté dans la littérature [50], peut s'expliquer par la nécessité pour les gouttelettes d'atteindre une taille critique permettant une réaction VLS continue, grâce à un apport suffisant d'éléments VI assurant la poursuite de la croissance.

Invert-tappering et mécanisme d'arborescence des rubans

Nous avons deux spécificités de nos NRs à expliquer : l'invert-tappering et l'arborescence des NRs. La Fig. 4.22 ci-dessous présente un exemple de ces deux phénomènes.

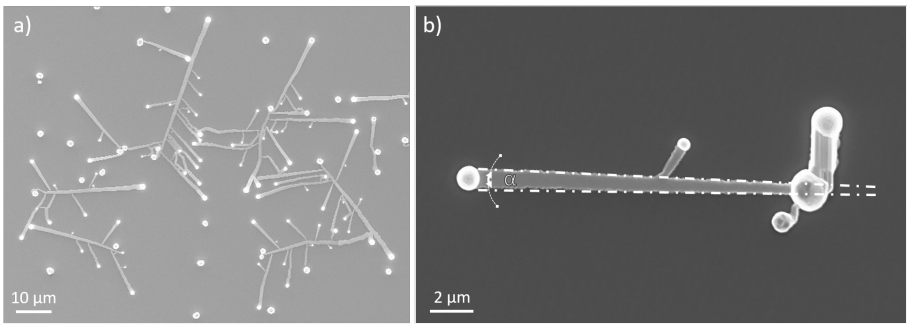


Figure 4.22: (a) Exemple d'arborescences sur un échantillons de NRs ; (b) Mise en évidence du phénomène d'invert-tappering d'un NR. On observe bien l'augmentation de la largeur du NR et l'angle formé par les deux flancs du NR (noté α).

L'inverse tapering d'un nano-ruban résulte, dans notre cas, d'un mécanisme assez simple. Notre recette utilise l'indium comme catalyseur ; or le flux d'indium injecté est supérieur à celui requis pour la croissance du ruban, ce qui provoque une augmentation du diamètre des billes au cours de la recette. Comme la largeur du ruban est directement liée à la taille de l'interface bille/substrat (l'angle de mouillage restant constant), le ruban s'élargit au même rythme que la bille. Un tel phénomène n'apparaîtrait pas avec un hétérocatalyseur (par exemple, une bille d'indium pour un nanofil GaSe), et il serait a priori évitable en ajustant le flux VI/III de la recette au cours de la croissance.

Le cas de l'arborescence des NRs est plus complexe. Les NRs secondaires semblent croître, a priori, via les mêmes mécanismes que les rubans principaux. L'apparition des branches semble venir de la formation de billes d'indium sur les flancs des NRs. Ces billes peuvent provenir de deux mécanismes :

- Via la diffusion d'indium de la surface du substrat vers les flancs du NR, qui formerait alors des billes
- Par diffusion de l'indium de la bille « principale » le long des flancs du ruban, suivie de la formation des billes puis de la croissance de NRs secondaires [51].

Dans le cas de la deuxième hypothèse, il semblerait que la densité des branches soit contrôlable via l'environnement de croissance [51], permettant soit leur surpression, soit à leur augmentation/exploitation pour créer des réseaux de NRs. On peut aussi supposer que les deux phénomènes ont lieu en même temps.

4.2.4 Stabilité des rubans à l'oxydation

Une problématique majeure concernant les matériaux 2D est celle de leur stabilité. En effet, pour de nombreux composés, on observe une oxydation particulièrement rapide des couches (de l'ordre de l'heure dans certains cas), aussi bien à l'atmosphère ambiante que durant différentes étapes technologiques (via l'exposition à de hautes températures ou à des environnements chimiques oxydants ou réducteurs).

Dans le cas de l'InSe et du GaSe sous forme de couches 2D, un oxyde natif est présent, mais il ne semble pas passivant : il ne protège pas les couches de l'oxydation [52]. La littérature – et nos propres échantillons – rapportent souvent une oxydation prononcée, menant typiquement à la disparition complète du signal Raman [17]. Néanmoins, il est rapporté que l'oxydation paraît se ralentir, voire se stabiliser avec le temps dans certains cas [19].

On observe dans nos études, qu'en fonction des échantillons, l'oxydation semble être plus ou moins rapide. La « qualité » de la surface (tailles des domaines, défauts, liaisons pendantes, etc) dépend très fortement des conditions d'élaboration. Par exemple, les échantillons obtenus par exfoliation n'ont pas les mêmes surfaces (on note par exemple de nombreuses liaisons pendantes au niveau des zones de ruptures mécaniques des couches) que ceux obtenus par épitaxie. Il s'agit certainement d'un facteur déterminant pour l'oxydation de ces matériaux, même si la littérature manque d'études systématiques sur le sujet. On peut donc supposer qu'une couche 2D parfaite (sans domaines isolés en surface) et avec peu de défauts (même si celle-ci présente toujours des interfaces, inhérente à la croissance) aura une vitesse d'oxydation bien plus faible qu'une couche partiellement continue et défectueuse. Le mécanisme gouvernant l'oxydation de l'InSe (et du GaSe) est d'ailleurs bien identifié. Il est lié à la présence de lacunes de sélénium dans la couche 2D [53]. Dans le cas des NRs, le ratio surface/volume important et la présence de nombreuses arêtes laisse penser à une oxydation rapide avec formation d'une coquille d'oxyde « épaisse » (une épaisseur d'oxyde de l'ordre de la moitié de l'épaisseur du NR est observable sur les coupes réalisés) selon un mécanisme proche de celui observé sur les NR de GaSe [14].

Pour y voir plus clair, nous avons donc étudié l'oxydation de nos NRs au cours du temps. Un premier spectre Raman a été obtenu juste après l'épitaxie (Fig. 4.14). Les échantillons ont ensuite été stockés (pendant 17 mois) à l'air ambiant, sans précaution particulière, et de nouveaux spectres ont été enregistrés (Fig. 4.23). On observe que les principaux pics Raman de l'InSe restent présents au cours du temps. Ainsi, la mesure réalisée environ 17 mois après la croissance, ne révèle pas d'évolution/dégradation significative des pics par rapport au spectre initial. Notons toutefois que, faute de spectre de référence, les intensités ne sont pas strictement comparables.

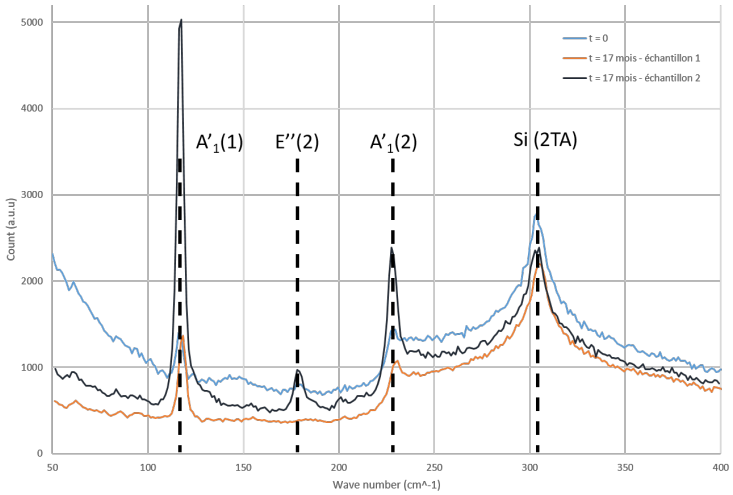


Figure 4.23: Suivie de l'oxydation des nano-rubans InSe. Les spectres Raman ont été obtenus avec une puissance P = 10mW à une longueur d'onde de 532nm pour un temps d'acquisition de 30s.

Des clichés HR-TEM (Fig. 4.24) ont été réalisés plusieurs mois après stockage sur l'échantillon « 1 ». Les lames, préparées dans la largeur du NR selon notre protocole habituel (cf. annexe), montrent une épaisseur de 11 ML ($\approx 9nm$). On peut aussi observer un empilement des couches compatible avec une phase de type γ-InSe [12].

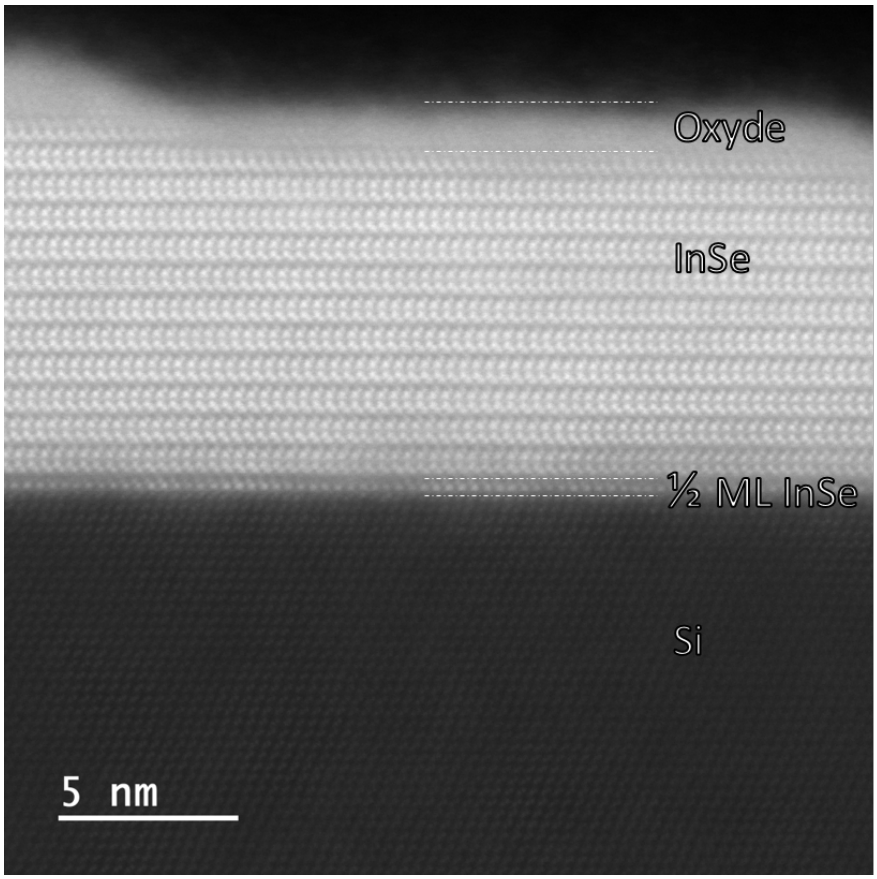


Figure 4.24: Coupe en HR-TEM d'un NR InSe. On localise bien la couche d'oxyde régulière à la surface du ruban.

La demi-monocouche d'InSe de passivation, déjà évoquée, est bien visible à la surface du Si. On n'observe pas de defaults particuliers sur la zone observée. On remarque en revanche une zone amorphisée d'environ 1 nm à la surface du NR, probablement liée à l'oxydation initiale.

Compte tenu de l'apparente stabilité des NRs dans le temps, nous supposons que cette couche amorphe agit comme une passivation. Pour tester cette hypothèse, différents points du NR ont été examinés (Fig. 4.25). Si l'on commence par observer un des bords du ruban, on peut remarquer que, la couche amorphe semble conserver une épaisseur similaire entre les différentes surfaces horizontales ($e \approx 1nm$) et une autre épaisseur similaire entre les différentes surfaces « verticales » ($e \approx 1.7nm$). C'est un phénomène que l'on vérifie également au centre du ruban lors de changement d'épaisseur.

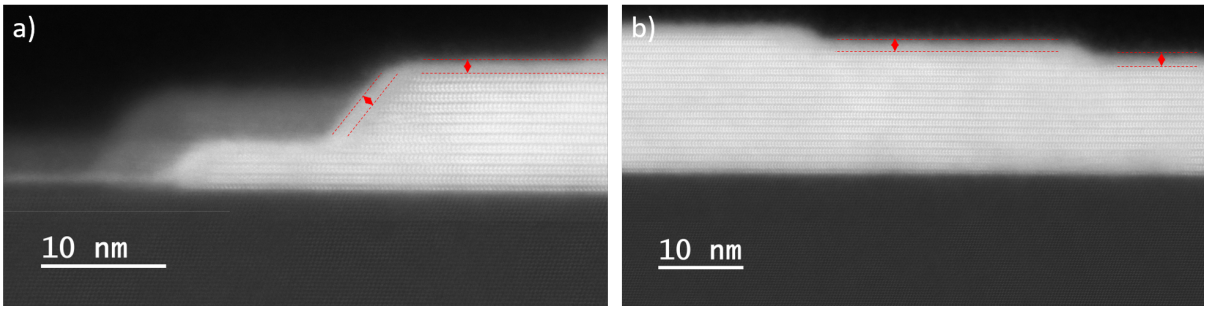


Figure 4.25: Coupes HR-TEM prises dans la largeur d'un NR InSe (déjà présentées en Fig14). a) Extrémité latérale d'un ruban ; b) Centre d'un ruban.

Le fait que cette épaisseur soit régulière le long des NR, couplé à l'âge des rubans, sont des indices indiquant que le phénomène d'oxydation de l'InSe (sous forme de NR) semble se limiter en épaisseur (on observe entre l'équivalent d'une à deux ML en épaisseur amorphisée). L'oxydation de l'InSe s'arrêterait ainsi via une auto-passivation par son oxyde. Cette passivation est très probablement liée à la grande qualité cristalline des NRs qui permet de créer une couche d'oxyde très régulière, qui servirait de barrière à l'oxygène.

4.3 Conclusion

Ce chapitre démontre la faisabilité de la croissance VLS de nano-rubans d'InSe auto-catalysés à partir de billes d'indium. Les rubans croissent dans le plan du substrat Si(111), selon des directions cristallographiques préférentielles et se regroupent en petits clusters. Les caractérisations Raman et HR-TEM confirment leur excellente qualité cristalline. L'étude a aussi mis en évidence la transition d'un régime de croissance bidimensionnelle vers un régime de croissance VLS de NRs *in-plane*.

Nous avons présenté des éléments expliquant le mode de croissance des rubans et nous avons donnés des hypothèses probables pour expliquer les différentes caractéristiques morphologiques des NRs obtenus. L'optimisation des parametres de croissance devrait permettre de former par exemple des réseaux réguliers de NR ou d'avoir un meilleur contrôle de leurs dimensions.

Le résultat le plus marquant concerne cependant la passivation des rubans. On observe en effet la formation d'une coquille d'oxyde ultrafine qui apparaît dès l'exposition à l'air et se stabilise rapidement en passivant le matériau cœur. Nous supposons que cette couche de passivation ultrafine est liée à la bonne qualité structurale des rubans et à l'absence de liaisons pendantes en surface. Ce résultat est particulièrement intéressant étant donné la sensibilité de l'InSe à l'oxydation.

Bibliography

[1] P. Hauchecorne, *Dispositifs optoélectroniques avec des teneurs en In et Ga réduites*. PhD thesis, Grenoble Alpe.

[2] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS_2," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1271–1275, Apr. 2010.

[3] H. Arora and A. Erbe, "Recent progress in contact, mobility, and encapsulation engineering of InSe and GaSe," *InfoMat*, vol. 3, pp. 662–693, June 2021.

[4] M. Malik, M. A. Iqbal, J. R. Choi, and P. V. Pham, "2D Materials for Efficient Photodetection: Overview, Mechanisms, Performance and UV-IR Range Applications," *Frontiers in Chemistry*, vol. 10, p. 905404, May 2022.

[5] Y. Wang, J. Chen, T. Hu, Y. Huang, W. Zhu, W. Li, Y. Hu, Z. Wei, Z. Fan, L. Zhao, and K. Wang, "High-Performance Ultraviolet Photodetector Based on the Vertical GaSe/GaN Heterojunction," *Small*, vol. 21, p. 2407473, Feb. 2025.

[6] F. Sui, M. Jin, Y. Zhang, R. Qi, Y.-N. Wu, R. Huang, F. Yue, and J. Chu, "Sliding ferroelectricity in van der Waals layered -InSe semiconductor," *Nature Communications*, vol. 14, p. 36, Jan. 2023.

[7] M. S. Claro, J. P. Martínez-Pastor, A. Molina-Sánchez, K. El, J. Grzonka, H. P. Adl, D. F. Marrón, P. J. Ferreira, A. Bondarchuk, and S. Sadewasser, "Van Der Waals Heteroepitaxy of GaSe and InSe, Quantum Wells and Superlattices," p. 42.

[8] M.-L. Touraton, *Direct epitaxy of III-V semiconductors on silicon substrate for photonic devices.* PhD thesis.

[9] M. Hilse, J. Rodriguez, J. Gray, J. Yao, S. Ding, D. S. H. Liu, M. Li, J. Young, Y. Liu, and R. Engel-Herbert, "Mixed polytype/polymorph formation in InSe films grown by molecular beam epitaxy on GaAs(111)B," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 9, p. 19, Feb. 2025.

[10] S.-W. Hsiao, C.-S. Yang, H.-N. Yang, C.-H. Wu, S.-K. Wu, L.-Y. Chang, Y.-T. Ho, S.-J. Chang, and W.-C. Chou, "Novel Method for the Growth of Two-Dimensional Layered InSe Thin Films on Amorphous Substrate by Molecular Beam Epitaxy," *Frontiers in Materials*, vol. 9, p. 871003, Mar. 2022.

[11] X. Zhang, T. H. Choudhury, M. Chubarov, Y. Xiang, B. Jariwala, F. Zhang, N. Alem, G.-C. Wang, J. A. Robinson, and J. M. Redwing, "Diffusion-Controlled Epitaxy of Large Area Coalesced WSe $_2$ Monolayers on Sapphire," *Nano Letters*, vol. 18, pp. 1049–1056, Feb. 2018.

[12] S. Song, S. Jeon, M. Rahaman, J. Lynch, D. Rhee, P. Kumar, S. Chakravarthi, G. Kim, X. Du, E. W. Blanton, K. Kisslinger, M. Snure, N. R. Glavin, E. A. Stach, R. H. Olsson, and D. Jariwala, "Wafer-scale growth of two-dimensional, phase-pure InSe," *Matter*, vol. 6, pp. 3483–3498, Oct. 2023.

[13] M. Martin, P. Pochet, H. Okuno, C. Alvarez, E. Bellet-Amalric, P. Hauchecorne, T. Levert, B. Pelissier, Borowik, F. Bassani, S. David, J. Moeyaert, and T. Baron, "200 mm-scale growth of 2D layered GaSe with preferential orientation," *APL Materials*, vol. 10, p. 051106, May 2022. Publisher: AIP Publishing LLCAIP Publishing.

[14] P. Hauchecorne, F. Gity, M. Martin, H. Okuno, S. Bhattacharjee, J. Moeyaert, D. Rouchon, B. Hyot, P. K. Hurley, and T. Baron, "Gallium Selenide Nanoribbons on Silicon Substrates for Photodetection," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, pp. 7820–7831, Aug. 2021.

[15] Y. Endo, Y. Sekine, and Y. Taniyasu, "Self-catalyzed vapor–liquid–solid growth of GaS nanobelt for nano-optoelectronic applications," *Applied Physics Letters*, vol. 126, Jan. 2025. Publisher: AIP Publishing.

[16] X. Li, L. Basile, B. Huang, C. Ma, J. Lee, I. V. Vlassiouk, A. A. Puretzky, M.-W. Lin, M. Yoon, M. Chi, J. C. Idrobo, C. M. Rouleau, B. G. Sumpter, D. B. Geohegan, and K. Xiao, "Van der Waals Epitaxial Growth of Two-Dimensional Single-Crystalline GaSe Domains on Graphene," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 8078–8088, Aug. 2015. Publisher: American Chemical Society.

[17] A. Bergeron, J. Ibrahim, R. Leonelli, and S. Francoeur, "Oxidation dynamics of ultrathin GaSe probed through Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 241901, June 2017. arXiv: 1612.06907.

[18] O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, J. Klein, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, O. Ceylan, E. Margapoti, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, J. J. Finley, and A. I. Tartakovskii, "Photoluminescence and Raman investigation of stability of InSe and GaSe thin films," *arXiv:1506.05619 [cond-mat]*, June 2015. arXiv: 1506.05619.

[19] B. Smiri, R. Bernardin, M. Martin, H. Roussel, J. L. Deschanvres, E. Nolot, N. Rochat, F. Bassani, T. Baron, and B. Pelissier, "Spectroscopic investigation of oxidation in GaSe 2D layered materials," *Microelectronic Engineering*, vol. 294, p. 112256, Nov. 2024.

[20] M. Brotons-Gisbert, J. Sánchez-Royo, and J. Martínez-Pastor, "Thickness identification of atomically thin InSe nanoflakes on SiO2/Si substrates by optical contrast analysis," *Applied Surface Science*, vol. 354, pp. 453–458, Nov. 2015. Publisher: Elsevier BV.

[21] A. A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S. V. Dmitriev, and Y.-W. Zhang, "Atomic-scale mechanisms of defect- and light-induced oxidation and degradation of InSe," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 3, pp. 518–525, 2018.

[22] J.-Y. Hwang, Y.-M. Kim, K. H. Lee, H. Ohta, and S. W. Kim, "Te Monolayer-Driven Spontaneous van der Waals Epitaxy of Two-dimensional Pnictogen Chalcogenide Film on Sapphire," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 6140–6145, Oct. 2017.

[23] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan, M. Pacios, H. Bhaskaran, K. He, and J. H. Warner, "Shape Evolution of Monolayer MoS_2 Crystals Grown by Chemical Vapor Deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 6371–6379, Nov. 2014.

[24] A. V. Butashin, V. P. Vlasov, V. M. Kanevskii, A. E. Muslimov, and V. A. Fedorov, "Specific features of the formation of terrace-step nanostructures on the (0001) surface of sapphire crystals," *Crystallography Reports*, vol. 57, pp. 824–830, Nov. 2012.

[25] O. Pierre-Louis, "Dynamics of crystal steps," *Comptes Rendus Physique*, vol. 6, pp. 11–21, Jan. 2005.

[26] M. R. Molas, A. V. Tyurnina, V. Zólyomi, A. K. Ott, D. J. Terry, M. J. Hamer, C. Yelgel, A. Babiński, A. G. Nasibulin, A. C. Ferrari, V. I. Fal'ko, and R. Gorbachev, "Raman spectroscopy of GaSe and InSe post-transition metal chalcogenides layers," *Faraday Discussions*, vol. 227, pp. 163–170, 2021.

[27] M. Kadleıková, J. Breza, and M. Veselý, "Raman spectra of synthetic sapphire," *Microelectronics Journal*, vol. 32, pp. 955–958, Dec. 2001.

[28] G. W. Mudd, S. A. Svatek, T. Ren, A. Patanè, O. Makarovsky, L. Eaves, P. H. Beton, Z. D. Kovalyuk, G. V. Lashkarev, Z. R. Kudrynskyi, and A. I. Dmitriev, "Tuning the Bandgap of Exfoliated InSe Nanosheets by Quantum Confinement," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 5714–5718, Oct. 2013.

[29] O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, and V. O. Yukhymchuk, "Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, pp. L1–L4, Feb. 2002.

[30] T. E. Beechem, B. M. Kowalski, M. T. Brumbach, A. E. McDonald, C. D. Spataru, S. W. Howell, T. Ohta, J. A. Pask, and N. G. Kalugin, "Oxidation of ultrathin GaSe," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 173103, Oct. 2015.

[31] L. S. Brooks, "The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, pp. 227–229, Jan. 1952.

[32] J. R. Rumble, ed., *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 98th edition 2017-2018 ed., 2017.

[33] R. Szwarc, E. Plante, and J. Diamond, "Vapor pressure and heat of sublimation of tungsten," *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, vol. 69A, p. 417, Sept. 1965.

[34] E. H. Baker, "The vapour pressure and resistivity of selenium at high temperatures," *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, p. 1089, 1968.

[35] H. Okamoto, "Ga-Se (Gallium-Selenium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 30, pp. 658–658, Dec. 2009.

[36] N. Q. Diep, Q. T. Tran, T. B. T. Huynh, H. C. Wen, W. C. Chou, S. H. Huynh, V. Q. Le, Y. H. Chu, and T. T. Vu, "Growth Mode Transition in Two-Dimensional GaSe on Three-Dimensional GaN/Sapphire Platform: Implication for Self-Powered Photodetection," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 7, pp. 3042–3049, Feb. 2024.

[37] T. Zhang, B. Jiang, Z. Xu, R. G. Mendes, Y. Xiao, L. Chen, L. Fang, T. Gemming, S. Chen, M. H. Rümmeli, and L. Fu, "Twinned growth behaviour of two-dimensional materials," *Nature Communications*, vol. 7, p. 13911, Dec. 2016.

[38] Q. Hao, J. Liu, G. Wang, J. Chen, H. Gan, J. Zhu, Y. Ke, Y. Chai, J. Lin, and W. Zhang, "Surface-Modified Ultrathin InSe Nanosheets with Enhanced Stability and Photoluminescence for High-Performance Optoelectronics," *ACS Nano*, vol. 14, pp. 11373–11382, Sept. 2020.

[39] A. Matetskiy, I. Kibirev, A. Mihalyuk, S. Eremeev, A. Zotov, and A. Saranin, "Synthesis and electronic properties of InSe bi-layer on Si(111)," *Applied Surface Science*, vol. 539, p. 148144, Feb. 2021.

[40] C. Li, T. Kameyama, T. Takahashi, T. Kaneko, and T. Kato, "Nucleation dynamics of single crystal WS2 from droplet precursors uncovered by in-situ monitoring," *Scientific Reports*, vol. 9, p. 12958, Sept. 2019.

[41] J. Tersoff, "Stable Self-Catalyzed Growth of III–V Nanowires," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 6609–6613, Oct. 2015.

[42] P. V. Shinde, A. Tripathi, R. Thapa, and C. Sekhar Rout, "Nanoribbons of 2D materials: A review on emerging trends, recent developments and future perspectives," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 453, p. 214335, Feb. 2022.

[43] M. A. Aslam, T. H. Tran, A. Supina, O. Siri, V. Meunier, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kralj, C. Teichert, E. Sheremet, R. D. Rodriguez, and A. Matković, "Single-crystalline nanoribbon network field effect transistors from arbitrary two-dimensional materials," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 6, p. 76, Oct. 2022.

[44] H. Peng, S. Meister, C. K. Chan, X. F. Zhang, and Y. Cui, "Morphology Control of Layer-Structured Gallium Selenide Nanowires," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 199–203, Jan. 2007.

[45] L. Tang, Z. Zhao, S. Yuan, T. Yang, B. Zhou, and H. Zhou, "Self-catalytic VLS growth one dimensional layered GaSe nanobelts for high performance photodetectors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 118, pp. 186–191, July 2018. Publisher: Elsevier BV.

[46] H. Gan, J. Liu, Q. Hao, D. Wu, P. Li, S. Tang, and W. Zhang, "Lateral growth of indium(III) selenide nanoribbons and their optoelectronic performance for weak signal detection," *Applied Surface Science*, vol. 546, p. 149166, Apr. 2021.

[47] W. J. Cull, S. T. Skowron, R. Hayter, C. T. Stoppiello, G. A. Rance, J. Biskupek, Z. R. Kudrynskyi, Z. D. Kovalyuk, C. S. Allen, T. J. A. Slater, U. Kaiser, A. Patanè, and A. N. Khlobystov, "Subnanometer-Wide Indium Selenide Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 17, pp. 6062–6072, Mar. 2023.

[48] J.-J. Wang, F.-F. Cao, L. Jiang, Y.-G. Guo, W.-P. Hu, and L.-J. Wan, "High Performance Photodetectors of Individual InSe Single Crystalline Nanowire," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 15602–15603, Nov. 2009.

[49] S. Li, Y.-C. Lin, W. Zhao, J. Wu, Z. Wang, Z. Hu, Y. Shen, D.-M. Tang, J. Wang, Q. Zhang, H. Zhu, L. Chu, W. Zhao, C. Liu, Z. Sun, T. Taniguchi, M. Osada, W. Chen, Q.-H. Xu, A. T. S. Wee, K. Suenaga, F. Ding, and G. Eda, "Vapour–liquid–solid growth of monolayer MoS2 nanoribbons," *Nature Materials*, vol. 17, pp. 535–542, June 2018.

[50] B. Kalache, P. R. I. Cabarrocas, and A. F. I. Morral, "Observation of Incubation Times in the Nucleation of Silicon Nanowires Obtained by the Vapor–Liquid–Solid Method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. L190, Feb. 2006.

[51] M. Song, Y. Zhang, J. Chun, S. Hu, M. Tang, and D. Li, "Effects of catalyst droplets on wire growth and the resulting branched structures during VLS growth," *Nanoscale*, vol. 12, no. 14, pp. 7538–7543, 2020.

[52] T. Afaneh, A. Fryer, Y. Xin, R. H. Hyde, N. Kapuruge, and H. R. Gutiérrez, "Large-Area Growth and Stability of Monolayer Gallium Monochalcogenides for Optoelectronic Devices," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, pp. 7879–7887, Aug. 2020.

[53] L. Shi, Q. Li, Y. Ouyang, and J. Wang, "Effect of illumination and Se vacancies on fast oxidation of ultrathin gallium selenide," *Nanoscale*, vol. 10, no. 25, pp. 12180–12186, 2018.

Développement d'hétérostructures bi-dimensionnelles (2D) GaSe/InSe pour la réalisation de nouveaux concepts de dispositifs nano et opto-électroniques économes en éléments critiques III

Résumé

L'électronique moderne repose sur des matériaux semi-conducteurs, dont les plus connus sont le silicium, l'arséniure de gallium (GaAs) ou le nitrure de gallium (GaN). Ces matériaux sont au cœur de la quasi-totalité des technologies actuelles permettant la fabrication des téléphones portables, des ordinateurs, des panneaux solaires, des capteurs ou encore des dispositifs de communication optique. Cependant, derrière ces prouesses technologiques se cachent des limites matérielles et environnementales importantes. Les semi-conducteurs à base de gallium et d'indium, bien que performants, reposent sur des ressources critiques ; rares, coûteuses à extraire et concentrées dans certaines régions du globe géopolitiquement critiques. Leur utilisation croissante pose donc un problème de durabilité à long terme.
Face à ce constat, la recherche s'oriente vers de nouvelles familles de matériaux. Parmi celles-ci, les matériaux bidimensionnels (ou 2D) suscitent un intérêt considérable. Les dichalcogénures de métaux post-transition (comme InSe et GaSe) constituent une famille prometteuse. Ils sont constitués d'atomes d'indium ou de gallium associés à du sélénium, formant des structures en feuillets empilés, faiblement liés entre eux par des forces de van der Waals. Une de leurs propriétés remarquables étant la forte dépendance de leurs propriétés électroniques à l'épaisseur de la couche de matériau. Cependant, leur synthèse et la stabilité chimique de ces matériaux restent des verrous scientifiques majeurs.
Ce manuscrit s'inscrit dans ce contexte et vise à mieux comprendre les mécanismes de croissance des couches minces d'InSe et de GaSe sur des substrats industriels, notamment le silicium. L'objectif final est de réduire la dépendance et la consommation d'éléments rares dans la fabrication de nouveaux composants (opto)-électroniques.

Mots-clés : Matériaux 2D, Dispositifs optoélectroniques, MOCVD

Abstract

Modern electronics rely on semiconductor materials, the most well-known of which are silicon, gallium arsenide (GaAs), and gallium nitride (GaN). These materials lie at the heart of almost all current technologies, including mobile phones, computers, solar panels, sensors, and optical communication devices. However, behind these technological achievements lie significant material and environmental limitations. Gallium- and indium-based semiconductors, although highly efficient, depend on critical resources that are rare, expensive to extract, and geopolitically concentrated in only a few regions of the world. Their growing use therefore raises long-term sustainability concerns.
In response to this situation, research is turning towards new families of materials. Among these, two-dimensional (2D) materials have attracted considerable interest. Post-transition metal dichalcogenides, such as indium selenide (InSe) and gallium selenide (GaSe), represent a particularly promising class. They consist of layers of indium or gallium atoms combined with selenium, forming sheet-like structures weakly bound to each other by van der Waals forces. One of their remarkable features is the strong dependence of their electronic properties on the thickness of the material layer. However, the controlled synthesis and chemical stability of these materials remain major scientific challenges.
This thesis is set within this context and aims to achieve a better understanding of the mechanisms governing the formation of thin films of InSe and GaSe, with the objective of enabling their integration onto industrial substrates, particularly silicon. The ultimate goal is to reduce dependence on, and consumption of, rare elements - both in the form of the substrates themselves and of the epitaxial layers deposited on their surfaces.

Keywords : 2D Materials, Optoelectronics devices, MOCVD