POLYPUBLIE

Effet de l'oxydation et du dopage sur les modes Raman de couches minces de phosphore noir

Jean-Francis Germain

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

Date	2018
Type	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis Mémoire de maîtrise/Master's thesis
URL de PolyPublie PolyPublie URL	https://publications.polymtl.ca/3259/
Conditions d'utilisation Terms of use	© Tous droits réservés / All rights reserved
Référence Citation	Germain, J.-F. (2018). Effet de l'oxydation et du dopage sur les modes Raman de couches minces de phosphore noir [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3259/

Détails de la thèse
Thesis details

Directeurs de recherche Advisors	Sébastien Francoeur, & Richard Martel
Programme Program	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFET DE L'OXYDATION ET DU DOPAGE SUR LES MODES RAMAN DE COUCHES MINCES DE PHOSPHORE NOIR

JEAN-FRANCIS GERMAIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2018

© Jean-Francis Germain, 2018.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

EFFET DE L'OXYDATION ET DU DOPAGE SUR LES MODES RAMAN DE COUCHES MINCES DE PHOSPHORE NOIR

présenté par : GERMAIN Jean-Francis
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MÉNARD David, Ph. D., président
M. FRANCOEUR Sébastien, Ph. D., membre et directeur de recherche
M. MARTEL Richard, Ph. D., membre et codirecteur de recherche
M. PETER Yves-Alain, D. Sc., membre

DÉDICACE

À un nouveau départ...

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. En particulier, j'aimerais remercier mon directeur de recherche Sébastien Francoeur et mon co-directeur Richard Martel. Merci Sébastien d'avoir été autant disponible et de m'avoir fait confiance. Merci Richard pour tes conseils qui sont arrivés toujours au bon moment.

J'aimerais remercier la Fondation Universitaire Pierre Arbour pour leur soutien financier durant ma première année de maîtrise et à l'Institut de l'énergie Trottier d'avoir financer la recherche sur le phosphore noir.

J'aimerais remercier mes collègues du présent et du passé, soit Alaric Bergeron, Alexandre Favron, Anne-Laurence Phaneuf-L'Heureux, Charlotte Allard, Dominic Boisvert, Gabriel Éthier-Majcher, John Ibrahim, Léonard Schué, Matthias Pont, Patrick Lavoie, Philippe St-Jean, Pierre Lévesque et Tycho Roorda. J'aimerais souligner particulièrement Alexandre, Anne-Laurence et Léonard, avec qui j'ai collaboré étroitement durant ces années. Merci Alexandre de ton dévouement et de ton expertise. Merci Anne-Laurence de ton accueil et de m'avoir formé. Merci Léonard pour ta rigueur, je suis confiant que le projet va aller plus loin avec toi.

Merci à mes collègues de bureau et des chapitres de l'OSA et du SPIE. Je garde d'excellents souvenirs de ces années passées avec vous.

Merci à mes amis, de m'avoir cru, supporté et motivé. Merci aussi à mes parents, Danielle et Jean-Paul, pour leur support indéniable. Merci à Mina d'avoir rendue cette dernière année si agréable.

RÉSUMÉ

Le phosphore noir est un semi-conducteur 2D très prometteur pour les prochaines générations de dispositifs électroniques. Il possède une bande interdite direct modulée par son épaisseur en plus d'avoir des propriétés électriques, mécaniques et optiques hautement anisotropes grâce à sa structure ondulée. La valeur de sa bande interdite se situe entre 1.8 eV pour la mono-couche et 0.33 eV pour le matériau massif.

Tout comme les autres isotopes du phosphore, le phosphore noir est instable lorsque exposé aux conditions ambiantes d'air, d'eau et de lumière. Le processus d'oxydation ajoute des défauts à sa structure et crée de l'acide phosphorique à sa surface. Lorsque exposé à de grands champs électriques induits par l'adsorption d'atomes de potassium, la bande interdite de couches minces de phosphore noir diminue dûe à l'effet Stark. La fermeture du gap, soit la transition de semi-conducteur à semi-métal, a été observée pour des concentrations surfaciques d'électrons au delà de 8 $\times 10^{13}$ cm^{-2}.

Ce mémoire porte sur la caractérisation optique de couches minces de phosphore noir à l'aide de la spectroscopie Raman. L'objectif est d'identifier des marqueurs du spectre Raman pour l'oxydation et la transition de semi-conducteur à semi-métal. Pour y arriver, les modes actifs en Raman A_g^1 et A_g^2 sont étudiés en fonction du temps d'oxydation, du dopage au potassium et de l'énergie d'excitation. L'expérience d'oxydation a permis d'établir la présence des modes phonon-défauts, soit des modes Raman de second-ordre activés par les défauts dans le matériau. L'intensité des modes phonon-défauts dépend de la densité de défauts ainsi que de l'énergie d'excitation. Les expériences de dopages ont permis de caractériser la modulation de la bande interdite grâce au ratio des intensités D/A_g.

Les résultats de cette recherche permettront de mieux caractériser les couches minces de phosphore noir. Les résultats de l'expérience d'oxydation permettront de quantifier la qualité et la pureté des échantillons. Les résultats de l'expérience de dopage permettront de quantifier la modulation du gap à partir de la spectroscopie Raman. Ces conclusions assisteront la recherche et le développement de technologies à base de couches minces de phosphore noir.

ABSTRACT

Black phosphorus is a 2D semiconductor material exhibiting a thickness-tunable direct band-gap and pronounced electrical, mechanical, and optical in-plane anisotropies resulting from its puckered structure. Its energy gap range from 1.8 eV for the monolayer to 0.33 for the bulk material.

Black phosphorus is unstable when exposed to ambient conditions of air, water and light. The oxidation process adds defects in the structure and creates phosphorus acid onto its surface. Exposed to the high electric field induced by adsorbed potassium atoms, the band gap of few-layer black-phosphorus shrinks. At doping levels above 8 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, a semiconductor to semimetal transition is observed.

We aim to explain these mechanisms with Raman spectroscopy by identifying markers of the oxidation process and semiconductor to semimetal transition. To achieve this, we analyse the evolution of Raman-allowed A_g^1 and A_g^2 modes as a function of oxidation time, potassium doping, and excitation wavelength. The oxidation experiments reveal the presence of phonon-defect modes, second-order Raman modes activated by defects in the structure, and its excitation wavelength dependence. The doping experiments allow us to identify changes of the band-gap energy with the D/A_g ratio.

These results will help the community with a better understanding of the Raman spectra of black phosphorus and a way to measure the defect density with the phonon-defect modes. These modes also provide evidence of the gap modulation due to an electric field.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES vii

LISTE DES TABLEAUX ix

LISTE DES FIGURES x

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xvii

LISTE DES ANNEXES xviii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 3

2.1 Phosphore noir 3

2.1.1 Structure atomique de la mono-couche et du massif 4

2.1.2 Structure électronique de la mono-couche et du massif 7

2.1.3 Structure de bandes des phonons pour le massif et la mono-couche de phosphore noir 12

2.1.4 Exfoliation du phosphore noir et processus d'oxydation 13

2.2 Spectroscopie Raman 16

2.2.1 Spectroscopie Raman du phosphore noir 19

2.2.2 Spectroscopie Raman à basse fréquence 23

2.2.3 Deuxième ordre de l'effet Raman 25

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 29

3.1 Synthèse des échantillons 29

3.1.1 Exfoliation mécanique 29

3.1.2 Repérage et caractérisation des épaisseurs 31

3.2 Système de dopage au potassium 31
3.3 Expérience de dégradation 31
3.4 Montage de spectroscopie Raman 32
3.4.1 Spectroscopie Raman à basses fréquences 33
3.4.2 Spectroscopie Raman en polarisation 34

CHAPITRE 4 EFFET DES DÉFAUTS INTRODUITS PAR L'OXYDATION SUR LES MODES RAMAN 35
4.1 Exfoliation mécanique d'une tri-couche 36
4.2 Discrimination des modes phonon-défauts de second ordre (D et D') et des modes de premier ordre (A_g^1 et A_g^2) 38
4.2.1 Évolution du ratio des aires D/Ag 42
4.3 Discussion 43
4.3.1 Identification des modes phonon-défauts par la spectroscopie Raman 43
4.3.2 Hyper-résonance des modes phonons-défauts à $\lambda_L = 633$ nm 45
4.3.3 Autres phénomènes 46
4.4 Sommaire 47

CHAPITRE 5 EFFET DU DOPAGE SUR LES MODES PHONON-DÉFAUTS . . 48
5.1 Échantillons étudiés 48
5.2 Stratégie d'analyse des données 50
5.3 Étude de l'histogramme des modes phonon-défauts 55
5.3.1 Histogramme des modes phonon-défauts de l'échantillon 4L-633 . . . 55
5.3.2 Histogramme des modes phonon-défauts de l'échantillon 3L-532 . . . 59
5.4 Discussion 63
5.4.1 Modification des conditions de résonance 64
5.4.2 Analyse des fréquences des histogrammes 69
5.5 Sommaire 72

CHAPITRE 6 CONCLUSION 73
6.1 Synthèse des travaux 73
6.2 Limitations de la solution proposée 73
6.3 Améliorations futures 74

RÉFÉRENCES 75

ANNEXES 80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Table des caractères du groupe ponctuel D_{2h}, tirée de [35] 20

Tableau 2.2 Énergies des phonons actifs en Raman en cm^{-1} au point Γ du massif de phosphore noir à température pièce et leurs configurations en polarisation, tirées de Sugai et Shirotani [8]. 20

Tableau 3.1 Calibration du dopage en temps et en courant du distributeur de potassium sur du graphène. 31

Tableau 3.2 Sources d'excitation. 32

Tableau 4.1 Combinaisons de symétrie A_g ayant des énergies près de A_g^1 et A_g^2. . . 44

Tableau 5.1 Valeurs des premiers ordres du gap pour une tri-couche et 4-couches de phosphore noir. 50

Tableau 5.2 Paramètres des fonctions lorentziennes des modes A_g^1 et A_g^2 pour les deux échantillons. 52

Tableau A.1 Valeurs des densités intrinsèques pour une tri-couche et 4-couches de phosphore noir ainsi que les paramètres utilisés pour le calcul. 81

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Différence entre la structure du phosphore noir (A) et phosphore bleu (B) avec vue de haut et de côté. Les mailles élémentaires sont représentées par des quadrilatères en pointillé. Les dimensions a_1 et a_2 correspondent respectivement à c et a selon la nomenclature utilisée dans ce mémoire. Tirée de [17]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, American Chemical Society. 4

Figure 2.2 Structure de base d'une mono-couche de phosphore noir (1L-PN) vue de haut (A), vue de côté selon l'axe a (B), vue de côté selon l'axe c (C) et vue d'ensemble avec les dimensions (D). 6

Figure 2.3 Zone de Brillouin de la mono-couche de phosphore noir (1L-PN). . . . 7

Figure 2.4 Dépendance des gaps de premier (I - noir), second (II - rouge) et troisième (III - bleu) ordre en fonction du nombre de couches pour des couches minces de phosphore noir. Les carrés pleins sont des valeurs obtenues expérimentalement. Les carrés vides sont des valeurs théoriques tirées du modèle des liaisons fortes. Tirée de [20]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, Springer Nature. 8

Figure 2.5 Schématisation des transitions à travers le gap où les bandes noires sont les bandes de conduction et de valence et les bandes grises des sous-bandes. La flèche rouge représente la transition du gap et la flèche bleue la transition du gap de deuxième ordre, sous de la première sous-bande de valence à la première sous-bande de conduction. Les flèches magenta représentes des transitions hybrides entre une sous-bande et une bande. 9

Figure 2.6 Structure des bandes électroniques de la mono-couche (1L) à la 5-couches (5L). Tirée de [19]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2014, Springer Nature. 9

Figure 2.7 Première zone de Brillouin du massif du phosphore noir. 10

Figure 2.8 Structure des bandes électroniques du massif du phosphore noir. Tirée de [19]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2014, Springer Nature. 11

Figure 2.9 L'énergie du gap en fonction du dopage. Les valeurs négatives de E_G représentent l'inversion du gap (partie ombragée). Les données en rouge sont des valeurs théoriques obtenues par DFT, où l'échelle d correspond à la distance entre la couche de potassium et les atomes de phosphore à la surface. Tiré de [24]. Reproduction avec autorisation de AAAS. . 12

Figure 2.10 Structure de bande des phonons de la mono-couche (A) et du massif de phosphore noir (B). Tirée de [27]. Adaptation avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society. 13

Figure 2.11 Image au microscope à force atomique de l'oxydation de flocons de phosphore noir lorsque pristine (1) et après une exposition de 24, 38 et 72 heures (2, 3 et 4, respectivement). Après 24 heures, des bulles apparaissent à la surface et les bulles grossissent pour éventuellement couvrir la surface entière des flocons après 72 heures. Tirée de [30]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2017, American Chemical Society. 14

Figure 2.12 Intensité du mode A_g^2 en fonction de la fluence (exprimée en 10^4 W cm^{-2}) d'une source laser de 532 nm. En encart, graphique log-log du temps de dégradation en fonction de la fluence. Tirée de [29]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2015, Springer Nature. 15

Figure 2.13 Ratio des intensités des modes A_g^1 et A_g^2 en fonction du temps de dégradation. Tirée de [29]. Adaptation avec autorisation. Copyright © 2015, Springer Nature. 16

Figure 2.14 Diagramme de Jablonski de la diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière (processus Stokes et anti-Stokes). 18

Figure 2.15 Schématisation des modes A_g^1, B_{2g} et A_g^2 au point Γ vue de côté selon l'axe a. 21

Figure 2.16 Spectre Raman d'un échantillon massif de phosphore noir dans une configuration de rétro-diffusion. La raie identifiée par Si est associée à mode de vibration du substrat du Silicium à 520 cm^{-1}. 21

Figure 2.17 Intensité diffusée (échelle logarithmique) des plans (021) et (111) (a), et intensité Raman en fonction de la polarisation des modes A_g en fonction de θ selon le plan ac de l'échantillon (b). Intensité diffusée du plan (021) pour des angles près de 90° (c). Axes cristallographiques superposées sur l'image optique de l'échantillon massif de phosphore noir où a est la direction *zigzag* et c *armchair* (d). Tirée de [37]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, American Chemical Society. 23

Figure 2.18 Schématisation des mouvements atomiques associés aux modes de basses fréquences. Tirée de [43]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2015, American Chemical Society. 24
Figure 2.19 Fréquences des modes inter-couches en fonction de l'épaisseur d'échantillons de phosphore noir. Valeurs tirés des résultats de Ling *et al.* [43], Luo *et al.* [44] et Dong *et al.* [45]. 25
Figure 2.20 Évolution du ratio d'intensité $\frac{I(D)}{I(G)}$ en fonction de la distance moyenne entre les défauts L_D. La relation de Tuinstra-Koenig, représentée par une ligne pointillée, est valable pour des valeurs de L_D supérieures à 5 nm, soit une densité faible de défauts. Le ratio chute drastiquement en deçà de $L_D = 5$ nm où le matériau sature de défauts. L'encart présente la même évolution, mais avec des échelles logarithmiques. Tirée de [49]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2010, Elsevier. 27
Figure 2.21 Processus Raman de second ordre de type phonon-défaut où l'électron est diffusé par un phonon et le trou par un défaut (A), l'électron est diffusé par un phonon et un défaut (B), l'électron est diffusé par un défaut et le trou par un phonon (C) et le trou est diffusé par un phonon et un défaut (D). Diagrammes inspirés de Ferrari et Basko [13]. . . . 28
Figure 3.1 Procédure d'exfoliation de flocons de phosphore noir. Le massif est morcelé avec des pinces sur un grand polydiméthylsiloxane (PDMS) plat (A). Les petits morceaux de phosphore noir (PN) sont transférés du grand PDMS au petit PDMS plat avec des pinces (B). Le PDMS cylindrique est étampé une dizaine de fois sur le petit PDMS plat avec force (C). Le PDMS cylindrique est étampé sur le substrat de silicium et déroulé en gardant une pression constante très lentement, pendant au moins 1 minute (D). 30
Figure 3.2 Système microRaman où DO est une densité optique, $\lambda/2$ une lame demi-onde, Pol un filtre polarisant, BS 10 :90 un cube séparateur de faisceau, NF un filtre coupe-bande, Spectro un monochromateur accordable et CCD un dispositif à transfert de charge. 32
Figure 3.3 Spectre Raman du soufre pour caractériser la performance du système aux basses fréquences avec un laser à 532 nm à 100 μW. 33

Figure 4.1 Évolution des modes dans la région de A_g^1 (a) et A_g^2 (b) en fonction de l'épaisseur. Le mode D_2, mode phonon-défaut de A_g^2 selon la direction *zigzag*, a aussi été identifié à de plus bas nombres d'onde, mais n'apparaît pas sur cette figure. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society. 35
Figure 4.2 Image optique de 3Ld (A) avec un agrandissement (B) identifiant la région mince (3L) et la région épaisse (*bulk*). 37
Figure 4.3 Image au microscope à force atomique de la région mince de 3Ld (A). Profil d'épaisseur selon le tracé blanc (B). L'épaisseur de l'échantillon est de 15.5 Å correspondant à une tri-couche. 37
Figure 4.4 Ajustement avec des fonctions lorentziennes dans la région des modes A_g^1 (A) et A_g^2 (B) de l'échantillon 3Ld pour une excitation de $\lambda_L = 633$ nm après 20 minutes de dégradation. Les principales caractéristiques de ces spectres, hormis D_2, sont très bien représentées par deux fonctions lorentziennes. 38
Figure 4.5 Évolution du spectre Raman de l'échantillon 3Ld dans la région de A_g^1 pour $\lambda_L = 488$, 532 et 633 nm. Les fréquences des modes fondamentaux et phonon-défauts extraites des fonctions lorentziennes sont représentées respectivement par une ligne brisée et une bande grise. Un facteur de 0.25 est appliqué au spectre de 0 min à 633 nm. 40
Figure 4.6 Évolution du spectre Raman de l'échantillon 3Ld dans la région de A_g^2 pour $\lambda_L = 488$, 532 et 633 nm. Les fréquences des modes fondamentaux et phonon-défauts extraites des fonctions lorentziennes sont représentées respectivement par une ligne brisée et une bande grise. Un facteur de 0.25 est appliqué au spectre de 0 min à 633 nm. 41
Figure 4.7 Superposition des spectres Raman normalisés de 3Ld à 488, 532 et 633 nm après 0 et 135 minutes d'oxydation contrôlée dans la région de A_g^1 (A-B) et A_g^2 (C-D). 42
Figure 4.8 Évolution des ratios $(D_1' + D_1)/A_g^1$ (A) et D_2'/A_g^2 (B) en fonction du temps d'oxydation à $\lambda_L = 488$, 532 et 633 nm. Le ratio $(D_1' + D_1)/A_g^1$ pour $\lambda_L = 488$ nm a été omis, car sa valeur est nulle. 43
Figure 4.9 Schématisation de la résonance des transitions bande-à-bande pour une excitation à 488 nm (bleu), 532 nm (vert) et 633 nm (rouge). 46
Figure 5.1 Évolution du spectre Raman des échantillons 3L-532 (A) et 4L-633 (B) en fonction du dopage ($\times 10^{13}$ cm^{-2}). 49

Figure 5.2 Simulation des histogrammes de quantité de mouvement des phonons impliqués dans la processus phonon-défaut à $\lambda_L = 633$ nm dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B), respectivement. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society. . . 53

Figure 5.3 Soustraction de la contribution des modes fondamentaux (courbe rouge) A_g^1 (A) et A_g^2 (B) aux données expérimentales (points noirs) pour obtenir la contribution des modes phonon-défauts (courbe bleue) de 4L-633 avant dopage. 54

Figure 5.4 Évolution de l'histogramme des modes phonon-défauts en fonction du dopage ($\times 10^{13}$ cm^{-2}) de 4L-633 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). Les courbes ont été obtenues en soustrayant le mode A_g modélisé par une fonction lorentzienne du spectre Raman à la figure 5.1B. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle. 56

Figure 5.5 Superposition des histogrammes des modes phonon-défauts présentés à la figure 5.4 de 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm (4L-633) dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). L'échelle du dopage est en $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle. 57

Figure 5.6 Évolution du premier moment de l'histogramme des modes phonon-défauts D_1' (courbe bleue), D_1 (courbe rouge) dans la région de A_g^1 (A) et de D_2' (courbe verte) dans la région de A_g^2 (B) en fonction du dopage de l'échantillon 4L-633. Les modes de premier ordre sont représentés par une courbe grise. 58

Figure 5.7 Évolution des ratios d'aires D_1'/A_g^1 (courbe bleue), D_1/A_g^1 (courbe rouge) et D_2'/A_g^2 (courbe verte) de l'échantillon 4L-633. Les bandes en bleu pâle sont des zones d'intérêts qui seront couvertes à la discussion. 59

Figure 5.8 Évolution de l'histogramme des modes phonon-défauts en fonction du dopage ($\times 10^{13}$ cm^{-2}) de 3L-532 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). Les courbes ont été obtenues en soustrayant le mode A_g modélisé par une fonction lorentzienne du spectre Raman à la figure 5.1A. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle. 60

Figure 5.9 Superposition des histogrammes des modes phonon-défauts présentés à la figure 5.8 de tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm (3L-532) dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). L'échelle du dopage est en $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle. 61

Figure 5.10 Évolution du premier moment de l'histogramme des modes phonon-défauts $D(A_g^1)$ (courbe bleue) dans la région de A_g^1 (A) et de $D(A_g^2)$ (courbe verte) dans la région de A_g^2 (B) en fonction du dopage de l'échantillon 3L-532. Les modes de premier ordre sont représentés par les courbes grises. 62

Figure 5.11 Évolution du ratio D/A_g associé aux modes A_g^1 et A_g^2 en fonction du dopage au potassium de l'échantillon 3L-532. 63

Figure 5.12 Schématisation de la diminution de la valeur de la bande interdite (A) et de son effet sur le ratio des intensités D/A_g (B). Les instances 1 à 5 représentent la résonance de l'énergie d'excitation au travers le gap de deuxième ordre avec $\mathbf{k} > 0$ (1), $\mathbf{k} \gg 0$ (2) et au travers du gap de troisième ordre avec $\mathbf{k} = 0$ (3), $\mathbf{k} > 0$ (4) et $\mathbf{k} \gg 0$ (5). La ligne brisée grise représente le niveau intrinsèque, soit le milieu de la bande interdite. 65

Figure 5.13 Schématisation de la réduction des premiers ordres du gap et des transitions hybrides en fonction du dopage pour l'échantillon 3L-532. Les lignes pleines représentent les valeurs des gaps, les lignes brisées les transitions hybrides et la ligne brisée grise l'énergie d'excitation. . . . 67

Figure 5.14 Schématisation de la réduction des premiers ordres du gap et des transitions hybrides en fonction du dopage pour l'échantillon 4L-633. Les lignes pleines représentent les valeurs des gaps, les lignes brisées les transitions hybrides et la ligne brisée grise l'énergie d'excitation. . . . 68

Figure 5.15 Simulation du spectre Raman des phonon-défauts d'une mono-couche de phosphore noir pour des énergies d'excitation entre 1.9 et 2.4 eV dans la région de A_g^1 (a) et A_g^2 (b), respectivement. Simulation des histogrammes de quantité de mouvement des phonons impliqués dans la processus phonon-défaut à $\lambda_L = 633$ nm dans la région de A_g^1 (c) et A_g^2 (d), respectivement. Les ellipses allant du vert au rouge représente les énergies d'excitation à titre indicatif. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society. . . 70

Figure 5.16 Évolution de la fréquence des modes D_1' de l'échantillon 4L-633 (courbe bleue) et $D(A_g^1)$ de l'échantillon 3L-532 (courbe bleue marine) en fonction du dopage. Les deux modes présentent des tendances similaires identifiées par les flèches noires. 71

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscope à force atomique (*Atomic force microscope*)
ARPES	Spectroscopie photo-émission résolue en angle (*Angle-resolved photoemission spectroscopy*)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BZ	Zone de Brillouin
CCD	Dispositif à transfert de charge (*Charge-coupled device*)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical vapor deposition*)
FET	Transistor à effet de champ (*Field-effect transistor*)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (*Full width at half maximum*)
h-BN	Nitrure de bore hexagonal
IPA	Alcool isopropylique
IR	Infrarouge
lame $\lambda/2$	Lame demi-onde
KA	Anomalie de Kohn (*Kohn anomaly*)
MBE	Épitaxie par jet moléculaire (*Molecular beam epitaxy*)
MoS_2	Disulfure de molybdène
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PN	Phosphore noir
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
STM	Microscope à effet tunnel (*Scanning tunneling microscope*)
TMDC	Dichalcogénure de métaux de transition (*Transition metal dichalcogenide*)
u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultraviolet
XRD	Diffractométrie de rayons X (*X-ray diffraction*)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A CALCUL DES DENSITÉS INTRINSÈQUES DE COUCHES MINCES DE PHOSPHORE NOIR 80

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Depuis la découverte du graphène [1], la mono-couche du graphite, les matériaux bidimensionnels (2D) connaissent une effervescence dans la communauté scientifique. Ces matériaux présentent une structure lamellaire composée de couches d'atomes, des mono-couches, faiblement liées entre elles par des liaisons principalement de type van der Waals. En plus du graphène, un semi-métal, la recherche académique et industrielle s'intéressent beaucoup aux semi-conducteurs dont les dichalcogénures de métaux de transition (TMCDs), le nitrure de bore hexagonal (h-BN) et le phosphore noir (PN). Les TMCDs sont des semi-conducteurs de formule MX_2 où M est un métal de transition (Mo, W, etc.) et X un chalcogène (S, Se, Te) dont le plus connu est le disulfure de molybdène (MoS_2).

La particularité des matériaux 2D est que leurs propriétés sont modulées par leurs épaisseurs, soit leurs nombres de couches. Il est possible de contrôler l'épaisseur d'échantillons minces avec des techniques d'exfoliation mécanique ou liquide ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ainsi, la valeur de la bande interdite du MoS_2 varie de 1.29 eV pour une épaisseur infinie (*bulk*) à 1.9 eV pour la mono-couche [2]. De plus, la réduction de la dimensionnalité des matériaux bidimensionnels entraîne parfois une augmentation des mobilités des porteurs de charge, résultant à des mobilités au-delà de 15 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour le cas du graphène [1]. L'accordabilité des propriétés des matériaux 2D va permettre de créer des dispositifs électroniques spécialisés, donc plus performants.

Le phosphore noir (PN), un allotrope du phosphore, a été découvert en 1914 par Bridgman [3] et sa structure orthorhombique a été déterminée par la diffraction de poudre en 1935 [4]. Des groupes japonais ont apporté dans les années 80 des calculs de la structure de bande électronique [5] révélant un gap direct à 0.33 eV pour le massif et de plus de 2 eV pour la mono-couche [6]. Des études détaillées en spectroscopie infrarouge [7] et Raman [8] ont ensuite été réalisées. Les mesures expérimentales des couches minces de phosphore noir n'ont débuté qu'en 2014 avec les premières exfoliations [9][10][11][12].

Le gap de la plupart des matériaux 2D est indirect et se situe dans le spectre visible entre 1 et 2 eV. Ce qui rend le phosphore noir si intéressant est que son gap est direct peu importe son épaisseur, de la mono-couche au massif, allant de 1.88 eV (660 nm) à 0.33 eV (3.5 μm). Cette variation couvre ainsi le proche-infrarouge.

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour caractériser les matériaux 2D. Cette technique non-destructive se base sur l'effet Raman, soit la diffusion inélastique de la lumière dans la matière. Le décalage en énergie de la lumière incidente à la lumière diffusée correspond

aux quantas de vibration du matériau, les phonons. La spectroscopie Raman est utilisée sur le graphène pour caractériser son épaisseur, sa densité de défaut ou même le niveau de dopage [13]. La technique permet aussi de déterminer l'épaisseur d'échantillons minces de MoS_2 [14].

Il serait pertinent de pouvoir caractériser le phosphore noir, que ce soit son épaisseur, sa densité de défaut ou même sa structure de bande électronique, à partir de la spectroscopie Raman. Ces marqueurs serviront au développement de technologie basée sur les couches minces de phosphore noir.

J'ai contribué à la découverte des modes Raman de second ordre, soit les modes phonon-défauts, du phosphore noir. Ces modes sont grandement influencés par la qualité de l'échantillon. L'objectif principal de ce projet de recherche est de caractériser par spectroscopie Raman la variation du gap de minces couches de phosphore noir.

Organisation générale du mémoire

Le chapitre 2 présente une revue de littérature développant la théorie nécessaire à la compréhension du mémoire. Le phosphore noir et ses structures atomique, électronique et phononique sont d'abord présentées, suivi de la spectroscopie Raman. La méthodologie est par la suite présentée au chapitre 3. La technique de préparation des échantillons est couverte en premier, suivie de la méthode employée pour la spectroscopie Raman. Le chapitre 4 présente la découverte des modes phonons-défauts du phosphore noir. Le chapitre 5 utilise ensuite ces nouveaux modes pour étudier l'effet du dopage sur le spectre Raman. Les limitations du projet ainsi que les améliorations futures sont abordées à la conclusion.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, les structures atomiques et électroniques du phosphore noir sont présentées. Les techniques d'exfoliation et les mécanismes de dégradation d'échantillons minces sont discutés. La théorie de la spectroscopie Raman au premier et deuxième ordre est abordée et une revue de la littérature portant sur le phosphore noir et pertinente à mes travaux est présentée.

2.1 Phosphore noir

Le phosphore a été découvert en 1669 par l'alchimiste Hennig Brand [15]. Il fait partie du groupe des pnictogènes avec 5 électrons de valence et est classé comme un non-métal. Le phosphore élémentaire possède plusieurs formes allotropiques dont le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Le phosphore blanc (ou jaune) est formé de molécules P_4 avec un arrangement tétrahédrique. Chaque atome de la molécule est lié aux trois autres par des liens covalents simples P-P et les molécules sont liées entre-elles par les forces de van der Waals selon trois arrangements possibles (α, β ou γ). C'est l'allotrope le moins stable, s'enflammant à 30 ˚C. Le phosphore rouge est une structure amorphe qui est formé en chauffant du phosphore blanc au-delà de 250 ˚C. Il est utilisé dans le grattoir des allumettes. Le phosphore rouge du grattoir réagit avec le chlorure de potassium de la tête d'allumette et l'enflamme.

Le phosphore noir est l'allotrope le plus stable ne démontrant aucune caractéristique pyrophorique contrairement au phosphore blanc et rouge. Il a été découvert par Bridgman en 1914 [3] en appliquant une pression hydrostatique de 1.2 GPa à 200 ˚C sur du phosphore blanc ou rouge. En 1935, sa structure lamellaire de symétrie orthorhombique et son groupe d'espace Cmca ont été déterminés par la technique de diffraction de poudre [4]. Les dimensions ont été raffinés en 1965 par la diffraction de poudre pour arriver aux valeurs communément admises [16]. Sa structure de bande, calculée en 1981 avec le modèle des liaisons fortes (*tight binding*), est celle d'un semi-conducteur à gap étroit direct à 0.33 eV (3.5 μm) [5].

Des avancées récentes ont prédit le phosphore bleu, qui est un allotrope similaire au phosphore noir, mais avec un gap plus large et indirect. La figure 2.1 présente la différence entre les structures du phosphore noir et bleu. Bien que le phosphore bleu présente des caractéristiques intéressantes, il reste encore au stade théorique avec seulement une croissance par épitaxie par jet moléculaire (MBE) a été rapportée par Zhang *et al.* [17].

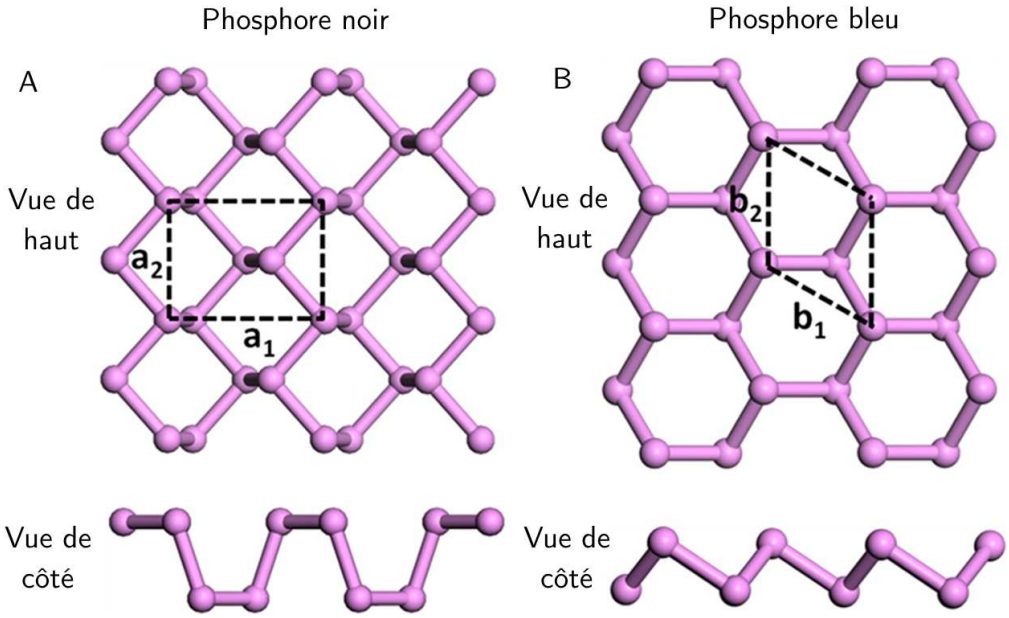


Figure 2.1 Différence entre la structure du phosphore noir (A) et phosphore bleu (B) avec vue de haut et de côté. Les mailles élémentaires sont représentées par des quadrilatères en pointillé. Les dimensions a_1 et a_2 correspondent respectivement à c et a selon la nomenclature utilisée dans ce mémoire. Tirée de [17]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, American Chemical Society.

2.1.1 Structure atomique de la mono-couche et du massif

Le phosphore noir est un matériau bidimensionnel, c'est-à-dire qu'il est composé d'une superposition de couches faiblement liées entre elles. Cette structure lamellaire a des liens covalents entre chaque atome dans le plan et des liaisons principalement de type van der Waals entre chaque couche [18]. La séparation entre chacune de ces couches est de 3.59 Å [16] et la distance inter-planaire est de 5.25 Å [4]. Les travaux présentés dans ce mémoire s'intéresse aux couches minces de phosphore noir composées de une 1L-PN ou plusieurs couches ML-PN. Au-delà d'une dizaine de couches, le matériau est considéré comme un échantillon massif de phosphore noir (bulk-PN), car ses propriétés varient peu en fonction de l'épaisseur.

Le groupe d'espace du bulk-PN est D_{2h}^{18} (Cmca, n° 64) [4]. La maille élémentaire est orthorhombique avec les dimensions suivantes :

$$\begin{aligned} a &\approx 3.3 \text{ Å} \\ b &\approx 10.5 \text{ Å} \\ c &\approx 4.4 \text{ Å} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Les directions cristallographiques sont définies selon l'*International Tables for Crystallography* avec l'axe b hors-plan et les axes a et c dans le plan. Un second ensemble d'axes est défini, soit $x = c$, $y = a$ et $z = b$, afin de concorder avec les directions de l'espace réciproque dans la littérature [19]. La cellule primitive, qui est la moitié de la maille élémentaire, contient 4 atomes. Le groupe ponctuel est D_{2h}. Les couches minces de phosphore noir (ML-PNs) ont aussi une symétrie orthorhombique, mais n'ont pas le même groupe d'espace. Pour un nombre de couches impair, ce qui inclut la 1L-PN, le groupe d'espace est D_{2h}^{7} (Pmna, n^{o} 53) alors qu'il est D_{2h}^{11} (Pmca, n^{o} 57) pour un nombre de couche pair.

La mono-couche de phosphore noir vue de haut présente une structure hexagonale comme le graphène, mais vue de côté présente une structure ondulée ou *puckered* tel qu'illustrée à la figure 2.2. Les atomes dans le même plans sont séparés par $d_1 = 2.224$ Å avec des angles de $\alpha_1 = 96.3^{\circ}$, alors que les liens entre les deux sous-couches ont de $d_2 = 2.244$ Å et forment un angle de $\alpha_2 = 102.1^{\circ}$. Les directions *armchair* (c, x) et *zigzag* (a, y), empruntées des nanotubes de carbones et des nanorubans de graphène, sont utilisées pour décrire l'orientation du cristal et ses propriétés anisotropes (voir figure 2.2).

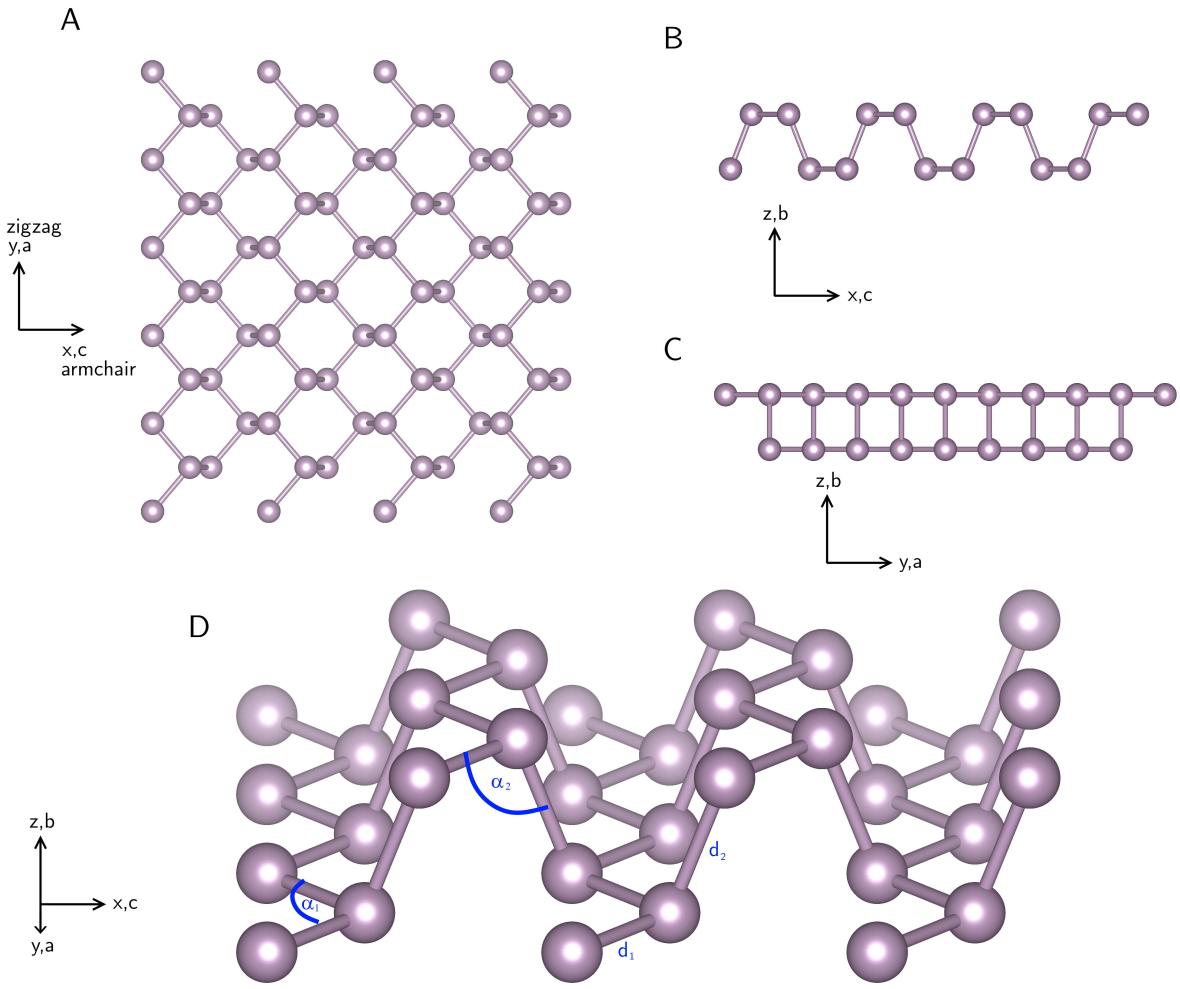


Figure 2.2 Structure de base d'une mono-couche de phosphore noir (1L-PN) vue de haut (A), vue de côté selon l'axe a (B), vue de côté selon l'axe c (C) et vue d'ensemble avec les dimensions (D).

2.1.2 Structure électronique de la mono-couche et du massif

Le massif de phosphore noir, qui est formé d'empilement de mono-couches, est un semi-conducteur à gap direct et étroit dont l'énergie est de 0.33 eV (3.5 μm) [5]. En réduisant le nombre de couches de l'échantillon, la symétrie translationnelle selon b est brisée et l'échantillon est réduit à deux dimensions. La première zone de Brillouin de la mono-couche et des couches-minces est donc 2D, telle que présentée à la figure 2.3 où la direction $\Gamma - X$ est *armchair* et $\Gamma - Y$ *zigzag*.

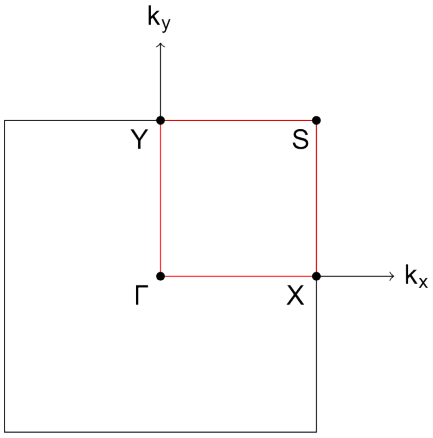


Figure 2.3 Zone de Brillouin de la mono-couche de phosphore noir (1L-PN).

Le gap de la mono-couche est au point Γ et son énergie est de 1.8 eV (690 nm). L'énergie du gap est égale à la différence entre le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV). Elle correspond à une émission à la limite entre le spectre visible et l'infrarouge. En augmentant le nombre de couches, le gap se rétrécie jusqu'à la valeur du massif à 0.33 eV. La figure 2.4 présente l'évolution des premiers ordres du gap à Γ (où le premier ordre est le gap fondamental) obtenus avec des mesures de réflectance différentielle et de photoluminescence [20]. Pour les cinq premières épaisseurs, un échantillon passe d'un gap de 1.8 à moins de 0.6 eV. Ainsi, des dispositifs à base de couches minces de phosphore noir permettent de couvrir toute la gamme du proche infrarouge.

Les gaps d'ordre supérieur sont des transitions impliquant les sous-bandes de conduction et de valence des électrons, tel qu'illustré à la figure 2.5. Le gap de second ordre est donc la transition entre le maximum de la première sous-bande de valence au minimum de la première sous-bande de conduction et ainsi de suite. L'énergie du gap d'ordre i est dénotée par E_g^i. Les transitions entre des bandes ou sous-bande d'ordre différent sont appelées transitions hybrides. L'énergie d'une transition est désignée par $E_H^{i,j}$ où i est l'ordre de la bande de conduction et j l'ordre de la bande de valence. $E_H^{2,3}$ est ainsi la transition entre la deuxième

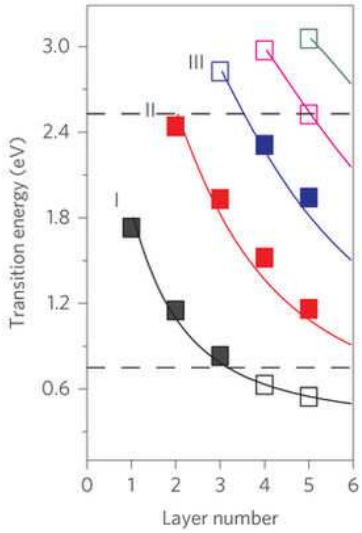


Figure 2.4 Dépendance des gaps de premier (I - noir), second (II - rouge) et troisième (III - bleu) ordre en fonction du nombre de couches pour des couches minces de phosphore noir. Les carrés pleins sont des valeurs obtenues expérimentalement. Les carrés vides sont des valeurs théoriques tirées du modèle des liaisons fortes. Tirée de [20]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, Springer Nature.

bande de conduction (ou première sous-bande de conduction) et la troisième bande de valence (ou deuxième sous-bande de valence). La valeur de $E_H^{i,j}$ est équivalente à $E_H^{j,i}$ et correspond à la moyenne des énergies de gap E_g^i et E_g^j.

L'évolution de la structure des bandes électroniques de la mono-couche à la 5-couches est présentée à la figure 2.6 où la réduction du gap est surtout due à la diminution de la BC. La vallée Γ est asymétrique, la pente étant plus prononcée dans la direction *armchair* $\Gamma - X$ que *zigzag* $\Gamma - Y$, ce qui indique une forte anisotropie dans les masses effectives et les mobilités. Pour la mono-couche, les électrons ont une masse effective de 0.17 selon *armchair* et 1.12 selon *zigzag*. Les trous ont des masses effectives de 0.15 selon *armchair* et 6.35 selon *zigzag* [21]. Les mobilités sont influencées fortement (mais pas seulement) par les masses effectives. Les électrons ont une mobilité de 1100 et 80 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ selon *armchair* et *zigzag* alors que les trous ont 640 et 10 000 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ [21]. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles des autres matériaux bidimensionnels tel le MoS_2 avec une mobilité de 700 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ [22].

En augmentant le nombre de couche, les masses effectives varient surtout dans la direction *zigzag*, passant de 0.17 à 0.15 pour les électrons et de 6.35 à 0.89 pour les trous [21]. Les mobilités des électrons et des trous pour les couche-minces sont plus élevées selon *armchair* que *zigzag*.

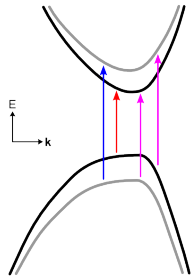


Figure 2.5 Schématisation des transitions à travers le gap où les bandes noires sont les bandes de conduction et de valence et les bandes grises des sous-bandes. La flèche rouge représente la transition du gap et la flèche bleue la transition du gap de deuxième ordre, sous de la première sous-bande de valence à la première sous-bande de conduction. Les flèches magenta représentes des transitions hybrides entre une sous-bande et une bande.

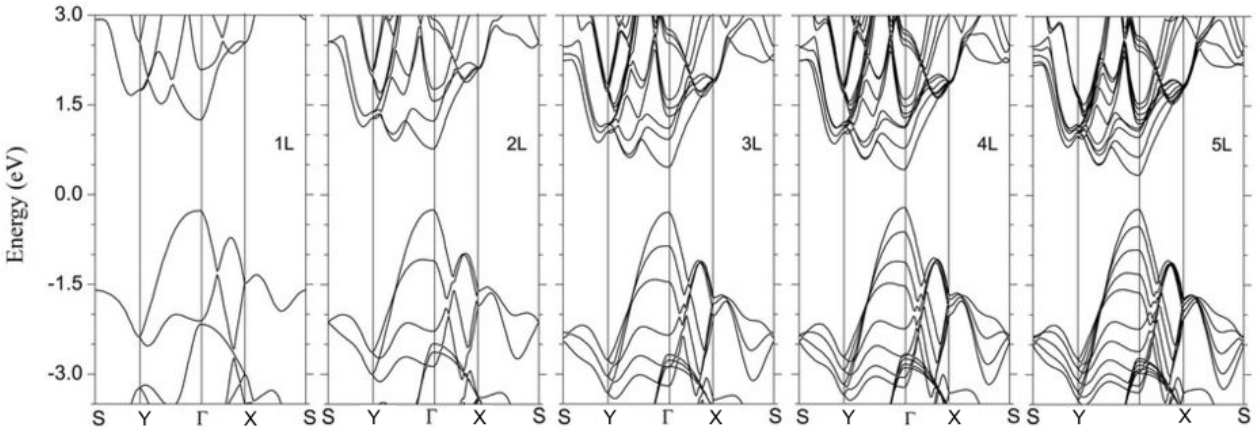


Figure 2.6 Structure des bandes électroniques de la mono-couche (1L) à la 5-couches (5L). Tirée de [19]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2014, Springer Nature.

En augmentant le nombre de couches, le matériau regagne sa symétrie translationnelle selon b et la première zone de Brillouin (BZ) devient tridimensionnelle. La première BZ du massif est présentée à la figure 2.7.

La structure de bandes électroniques selon les tracés rouges de la figure 2.7 est présentée à la figure 2.8. Le gap du massif est au point Z. Ceci s'explique par les fonctions d'onde des bandes. La fonction d'onde du haut de la BV (Γ_2^+) est constituée majoritairement d'orbitales p_z en alternance de signe sur les liens. La combinaison de ces orbitales entre les couches diminue l'énergie au point Γ et l'augmente à Z. La fonction d'onde du bas de la BC (Γ_4^-) est aussi constituée d'orbitales p_z, mais cette fois-ci, elles sont toutes de même signe le long des liens inter-atomiques. La combinaison de ces fonctions diminuent alors l'énergie au point Z

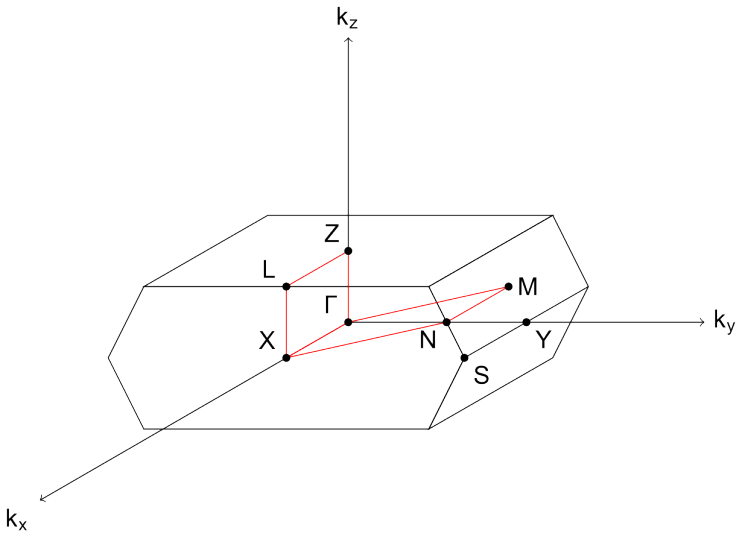


Figure 2.7 Première zone de Brillouin du massif du phosphore noir.

et l'augmente à Γ [5]. L'effet total est une énergie en Z inférieure à celle en Γ. Sur la figure 2.8, la direction *armchair* correspond à $Z - L$ et la direction *zigzag* correspond à $Z - \Gamma - M$.

La vallée Z du massif est moins anisotrope que celle à Γ de la mono-couche. Ainsi, les mobilités des trous et des électrons sont plus semblables et sont respectivement de 200 et 350 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ [23].

Modulation du gap par l'effet Stark

Le gap peut être diminué non seulement en augmentant l'épaisseur, mais aussi en dopant ou en appliquant un champ électrique. La transition de semi-conducteur à semi-métal, c'est-à-dire le croisement du minimum de la BC avec le maximum de la BV, a été rapportée par Kim *et al.* [24]. La transition a été observée par spectroscopie photoémission résolue en angle (ARPES) sur un échantillon 4-couches après un dopage au potassium où le gap se referme à une densité d'électron de $n \approx 8.3 \times 10^{13}$ $\mathrm{cm^{-2}}$, tel que rapporté à la figure 2.9.

Les atomes de potassium cèdent leur électron aux premières couches de l'échantillon sans intercaler. Le champ électrique causé par les atomes de potassium ionisés et leurs électrons dans la couche créent un champ électrique à travers le matériau, ce qui modifie les fonctions d'onde des bandes de conduction et de valence, réduit le gap et produit un effet Stark singulièrement prononcé [24]. Le champ électrique lève la dégénérescence des couches dans le matériau et les densités de charge deviennent localisées aux couches aux extrémités [25]. Le

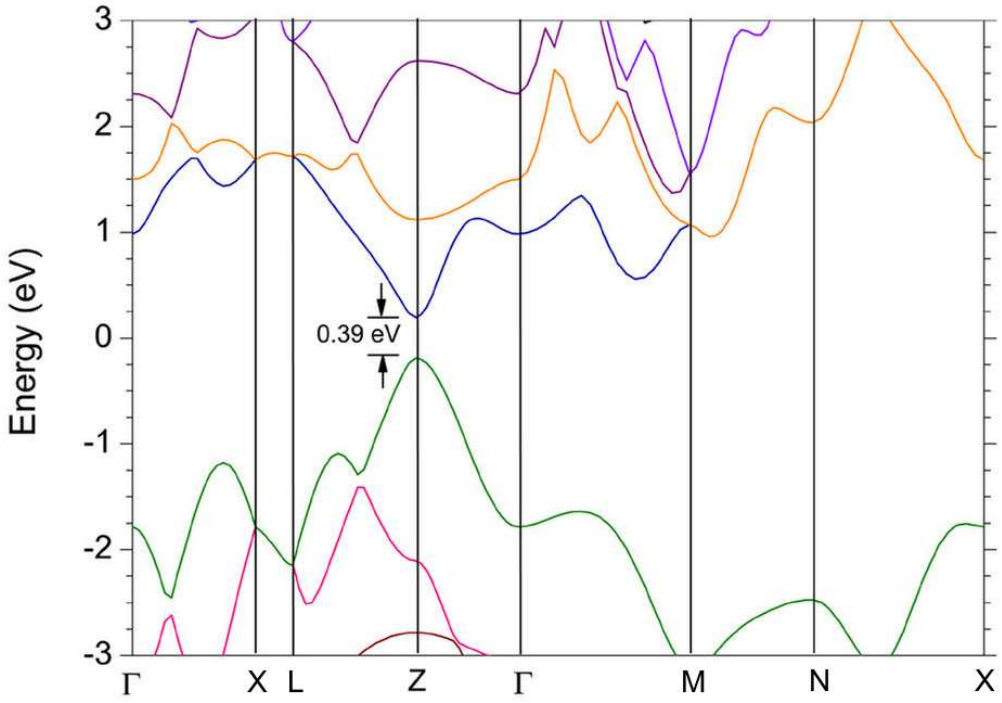


Figure 2.8 Structure des bandes électroniques du massif du phosphore noir. Tirée de [19]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2014, Springer Nature.

même phénomène se produit en appliquant directement un champ électrique sur des couches minces, tel que rapporté par Deng *et al.* [26] où le gap d'un échantillon de 10 nm a été réduit de 300 meV à 50 meV avec une induction électrique D de 1.1 V/nm.

La valeur du champ électrique nécessaire à la fermeture du gap, E_C, est proportionnelle à la valeur du gap, soit un champ électrique plus faible est requis pour fermer un gap plus petit. La valeur de E_C est aussi inversement proportionnelle au nombre de couches, où un champ électrique plus fort est requis pour fermer le gap d'un échantillon plus épais. La dépendance de E_C à la valeur du gap E_g est cependant plus forte que celle de l'épaisseur N [25].

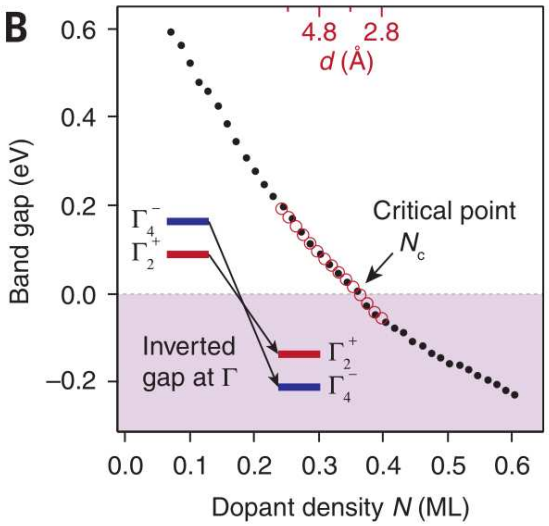


Figure 2.9 L'énergie du gap en fonction du dopage. Les valeurs négatives de E_G représentent l'inversion du gap (partie ombragée). Les données en rouge sont des valeurs théoriques obtenues par DFT, où l'échelle d correspond à la distance entre la couche de potassium et les atomes de phosphore à la surface. Tiré de [24]. Reproduction avec autorisation de AAAS.

2.1.3 Structure de bandes des phonons pour le massif et la mono-couche de phosphore noir

Les structures de bande des phonons pour la mono-couche et le massif sont présentés à la figure 2.10 où $\Gamma - X$ est la direction *armchair* et $\Gamma - Y$ *zigzag*. Une des différences entre les deux structures est dans la direction $Y - S$ où les modes TA et ZA ne se combinent pas pour le massif en S. Au point Γ, les énergies des modes en bas de 400 cm^{-1} (dont A_g^1) diminuent toutes alors que ceux au-delà augmentent légèrement. Dans les deux cas, le mode A_g^1 augmente en énergie dans la direction *armchair* et diminue selon *zigzag* alors que A_g^2 reste constant selon *armchair* et diminue selon *zigzag*.

Ces structures de bandes jouent un rôle important dans l'interprétation des données recueillies en spectroscopie Raman. L'identification des modes vibrationnels (phonons) et plus précisément des modes observables en Raman est décrite en 2.2.1.

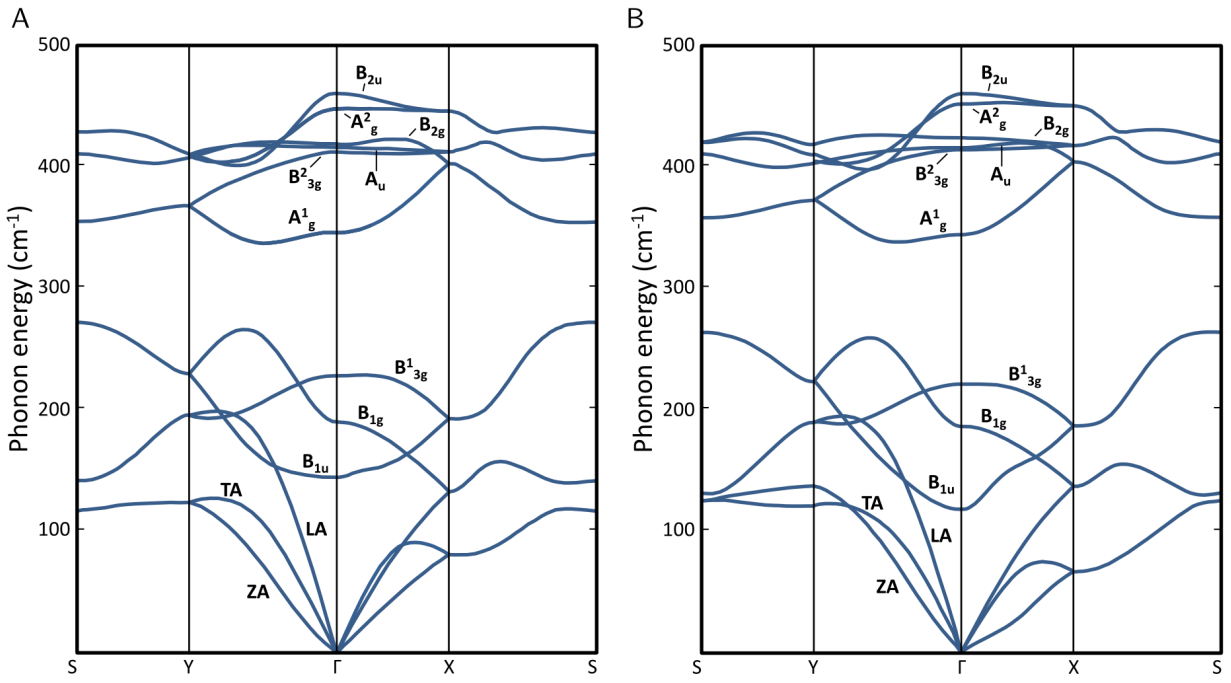


Figure 2.10 Structure de bande des phonons de la mono-couche (A) et du massif de phosphore noir (B). Tirée de [27]. Adaptation avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society.

2.1.4 Exfoliation du phosphore noir et processus d'oxydation

Deux méthodes sont généralement employées pour préparer des échantillons minces ; l'exfoliation liquide et l'exfoliation mécanique. Cette première submerge des échantillons massifs dans un bain d'hypersonication de N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pendant 24 h puis dépose par enduction centrifuge (*spin-coating*) les minces couches de PN résultantes sur des substrats de silicium recouverts de 300 nm d'oxyde [28]. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons aussi mince que la mono-couche avec des dimensions latérales 200 nm. L'exfoliation mécanique emploie du ruban adhésif pour séparer des couches du massif et les déposer sur un substrat, tel que démontré par Novoselov *et al.* [1]. Les premières exfoliations mécaniques du phosphore noir ont été rapportés en 2014 par Liu *et al.* [11] et Xia *et al.* [12]. Castellanos-Gomez *et al.* [9] ont raffiné la technique en substituant le ruban adhésif par des étampes de polydiméthylsiloxane (PDMS).

Les couche mince de phosphore noir s'oxyde en présence d'air, d'eau et de lumière [29], ce qui rend difficile l'étude de couches minces, car celles-ci dégradent en quelques heures. Un des indices de la dégradation de l'échantillon est la présence de bulles d'acide phosphorique

à la surface et la diminution de l'intensité Raman, car le volume de phosphore noir générant de la diffusion diminue. La figure 2.11 présente l'effet de la dégradation sur des flocons de phosphore noir observé au microscope à force atomique (AFM). L'apparition de taches blanches à l'image de l'AFM est associé à une augmentation de l'épaisseur causée par les bulles d'acide phosphorique.

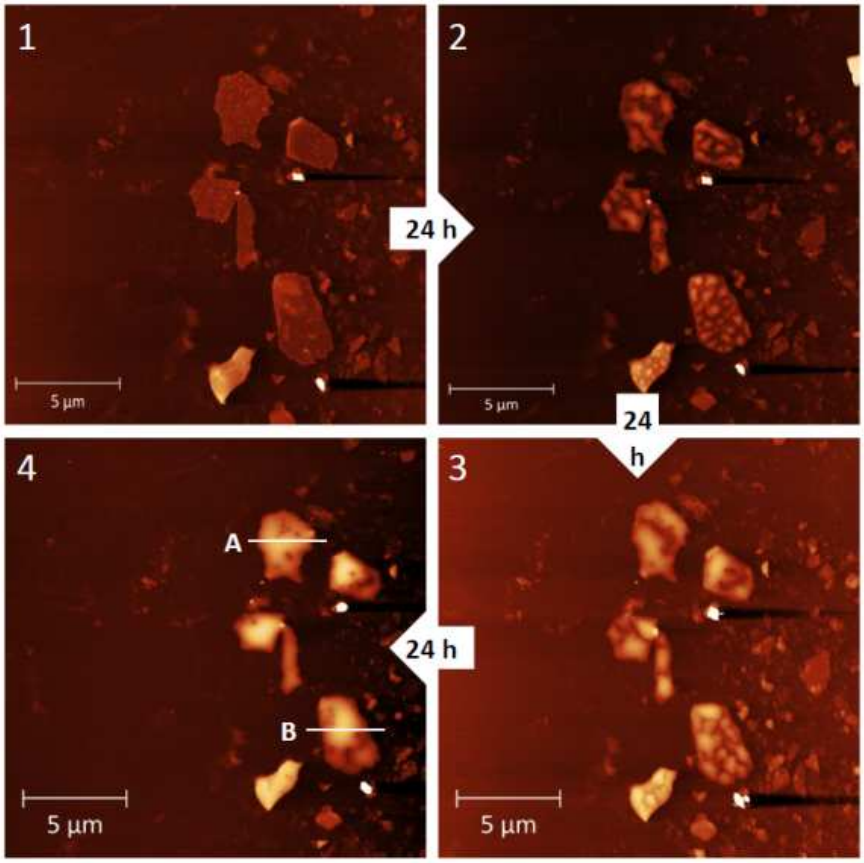


Figure 2.11 Image au microscope à force atomique de l'oxydation de flocons de phosphore noir lorsque pristine (1) et après une exposition de 24, 38 et 72 heures (2, 3 et 4, respectivement). Après 24 heures, des bulles apparaissent à la surface et les bulles grossissent pour éventuellement couvrir la surface entière des flocons après 72 heures. Tirée de [30]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2017, American Chemical Society.

L'illumination d'un échantillon par un laser peut causer de la dégradation thermique ou photo-induite. La dégradation thermique produite par une intensité laser de plus de 60 mW a été rapportée par Yoshihara *et al.* [31]. La dégradation photo-induite par laser est l'augmentation de la vitesse d'oxydation avec l'augmentation de la fluence du laser [29]. La figure 2.12 présente l'intensité du mode A_g^2 en fonction du temps pour différentes fluences. On remarque que pour une fluence de 1.2×10^4 W cm^{-2}, la dégradation est limitée avec une perte de 20%

du signal après 40 minutes. L'influence du laser se fait surtout remarquer avec des fluences supérieures à 3×10^4 W cm^{-2} où l'intensité du mode A_g^2 diminue de plus de 80% en moins de 60 minutes.

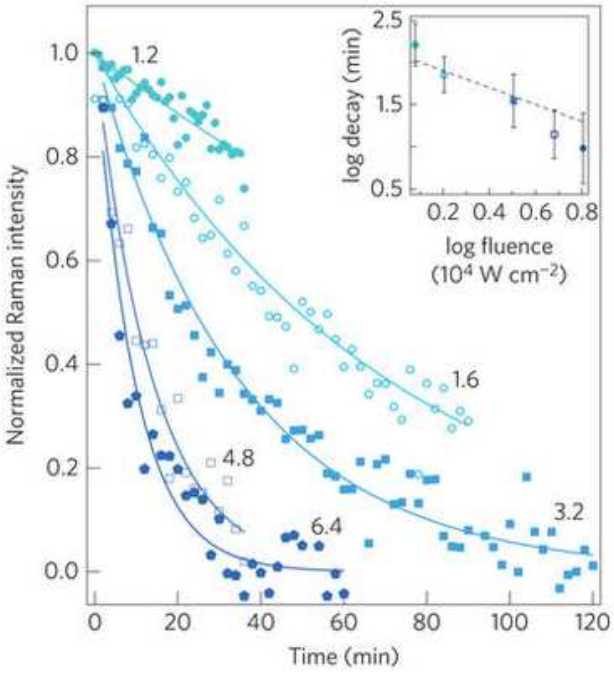


Figure 2.12 Intensité du mode A_g^2 en fonction de la fluence (exprimée en 10^4 W cm^{-2}) d'une source laser de 532 nm. En encart, graphique log-log du temps de dégradation en fonction de la fluence. Tirée de [29]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2015, Springer Nature.

La qualité de l'échantillon peut être évaluée à partir du ratio des intensités des modes A_g^1 et A_g^2. La figure 2.13 présente l'évolution du ratio en fonction du temps de dégradation. Un ratio au-delà de 0.2, le taux d'oxydation de l'échantillon est faible et en haut de 0.4 l'échantillon est considéré pristine [29]. Ce ratio est influencé par la présence des modes phonon-défauts de 2e ordre apparaissant dans des échantillons légèrement oxydés et disparaissant lorsque ces derniers sont complètement dégradés. Cet aspect sera discuté en détails à la section 2.2.3.

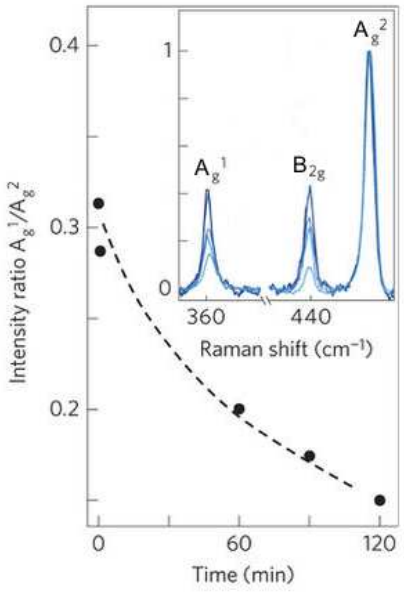


Figure 2.13 Ratio des intensités des modes A_g^1 et A_g^2 en fonction du temps de dégradation. Tirée de [29]. Adaptation avec autorisation. Copyright © 2015, Springer Nature.

2.2 Spectroscopie Raman

L'effet Raman est la diffusion inélastique de la lumière dans la matière, découverte du physicien C.V. Raman en 1928 [32]. La diffusion inélastique se manifeste par un décalage en énergie $|\hbar\omega_L - \hbar\omega_d| > 0$ où $\hbar\omega_L$ est l'énergie de la lumière incidente et $\hbar\omega_d$ celle de la lumière diffusée. Ce décalage correspond à une transition rotationnelle, vibrationnelle ou électronique du matériau [33]. Ce mémoire s'intéresse seulement à la diffusion Raman due aux transitions vibrationnelles du matériau.

Macroscopiquement, l'effet Raman est l'induction d'un moment dipolaire μ_{ind} par le champ électrique de la lumière E_L décrit à l'équation (2.2) où α est la polarisabilité qui est une propriété propre au matériau. La polarisabilité est un tenseur de deuxième ordre, mais pour la présente discussion, une polarisabilité scalaire est utilisée.

$$\mu_{ind} = \alpha E_L \tag{2.2}$$

Le champ électrique est considéré comme étant une onde sinusoïdale d'amplitude E_{L_0}, avec un vecteur d'onde k_L et de fréquence ω_L,

$$E_L = E_{L_0} \cos\left(\mathbf{k_L} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t\right) \tag{2.3}$$

La polarisabilité est une quantité dynamique modulée par les excitations vibrationnelles. Les modes normaux de ces vibrations sont les phonons représentés par une onde plane Q_i d'amplitude Q_{i_0} avec un vecteur d'onde $\mathbf{q_i}$ et une fréquence ω_i à l'équation (2.4).

$$Q_i = Q_{i_0}(\mathbf{q_i}, \omega_i) \cos\left(\mathbf{q_i} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t\right) \tag{2.4}$$

Le développement de Taylor au deuxième ordre de la polarisabilité en fonction de Q_i donne l'équation (2.5).

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 Q_{i_0}(r,t) + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_0 Q_{i_0}(r,t) Q_{j_0}(r,t) + \ldots \tag{2.5}$$

En substituant (2.3) et (2.4) dans (2.5), on obtient

$$\alpha \approx \alpha_0 E_{L_0} \cos(\mathbf{k_L} \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) \tag{2.6a}$$

$$+ \frac{1}{2} \left.\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right|_0 Q_{i_0} E_{L_0} \Big[\cos\Big((\mathbf{k_L} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_L)t\Big) + \cos\Big((\mathbf{k_L} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_L)t\Big)\Big] \tag{2.6b}$$

$$\begin{aligned} + \frac{1}{8} \left.\frac{\partial^2}{\partial f Q_i \partial Q_j}\right|_0 Q_{i_0} Q_{j_0} E_{L_0} \Big[& \cos\Big((\mathbf{k_L} + \mathbf{q_i} + \mathbf{q_j}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_j + \omega_L)t\Big) \\ & + \cos\Big((\mathbf{k_L} + \mathbf{q_i} - \mathbf{q_j}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_j + \omega_L)t\Big) \\ & + \cos\Big((\mathbf{k_L} - \mathbf{q_i} + \mathbf{q_j}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_j - \omega_L)t\Big) \\ & + \cos\Big((\mathbf{k_L} - \mathbf{q_i} - \mathbf{q_j}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_j - \omega_L)t\Big)\Big] \end{aligned} \tag{2.6c}$$

Le premier terme (2.6a) ne présente pas de décalage en fréquence et est associé à la diffusion de Rayleigh, soit la diffusion élastique de la lumière. Le deuxième terme (2.6b) est le premier ordre de l'effet Raman constitué de deux ondes sinusoïdales à des fréquences $\omega_i + \omega_L$ et $\omega_i - \omega_L$. Ces ondes sont associées aux processus anti-Stokes et Stokes respectivement. Le processus anti-Stokes est l'absorption d'un phonon alors que le processus Stokes est l'émission de ce dernier. Le troisième terme (2.6c) est le Raman de deuxième ordre et sera discuté à la section 2.2.3.

L'équation (2.6b) permet d'identifier une importante règle de sélection, soit que le gradient de la polarisabilité soit non-nul. La polarisabilité doit varier sous l'effet du mouvement atomique

normal, Q_i, associé à la vibration.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0 \tag{2.7}$$

Pour une lumière incidente monochromatique et cohérente, le vecteur d'onde $\mathbf{k_L} = \frac{2\pi}{\lambda_L}\hat{\mathbf{k_L}}$ est très petit comparé au vecteur d'onde du cristal. La conservation de la quantité de mouvement, $\mathbf{k_L} \pm \mathbf{q_i} = \mathbf{k_{Raman}}$, exige donc que les phonons se trouvent dans la première zone de Brillouin près du point Γ avec $q \approx 0$.

Microscopiquement, l'effet Raman est l'absorption d'un photon à une fréquence ω_L et son émission à une différence $\omega_d \neq \omega_L$. Le photon vient exciter le matériau à un niveau virtuel en créant une paire électron-trou (un exciton) [34]. L'exciton est diffusé en absorbant ou émettant un phonon, puis se recombine radiativement avec l'émission du photon diffusé. La figure 2.14 présente schématiquement la diffusion de Rayleigh et la diffusion Raman de la lumière en terme d'énergie.

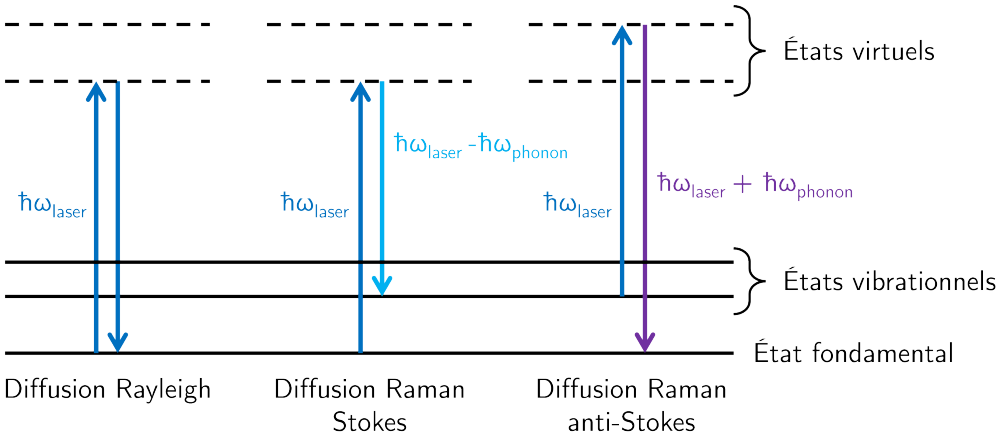


Figure 2.14 Diagramme de Jablonski de la diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière (processus Stokes et anti-Stokes).

L'effet Raman est peu efficace et la majorité des photons diffusent élastiquement selon le processus de Rayleigh. La proportion des photons diffusant inélastiquement est d'environ 1 pour 1 million. Il devient alors très important d'éliminer tous les photons à la fréquence du laser avec des filtres coupe-bandes (notch) ou passe-long (longpass). La spectroscopie Raman étudie plus souvent le processus Stokes que le processus anti-Stokes à cause que ce dernier est moins favorable à température ambiante. À moins que le processus anti-Stokes soit spécifié, la mention de spectroscopie Raman dans ce mémoire sera toujours le processus Stokes.

Le spectre Raman est généralement présenté en fonction du décalage Raman, soit la différence en nombre d'onde entre tout point et la source d'excitation exprimée en centimètre réciproque,

ou cm^{-1}. Le nombre d'onde est linéairement proportionnel à l'énergie et la fréquence et est réciproque à la longueur d'onde de la lumière dans le vide. Cette unité est encore utilisée de nos jours puisque son échelle est pratique pour caractériser autant l'énergie des modes de vibration que leur largeur à mi-hauteur.

La spectroscopie Raman est une technique souvent employée pour caractériser les matériaux bidimensionnels et semi-conducteurs, car elle est rapide, non-destructrice et donne de l'information sur la structure atomique et électronique [13].

Elle est beaucoup utilisée dans le recherche sur le graphène et les structures à base de graphène. Elle sert entre autre à déterminer le nombre de couches et leur orientation à partir des bandes D et 2D et à quantifier les défauts dans le matériau avec l'apparition du mode D', l'élargissement des modes et l'augmentation du ratio d'intensité entre la bande D et G [13].

La spectroscopie Raman est aussi utilisé pour des matériaux semi-conducteurs à symétrie 2D tel le MoS_2, le plus connu des dichalcogénures de métaux de transition (TMCDs). Le spectre Raman du MoS_2 présente deux raies à environ 382 et 407 cm^{-1} pour le massif assignés aux modes E^1_{2g} et A_{1g} dus à des vibrations dans le plan et hors-plan respectivement. Comme les fréquences de ces modes varient en fonction de l'épaisseur de la couche, la différence de fréquence est couramment utilisée pour déterminer l'épaisseur [14].

2.2.1 Spectroscopie Raman du phosphore noir

La dérivation des modes Raman commence par l'étude des opérations de symétrie de la maille. Le groupe d'opérations de symétrie du PN est isomorphique avec le groupe ponctuel D_{2h} présentant les opérations suivantes : l'opération identité E, des rotations de 180° C_2 selon trois axes orthogonaux, l'opération d'inversion i et des réflexions σ selon les plans (xy), (xz) et (yz). La table des caractères du groupe D_{2h} comprenant les huit représentations irréductibles est présentée au Tableau 2.1.

Les représentations irréductibles et les modes de vibration sont représentés par la notation de Mulliken. Les symboles A et B signifient que les modes sont unidimensionnels et qu'ils sont respectivement symétriques et anti-symétriques selon les axes de rotation C_2. Les indices g et u représentent la parité selon la symétrie d'inversion i. Les indices numériques dépendent de la parité des axes C_2. Comme le groupe D_{2h} ne possède pas d'axe principal, les indices 1, 2 et 3 sont utilisés pour différencier les trois représentations.

La cellule primitive contient 4 atomes, ce qui donne 12 modes normaux au point Γ. À partir de la table des caractères, il est possible de déterminer ces 12 modes normaux comme étant

Tableau 2.1 Table des caractères du groupe ponctuel D_{2h}, tirée de [35]

D_{2h}	E	C_2 (z)	C_2 (y)	C_2 (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

$2A_g + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$ [8]. Les modes pairs g sont actifs en Raman et seulement les modes A_g et B_{2g} sont observés en condition de rétro-diffusion. Le Tableau 2.2 présente les modes actifs en Raman avec les énergies et les configurations, exprimée selon la notation de Porto, permettant de les mesurer. La notation de Porto, sous la forme de $A(B,C)D$ permet d'exprimer la direction de propagation (A) et de polarisation (B) du laser ainsi que la direction de propagation (D) et de polarisation (C) du signal récolté.

Tableau 2.2 Énergies des phonons actifs en Raman en cm^{-1} au point Γ du massif de phosphore noir à température pièce et leurs configurations en polarisation, tirées de Sugai et Shirotani [8].

A_g^1	A_g^2	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}^1	B_{3g}^2
365	470	197	442	233	440
Z(X,X)$\bar{Z}$	Z(X,X)$\bar{Z}$	Y(X,Z)$\bar{Y}$	Z(X,Y)$\bar{Z}$	X(Y,Z)$\bar{X}$	X(Y,Z)$\bar{X}$
Z(Y,Y)$\bar{Z}$	Z(Y,Y)$\bar{Z}$				

Le déplacement des atomes pour les modes A_g^1, B_{2g} et A_g^2 sont schématisé à la figure 2.15. Les modes A_g^1 et A_g^2 sont associés à l'étirement symétrique des distances d_1 et d_2 respectivement alors que le mode B_{2g} à une torsion asymétrique dans la direction *zigzag*. Un spectre Raman typique est présenté à la figure 2.16.

L'orientation des axes d'un échantillon peut être déterminé à partir du spectre Raman en fonction de la polarisation à partir de l'information tirée des tenseurs Raman [36][37]. Les éléments non-nuls du tenseur Raman R pour chacun des modes est déterminée à partir de la symétrie de ces derniers. Les tenseurs des modes A ont seulement des éléments diagonaux alors que ceux des modes B sont hors-diagonaux. Les tenseurs des modes A_g et B_{2g} sont

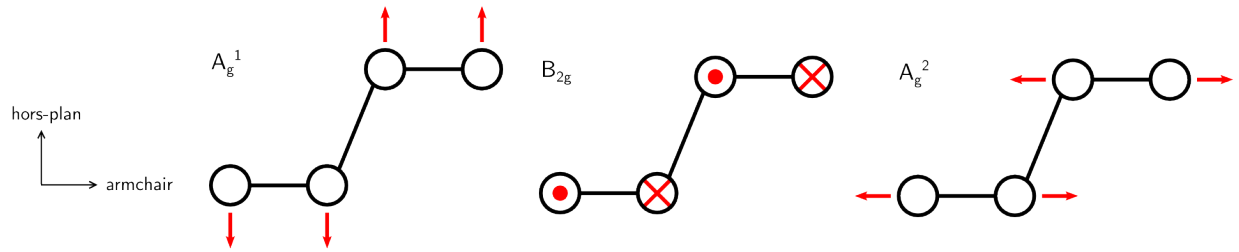


Figure 2.15 Schématisation des modes A_g^1, B_{2g} et A_g^2 au point Γ vue de côté selon l'axe a.

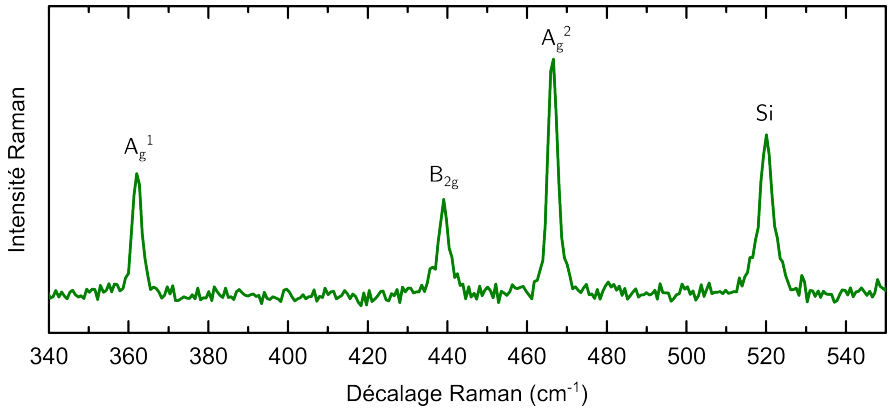


Figure 2.16 Spectre Raman d'un échantillon massif de phosphore noir dans une configuration de rétro-diffusion. La raie identifiée par Si est associée à mode de vibration du substrat du Silicium à 520 cm^{-1}.

respectivement :

$$R^{A_g} = \begin{pmatrix} R_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & R_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & R_{cc} \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

$$R^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & R_{ac} \\ 0 & 0 & 0 \\ R_{ca} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.9}$$

À partir de ces tenseurs, il est possible de modéliser le comportement en polarisation des modes Raman. Pour une configuration $Z(X,X)\bar{Z}$ selon l'axe z, les intensités des modes A_g et

B_{2g} sont les suivantes :

$$I^{||}_{A_g}(\theta) = 4(R^2_{aa} - R^2_{cc})\cos\Big(2(\delta-\theta)\Big) + (R^2_{aa} + R^2_{cc})\Big[3 + \cos\Big(4(\delta-\theta)\Big)\Big] + 2R_{aa}R_{cc}\cos\Psi_{ac}\sin^2\Big(2(\delta-\theta)\Big) \quad (2.10)$$

$$I^{||}_{B_{2g}}(\theta) = R^2_{ac}\sin^2\Big(2(\delta-\theta)\Big) \quad (2.11)$$

où δ est l'angle entre le laboratoire et les axes de l'échantillon et $\Psi_{ac} = \Psi_{aa} - \Psi_{cc}$ la phase relative entre R_{aa} et R_{cc} [37]. Une comparaison entre le spectre Raman en polarisation et des mesures par diffractométrie de rayons X (XRD) permettent d'identifier le maximum du mode A^1_g selon l'axe a (*zigzag*), tel que rapporté par les travaux de Phaneuf-L'Heureux *et al.* [37] présentés à la figure 2.17. L'anisotropie optique due à la biréfringence, le dichroïsme et l'interférence pour des couches minces de phosphore est importe et des corrections doivent être apportés sur les cartes de polarisation.

Des mesures expérimentales du spectre Raman en fonction de la pression ont été réalisées par Gupta *et al.* [38], où le phosphore noir change de phase à environ 4.7 GPa d'orthorhombique à rhomboédrique puis à environ 11 GPa à cubique simple. Le mode A^1_g est le plus sensible à la pression, passant de 365 à 400 cm^{-1} juste avant la transition à la structure cubique [38]. Des résultats similaires ont été rapportés par Vanderborgh et Schiferl [39] et Akahama *et al.* [40].

Une étude théorique du spectre Raman en fonction de contrainte d'étirement et de compression selon les directions *armchair* et *zigzag* a été réalisée par Fei et Yang [41]. Le décalage des modes est plus important lorsque les contraintes sont appliquées dans la direction *zigzag*, avec le mode B_{2g} qui arrive à proximité du mode A^1_g pour un étirement de 6 % [41].

Un nouveau mode Raman, $A_g(B_{2u})$, dans les environs du mode A^2_g a été rapporté par Phaneuf-L'Heureux *et al.* [37]. Ce mode est un mode de conversion Davydov due à la perte de périodicité selon l'axe b pour des échantillons minces. La maille élémentaire s'agrandit alors pour contenir $4N$ atomes, où N est l'épaisseur en couches, et présente ainsi $12N$ modes normaux de vibrations. Ces $12N$ modes sont exprimés comme étant des combinaisons des modes en phase et hors-phase de la mono-couche dans des couches opposées. Les modes A^2_g et B_{2u} sont près en énergie et présentent tous deux des déplacements atomiques selon *armchair* [37]. Ces deux modes pratiquement dégénérés se mélangent et deviennent permis en Raman et en IR.

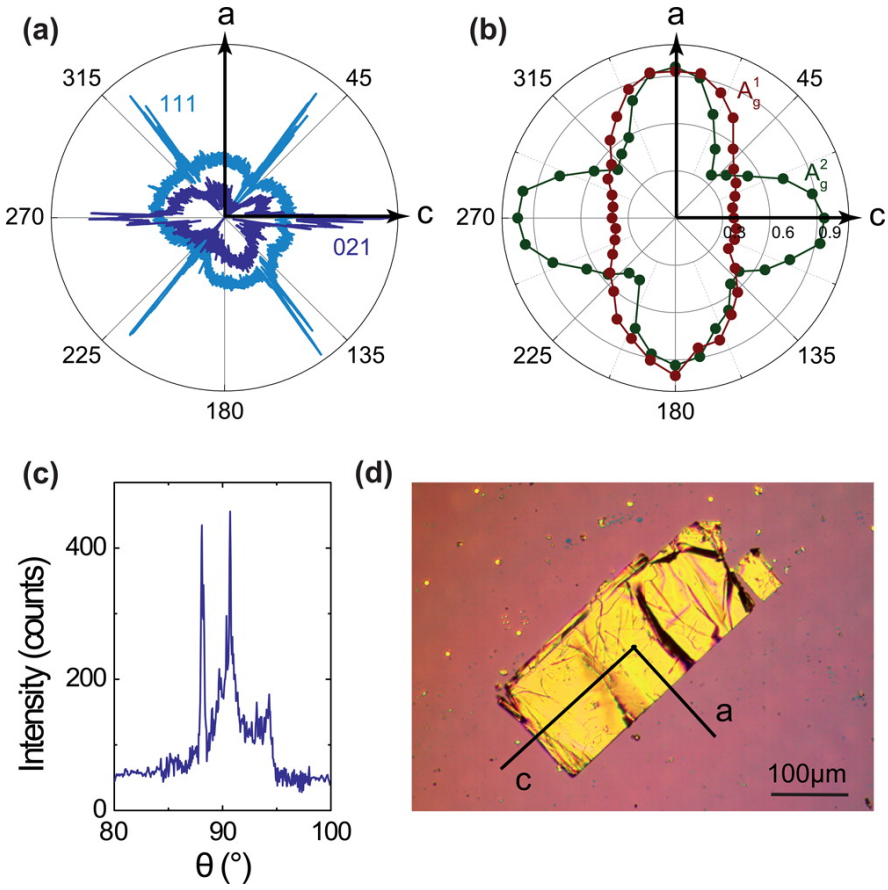


Figure 2.17 Intensité diffusée (échelle logarithmique) des plans (021) et (111) (a), et intensité Raman en fonction de la polarisation des modes A_g en fonction de θ selon le plan ac de l'échantillon (b). Intensité diffusée du plan (021) pour des angles près de 90° (c). Axes cristallographiques superposées sur l'image optique de l'échantillon massif de phosphore noir où a est la direction *zigzag* et c *armchair* (d). Tirée de [37]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2016, American Chemical Society.

2.2.2 Spectroscopie Raman à basse fréquence

Dûs à la structure 2D du phosphore noir, ses modes de phonons peuvent être classés en deux catégories, soit les modes intra-couches à hautes fréquences et les modes inter-couches à basses fréquences [42]. Les modes intra-couches sont les vibrations entre les atomes de phosphore retenus par des liens covalents dans le plan tel que les modes A_g et B_{2g} trouvés à hautes fréquences. Les modes inter-couches sont les vibrations des couches entre-elles. Les fréquences se trouvent en deçà de 100 cm^{-1} car elles sont associées principalement aux forces van der Waals qui lient les couches entre elles [43]. Les modes inter-couches sont subdivisés en deux catégories, soit les modes de cisaillement, ou *shear modes*, qui représentent des déplacements dans le plan et les modes de respiration, ou *breathing modes* à des déplacements hors-plan, tels

que présentés à la figure 2.18. Des mesures de diffusion inélastique de neutron ont identifiés les modes inter-couches du massif à 19, 52 et 87 cm^{-1} pour les modes de cisaillement dans la direction *armchair* et *zigzag* et le mode de respiration respectivement. Il est attendu que ces fréquences varient en fonction du nombre de couches et que les valeurs du massif soient la borne supérieure [43].

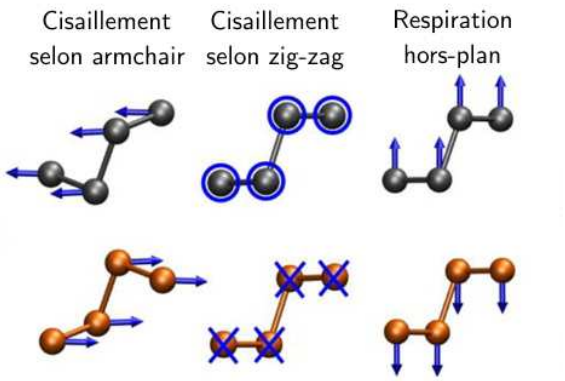


Figure 2.18 Schématisation des mouvements atomiques associés aux modes de basses fréquences. Tirée de [43]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2015, American Chemical Society.

Trois groupes ont rapportés l'observation de modes de respiration d'échantillons minces de phosphore noir en fonction de la polarisation et de l'épaisseur et leurs résultats sont compilés à la figure 2.19 [43][44][45]. La symétrie des modes de respiration est celle du mode A_g. Les deux modes de cisaillement ont la symétrie des modes B_{1g} et B_{3g} respectivement et ne peuvent être observés en configuration de rétro-diffusion avec la lumière selon l'axe hors-plan [46].

L'observation de modes à basses fréquences requiert d'éliminer la raie laser à moins de 10 cm^{-1} avec soit un spectromètre triple ou des filtres coupe-bandes minces.

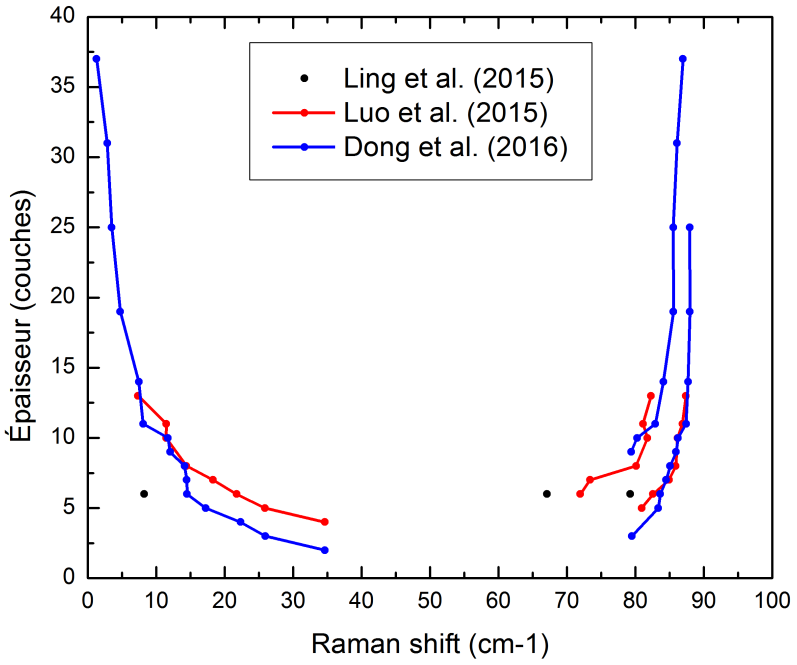


Figure 2.19 Fréquences des modes inter-couches en fonction de l'épaisseur d'échantillons de phosphore noir. Valeurs tirés des résultats de Ling *et al.* [43], Luo *et al.* [44] et Dong *et al.* [45].

2.2.3 Deuxième ordre de l'effet Raman

La dérivation macroscopique du deuxième ordre de l'effet Raman part du développement de Taylor de la polarisabilité α à l'équation (2.6). Au première ordre, le photon interagit avec un seul phonon alors qu'au deuxième ordre, le photon interagit avec deux phonons a et b et subit un décalage de $\pm\omega_a \pm \omega_b$. La quantité de mouvement doit être conservée avec la relation $\mathbf{q}_a \pm \mathbf{q}_b \approx 0$. Le mode à deux phonons se sépare en deux types : le mode *overtone* et le mode *combination*. Le premier est lorsque les phonons a et b sont issus de la même branche, mais à des vecteurs d'onde opposés. Un bon exemple est le mode $2D$ du graphène à 2700 cm^{-1} qui est l'*overtone* du mode D à 1360 cm^{-1}. Le mode *combination* est lorsque les phonons a et b ne sont pas issus de la même branche et peuvent être la combinaison de n'importe quel mode, incluant les modes acoustiques, pourvu que la quantité de mouvement soit conservée. Les modes à deux phonons sont généralement à des fréquences plus élevées que les modes fondamentaux. Il se peut tout de même qu'un mode deux-phonons soit la différence de deux modes tel que $A_g^2 - B_{2g}$ qui résulte en une fréquence plus faible.

La dérivation microscopique du deuxième ordre de l'effet Raman permet de décrire, en plus des modes à deux phonons, les modes phonon-défauts. Le mode phonon-défaut est lorsque la transition interagit avec un phonon loin de Γ avec une valeur de $\mathbf{q}$ élevée. Pour satisfaire la conservation de la quantité de mouvement, le système va diffuser avec un défaut dans le matériau, qui est défini comme une transition horizontale conservant l'énergie. Les défauts sont des défauts cristallins tels que des lacunes, des atomes interstitiels, des dislocations, des joints de grains et des inclusions. De bons exemples sont les modes D et D' dans le graphène à des fréquences à 1360 et 1620 cm^{-1}. L'intensité du mode D est plus grande que celle du mode D' qui est très près du mode G. Le mode D est caractérisé par une diffusion inter-vallée, où le phonon et le défaut diffuse près du point K au point K' ou vice-versa. Le mode D', quant à lui, est caractérisé par une diffusion intra-vallée, où le phonon et le défaut ont des quantités de mouvement plus faibles et diffusent à proximité du point K ou K'. L'intensité de leurs modes *overtone*, $2D$ et $2D'$ au double de leur fréquence, ne dépendent pas des défauts. Ces modes *overtone* remplacent la diffusion par défaut par une seconde diffusion par phonon avec un phonon de même énergie et de quantité de mouvement opposée [13].

Les travaux de Tuinstra et Koenig [47] ont démontré que le ratio d'intensité entre le mode D et le mode G de premier ordre est proportionnel à l'inverse de la distance moyenne entre les défauts L_D pour de faibles densités de défauts. Cette relation, portant le nom de relation de Tuinstra-Koenig et présentée à l'équation (2.12), est aussi fonction de la longueur d'onde d'excitation élevée à la puissance 4 [48]. Ainsi, l'intensité d'un mode phonon-défaut relative au mode fondamental est plus élevée pour une longueur d'onde élevée.

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda^4)}{L_D} \tag{2.12}$$

Le paramètre L_D dépend de la densité de défauts, où L_D est grand pour un matériau présentant peu de défauts et vice-versa. Ainsi, pour un cristal pristine, L_D tend vers l'infinie et le ratio $\frac{I(D)}{I(G)}$ vers zéro, soit que le mode D est absent. En ajoutant graduellement des défauts, soit par implantation ionique, l'intensité du mode D augmente selon (2.12) tel que présenté à la figure 2.20. Le ratio va atteindre un maximum où la région activée par les défauts, région brisant les règles de sélection et amplifiant le mode D, couvre tout le matériau. Pour des valeurs plus petites de L_D, la relation de Tuinstra-Koenig ne tient plus et le ratio devient proportionnel à L_D, diminuant jusqu'à zéro pour un échantillon saturé de défauts [49]. Les défauts couvrent tout le matériau et la zone active devient quasiment nulle.

Les modes Raman de second ordre ont des intensités plus faibles que les modes de premier ordre. Pour mieux les observer, il est préférable d'opérer dans des conditions de résonance,

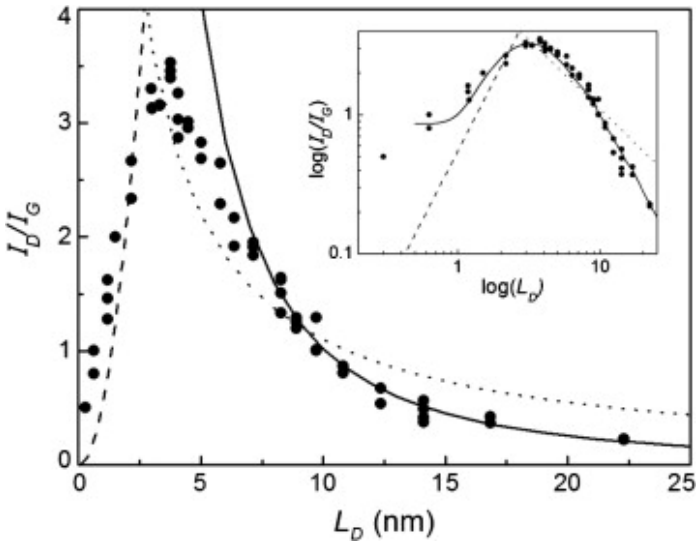


Figure 2.20 Évolution du ratio d'intensité $\frac{I(D)}{I(G)}$ en fonction de la distance moyenne entre les défauts L_D. La relation de Tuinstra-Koenig, représentée par une ligne pointillée, est valable pour des valeurs de L_D supérieures à 5 nm, soit une densité faible de défauts. Le ratio chute drastiquement en deçà de $L_D = 5$ nm où le matériau sature de défauts. L'encart présente la même évolution, mais avec des échelles logarithmiques. Tirée de [49]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2010, Elsevier.

où l'énergie du laser excite une transition électronique matériau. Dans le cas des phonons-défauts, il est généralement question de double-résonances où, en plus du laser qui excite une transition, la diffusion par le phonon débute et termine sur une bande électronique. Le laser crée une paire électron-trou à travers le gap près du point Γ et à partir de cela, l'électron ou le trou peuvent être diffusés par un phonon et/ou un défaut, tel que présenté dans les quatre cas de la figure 2.21.

L'intensité des modes phonon-défauts est défini par l'équation (2.13) [50] où K_α^{pd} est un paramètre d'amplitude représentant un processus α de la diffusion d'un phonon $-\mathbf{q}\mu$ de la branche μ et d'énergie $\hbar\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu}$ avec un laser d'énergie $\hbar\omega_L$ où $n(\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu})$ est la distribution de Bose-Einstein.

$$I(\omega) \propto \sum_{\mathbf{q},\mu} \left| \sum_{\mathbf{k},\alpha} K_\alpha^{pd}(\mathbf{k},\mathbf{q},\mu) \right|^2 \delta(\omega_L - \omega - \omega_{-\mathbf{q}}^{\mu})[n(\omega_{-\mathbf{q}}^{\mu}) + 1] \tag{2.13}$$

Le paramètre K_α^{pd} pour le processus eh où l'électron est diffusé par un phonon et le trou par un défaut (panneau (A) de la figure 2.21) est présenté à l'équation (2.14) où v et c représentent respectivement la bande de valence et de conduction, D_{in} et D_{out} les constantes de couplage électron-photon pour les photons entrant et sortant du système, $\mathcal{H}_D$ est l'opérateur défaut,

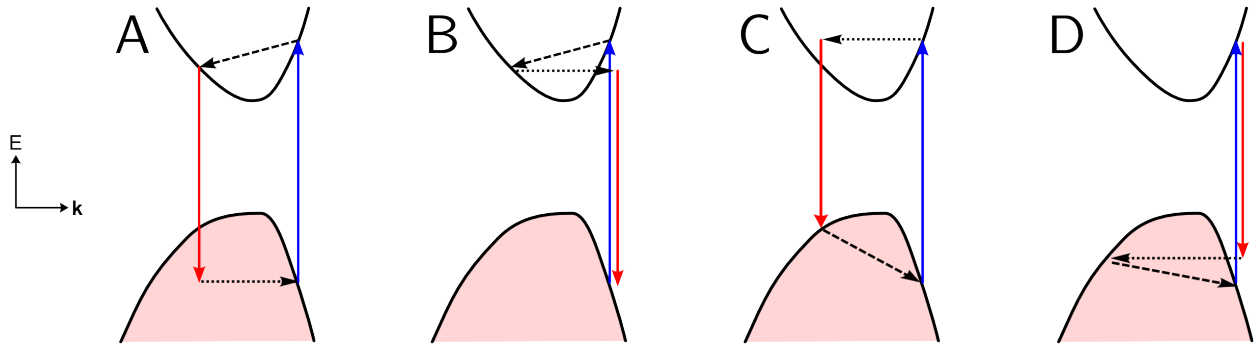


Figure 2.21 Processus Raman de second ordre de type phonon-défaut où l'électron est diffusé par un phonon et le trou par un défaut (A), l'électron est diffusé par un phonon et un défaut (B), l'électron est diffusé par un défaut et le trou par un phonon (C) et le trou est diffusé par un phonon et un défaut (D). Diagrammes inspirés de Ferrari et Basko [13].

$\Delta\mathcal{H}_{\mathbf{q}\mu}$ l'opérateur de couplage électron-phonon et $|\mathbf{k}, b\rangle$ représente un électron dans l'état $\mathbf{k}$ et la bande b.

$$K_{eh}(\mathbf{k},\mathbf{q},\mu) = \frac{\langle \mathbf{k},v|\mathcal{H}_D|\mathbf{k}+\mathbf{q},v\rangle\langle \mathbf{k}+\mathbf{q},v|D_{out}|\mathbf{k}+\mathbf{q},c\rangle\langle \mathbf{k}+\mathbf{q},c|\Delta\mathcal{H}_{\mathbf{q}\mu}|\mathbf{k},c\rangle\langle \mathbf{k},c|D_{in}|\mathbf{k},v\rangle}{\left(\hbar\omega_L - \hbar\omega^c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega^v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega^\mu_{-\mathbf{q}}\right)\left(\hbar\omega_L - \hbar\omega^c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega^v_{\mathbf{k}} - \hbar\omega^\mu_{-\mathbf{q}}\right)\left(\hbar\omega_L - \hbar\omega^c_{\mathbf{k}} + \hbar\omega^v_{\mathbf{k}}\right)} \tag{2.14}$$

La double-résonances est définie par le coefficient K_α qui diverge, car deux de ses trois termes au dénominateurs sont près de zéro, soit que la différence entre l'énergie du système et du laser est près de zéro.

Dans ce travail, des modes Raman de deuxième ordre correspondant à la diffusion phonon-défaut sont observés grâce à cette double-résonance au dénominateur. Ces modes sont facilement perturbés par la dégradation et le dopage comme il sera présenté aux chapitres 4 et 5.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre présente la méthodologie employée pour mesurer à partir du cristal massif le spectre Raman de flocons de quelques épaisseurs atomiques de phosphore noir. La synthèse des échantillons est d'abord présentée : des flocons minces sont exfoliés dans une boîte à gants pour éviter la dégradation sur des substrats de silicium. Par la suite, l'épaisseur des échantillons est caractérisée et les flocons d'intérêts sont transférés dans une cellule à vide fabriquée spécialement pour des expériences de dopage au potassium. Le montage optique de spectroscopie Raman est décrit en détails en incluant la description des composantes optiques et des configurations du système.

3.1 Synthèse des échantillons

Le phosphore noir est sensible à son environnement tel que mentionné au chapitre 2.1.4. Pour éviter la dégradation des échantillons, les manipulations d'exfoliation mécanique et de caractérisation de l'épaisseur sont faites en boîte à gants, sous un flux constant d'azote filtré au charbon. Les échantillons sont préservés dans des fioles à couvercle de téflon lavées à l'alcool isopropylique (IPA) et scellées avec de la paraffine (Parafilm M). La boîte à gants est munie d'un système à vide (pression minimale de 10^{-2} mbar) pour pomper la cellule de dopage pour éviter la dégradation de l'échantillon.

3.1.1 Exfoliation mécanique

Les échantillons de phosphore noir proviennent de *Smart-Elements* ou de *Hq Graphene*, avec des puretés de 99.998 et 99.995 % respectivement. Ils sont exfoliés du massif à des couches minces avec une technique s'inspirant de celle utilisée par Novoselov *et al.* [1]. Pour accroître la qualité de l'exfoliation, des étampes de polydiméthylsiloxane (PDMS) sont utilisées tel que proposé par Meitl *et al.* [51].

Il est important de n'utiliser le PDMS qu'une seule fois afin de limiter la contamination des échantillons. Les PDMS sont nettoyés avec des papiers imbibés d'IPA puis vont en sonication dans l'IPA pendant 10 min avant d'être séchés à l'azote. Les substrats de silicium, quant à eux, font successivement 10 minutes de sonication dans de l'acétone puis dans l'IPA avant d'être lavés avec un traitement *piranha* (3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie de peroxyde d'hydrogène). Le traitement *piranha* est une réaction fortement exothermique qui est aussi très acide et très oxydante. Ce nettoyage permet d'enlever les résidus organiques ainsi que

les flocons de phosphore noir ayant survécu à la sonication tout en gardant le substrat de silicium lisse et intact.

Les flocons exfoliés sont transférés sur des substrats de silicium qui ont une épaisseur d'oxyde de 291 nm et une aire d'environ 1 cm^2. Le silicium est utilisé pour sa disponibilité et son faible coût comparativement à d'autres matériaux tel le quartz ou le saphir. L'épaisseur d'oxyde a été choisie pour optimiser le contraste optique et faciliter l'identification des flocons [29]. Des marqueurs sont déposés par lithographie sur le substrat ce qui aide à identifier et retrouver ces flocons.

Trois morceaux de PDMS sont utilisés pour parvenir à des échantillons minces : un grand morceau plat dans une boîte de Petri pour morceler le massif, un petit morceau plat d'environ 1 cm^2 pour faire l'exfoliation mécanique et un morceau cylindrique d'environ 2 cm^2 pour le transfert au substrat. Avant de débuter, le PDMS plat et le substrat sont fixés sur une plaque d'aluminium avec du ruban adhésif, car il est bien important d'assurer leur stabilité durant les opérations d'exfoliation et de transfert. La procédure d'exfoliation est présentée, étape par étape, à la figure 3.1.

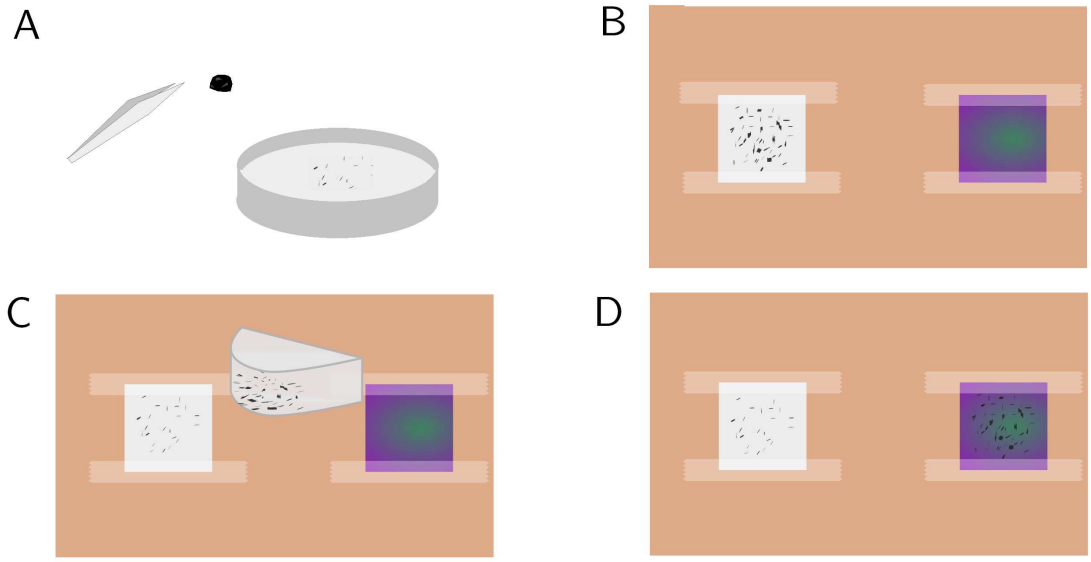


Figure 3.1 Procédure d'exfoliation de flocons de phosphore noir. Le massif est morcelé avec des pinces sur un grand PDMS plat (A). Les petits morceaux de PN sont transférés du grand PDMS au petit PDMS plat avec des pinces (B). Le PDMS cylindrique est étampé une dizaine de fois sur le petit PDMS plat avec force (C). Le PDMS cylindrique est étampé sur le substrat de silicium et déroulé en gardant une pression constante très lentement, pendant au moins 1 minute (D).

3.1.2 Repérage et caractérisation des épaisseurs

Les échantillons sont caractérisés qualitativement au microscope optique (ou repérage) et quantitativement par microscope à force atomique (AFM). Le repérage se fait avec un objectif de 50X et un filtre à contraste rouge passe-long à 580 nm. Les échantillons sont visibles sur les substrats de silicium grâce au phénomène d'interférométrie et l'usage d'un filtre à contraste optique aide à la détermination de l'épaisseur de couches minces [9]. Un flocon de bonne qualité est très plat (sans bulle ou autres déformations morphologiques) et ne présente aucun résidus sur sa surface.

Les épaisseurs des échantillons sont confirmés avec un AFM en mode non-contact. Le mode non-contact évite de détruite les flocons tout en permettant d'accroître la durée de vie des pointes. Le nombre de couches est déterminé à partir de l'équation (3.1), où d est l'épaisseur en Å et N le nombre de couche. Cette équation se base sur la distance inter-planaire du PN massif [4].

$$N = \frac{d(\text{Å})}{5.25} \tag{3.1}$$

3.2 Système de dopage au potassium

Le dopage au potassium s'effectue dans une cellule à vide spécialement conçue à cette fin. Le vide est fait avec une pompe turbo à 10^{-5} mbar. La cellule est équipée d'un distributeur de métal alcalin (*alkali metal dispenser*) de potassium qui éjecte des atomes lorsque chauffé par un courant. Les densités d'électrons déposés sur les échantillons en fonction du temps et de l'intensité du courant ont été déterminées à partir d'une calibration sur du graphène présentée au Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Calibration du dopage en temps et en courant du distributeur de potassium sur du graphène.

Courant	Temps de chauffage	Densité d'électrons
4.5 A	2 min	$0.88 \pm 0.16 \times 10^{12}$ cm^{-2}
4.5 A	5 min	$2.93 \pm 0.52 \times 10^{12}$ cm^{-2}

3.3 Expérience de dégradation

Les expériences de dégradation sont faites en exposant délibérément les échantillons à la lumière d'une lampe incandescente en présence d'humidité et d'oxygène (conditions normales ambiantes).

3.4 Montage de spectroscopie Raman

Les mesures Raman sont faites sur un système de spectroscopie microRaman présenté à la figure 3.2. La spectroscopie microRaman emploie un objectif de microscope afin de focaliser la lumière sur l'échantillon sur une région de 1 μm de diamètre. Un objectif 50X à longue focale est utilisé puisque l'échantillon se trouve derrière la fenêtre de la cellule de dopage. Pour imager optiquement un flocon d'intérêt, un système d'imagerie est installé dans le parcours optique grâce à l'ajout d'une lampe blanche, d'une pellicule 50/50 et d'une caméra.

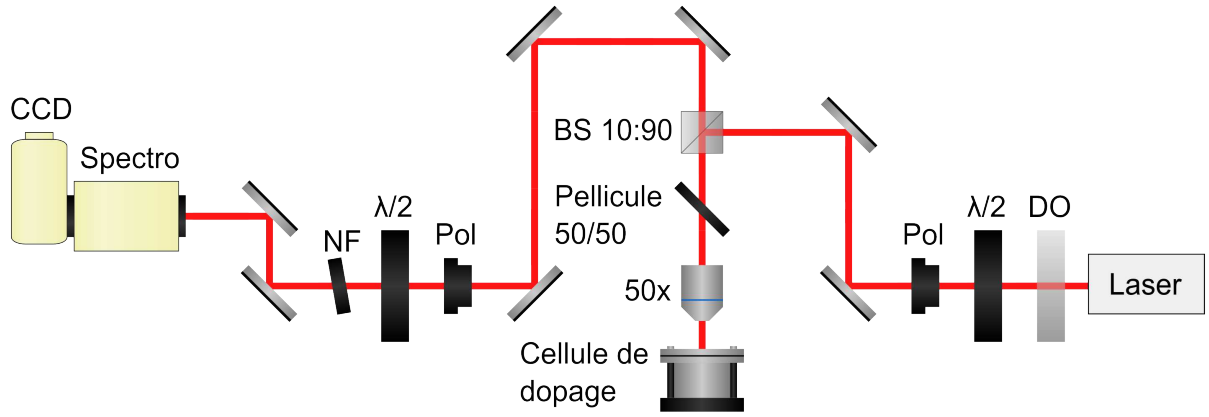


Figure 3.2 Système microRaman où DO est une densité optique, $\lambda/2$ une lame demi-onde, Pol un filtre polarisant, BS 10:90 un cube séparateur de faisceau, NF un filtre coupe-bande, Spectro un monochromateur accordable et CCD un dispositif à transfert de charge.

Le montage permet de faire des mesures à trois longueurs d'onde d'excitation différentes avec les lasers présentés au Tableau 3.2. Un polariseur et une lame demi-onde (lame $\lambda/2$) sont placés après la source d'excitation pour contrôler la puissance et l'orientation de la lumière polarisée linéairement.

Tableau 3.2 Sources d'excitation.

Type	Longueur d'onde
Argon:ion	488 nm
Nd:YVO_4 doublé	532 nm
Hélium-néon	633 nm

Le signal Raman passe d'abord par un polariseur-analyseur et une lame $\lambda/2$ pour sélectionner la configuration de la polarisation, soit parallèle $Z(X,X)\bar{Z}$ ou croisée $Z(X,Y)\bar{Z}$. Une configuration parallèle permet d'optimiser l'intensité des modes A_g tandis que la configuration croisée

permet d'observer le mode B_{2g}, tel que présenté au Tableau 2.2. La polarisation détectée est orientée selon l'axe vertical pour bénéficier de l'efficacité maximale du réseau de diffraction. Le signal de laser est ensuite rejeté avec un filtre coupe-bande (*notch*), à la longueur d'onde associée au laser utilisé. Ces filtres permettent de mesurer les raies de diffusion Raman à des fréquences supérieures à 100 cm^{-1}.

3.4.1 Spectroscopie Raman à basses fréquences

L'observation de modes à plus faible nombres d'onde, ou plus basses fréquences, requiert des filtres plus performants. Deux techniques sont possibles, soit l'utilisation d'un spectromètre triple ou de filtres à réseau de Bragg de volume. De faible coût, la 2e stratégie est adoptée. Un ensemble de trois filtres notchs et un filtre passe-bande à 532 nm ont été acheté. Le filtre passe-bande (BPF532) est un réseau de Bragg utilisé en réflexion qui permet d'éliminer le signal laser à moins de 7 cm^{-1} à une efficacité de 90 %. Les trois filtres notchs (BNF532) atténuent le signal de 99.9 à 99.99 % (OD3 à OD4) à moins de 10 cm^{-1} de la raie laser et ont une transmittance allant jusqu'à 95 %.

Le système a été caractérisé avec une poudre de soufre qui présente deux modes Raman. Les filtres coupes-bandes ont permis d'observer du signal jusqu'à 15 cm^{-1} et de constater des modes à 27.4, 42.9, 51.4, 63.2, 74.1 et 83.5 cm^{-1} tel que présenté à la figure 3.3. Ces modes coïncident avec les résultats de Anderson et Loh [52].

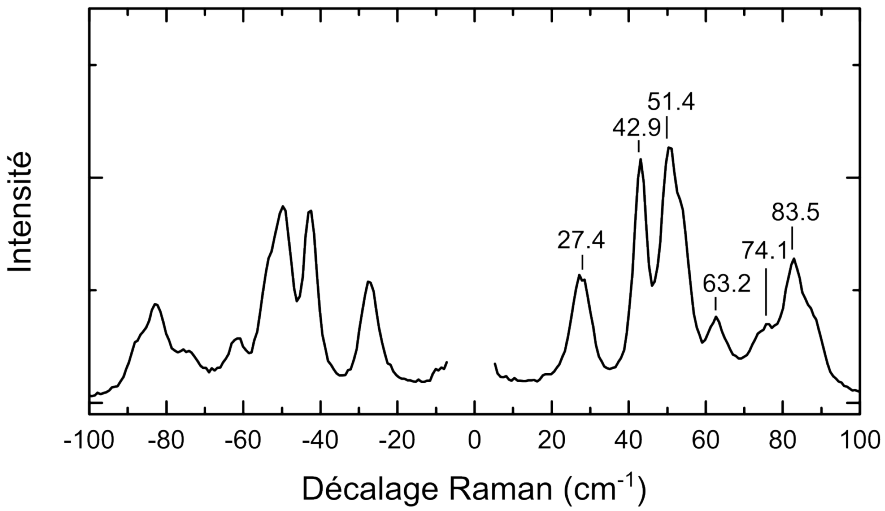


Figure 3.3 Spectre Raman du soufre pour caractériser la performance du système aux basses fréquences avec un laser à 532 nm à 100 μW.

3.4.2 Spectroscopie Raman en polarisation

La carte de polarisation en Raman des flocons dépend de leur orientation cristalline. Une première méthode pour mesurer les propriétés en fonction de la polarisation est de tourner l'échantillon entre chaque point. La seconde méthode est de faire tourner la polarisation de la lumière au lieu de l'échantillon avec une lame $\lambda/2$. Cette dernière est utilisée, car les échantillons sont pompés continuellement sous vide ce qui les empêchent d'être tournés.

CHAPITRE 4 EFFET DES DÉFAUTS INTRODUITS PAR L'OXYDATION SUR LES MODES RAMAN

Ce chapitre présente l'effet des défauts sur les modes Raman de couches minces de phosphore noir. L'oxydation de couches minces a permis d'identifier les modes phonon-défauts D_1, D'_1, D_2 et D'_2. L'indice 1 ou 2 indique si le mode apparaît dans la région du mode A^1_g ou A^2_g, respectivement. Les modes D sont des modes de second ordre activés par les défauts et impliquent des phonons ayant des vecteurs d'onde $\mathbf{q}$ élevées dans la direction *armchair* $\Gamma - X$ (D') ou *zigzag* $\Gamma - Y$ (D). La notation D est empruntée de la notation des modes D et $2D$ du graphène [53].

Une compilation des énergies des modes Raman en fonction du nombre de couches N est présentée à la figure 4.1. La figure 4.1 sera souvent référée au courant des prochains chapitres. La figure est tirée de l'article de Favron *et al.* [27] auquel j'ai contribué où les modes Raman de second-ordre du phosphore noir sont identifiées pour la première fois. Il est recommandé de lire cet article afin de mieux comprendre la figure 4.1.

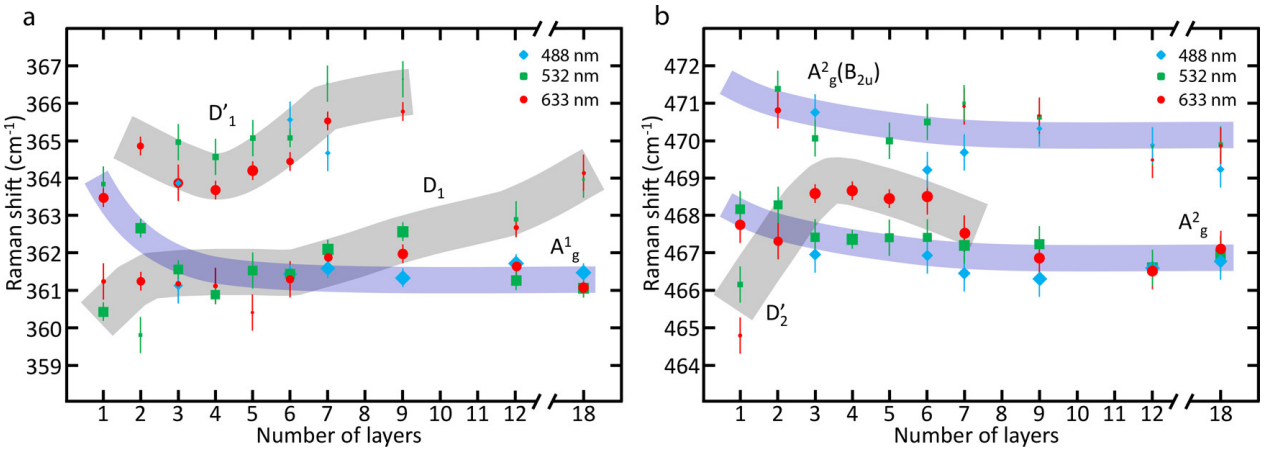


Figure 4.1 Évolution des modes dans la région de A^1_g (a) et A^2_g (b) en fonction de l'épaisseur. Le mode D_2, mode phonon-défaut de A^2_g selon la direction *zigzag*, a aussi été identifié à de plus bas nombres d'onde, mais n'apparaît pas sur cette figure. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society.

Le panneau de gauche présente l'évolution des modes dans la région de A^1_g et le panneau de droite dans la région de A^2_g. Les fréquences des modes sont représentées par des points bleus, verts et rouges représentant la longueur d'onde d'excitation à 488, 532 et 633 nm, respectivement. La taille des points est proportionnelle à l'aire de chacun des modes, nor-

malisée par l'aire de la raie du silicium à 520 cm^{-1}. Les bandes mauves sont associées aux modes de premier ordre, soit les modes A_g^1, A_g^2 ainsi que $A_g(B_{2u})$ du à la conversion Davydov [37] pour certaines couches minces. Les bandes grises sont associées aux modes D, activés par les défauts, qui sont le sujet de ce mémoire. On remarque que ce ne sont pas tous les modes D qui sont présents pour les mêmes longueurs d'onde d'excitation. Le mode D_2' est dominant seulement pour $\lambda_L = 633$ nm. De plus, les modes D sont peu apparents à 488 nm. Des mesures résolues en polarisation révèlent que les modes phonons-défauts sont de symétrie A_g [27], tout comme A_g^1 et A_g^2. Ce chapitre présentera certains résultats ayant permis l'identification des modes phonon-défauts.

4.1 Exfoliation mécanique d'une tri-couche

Les échantillons utilisés dans les expériences de ce chapitre et des chapitres suivants ont tous été synthétisés et caractérisés selon la procédure définie à la section 3.1. Ici, l'expérience d'oxydation est réalisée sur une tri-couche nommée 3Ld de phosphore noir. La figure 4.2 présente l'image optique de 3Ld ainsi qu'un agrandissement où deux régions sont identifiées, soit une région mince en mauve de trois couches d'épaisseur et une région plus épaisse en cyan considérée comme du massif (*bulk*). La région mince a des dimensions d'environ 2 μm par 3 μm ce qui en fait une bonne candidate pour une étude avancée puisque le diamètre du faisceau laser, d'environ 1 μm, est bien plus petit. L'échantillon est cependant juste en haut d'un échantillon très épais en jaune. Il est préférable d'avoir des échantillons isolés pour éviter de collecter le signal des flocons voisins en cas de dérive.

L'épaisseur de l'échantillon est confirmée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). La figure 4.3(A) présente l'image acquise à l'AFM. Cette image représente le profil en épaisseur de l'échantillon et de ses alentour. Le profil en épaisseur d selon l'axe du trait blanc x est présenté à la figure 4.3(B). Il permet de déterminer une épaisseur de 15.5 Å, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'une tri-couche (voir section 3.1.2).

On peut voir dans l'image AFM que la tri-couche (3Ld) contient malheureusement plusieurs résidus à sa surface représentés par des taches blanches. Elles sont un signe d'oxydation. Ceci n'est pas problématique, puisque les modes second-défauts sont activés par la présence de défauts.

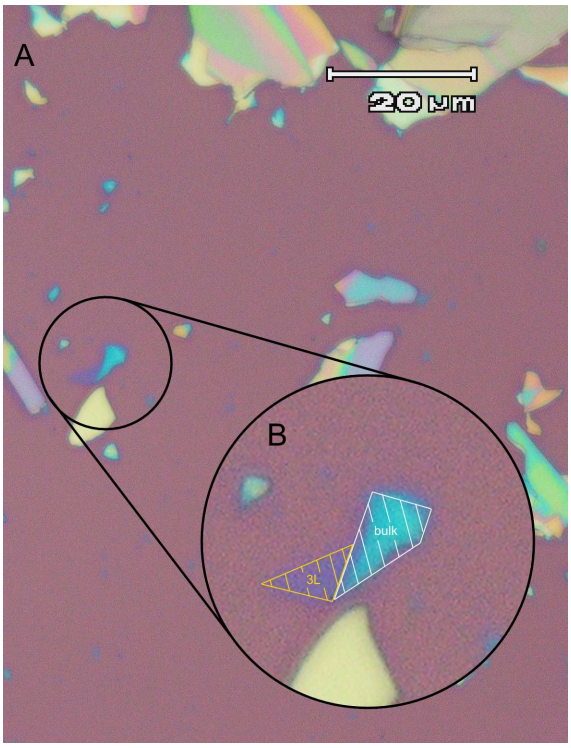


Figure 4.2 Image optique de 3Ld (A) avec un agrandissement (B) identifiant la région mince (3L) et la région épaisse (*bulk*).

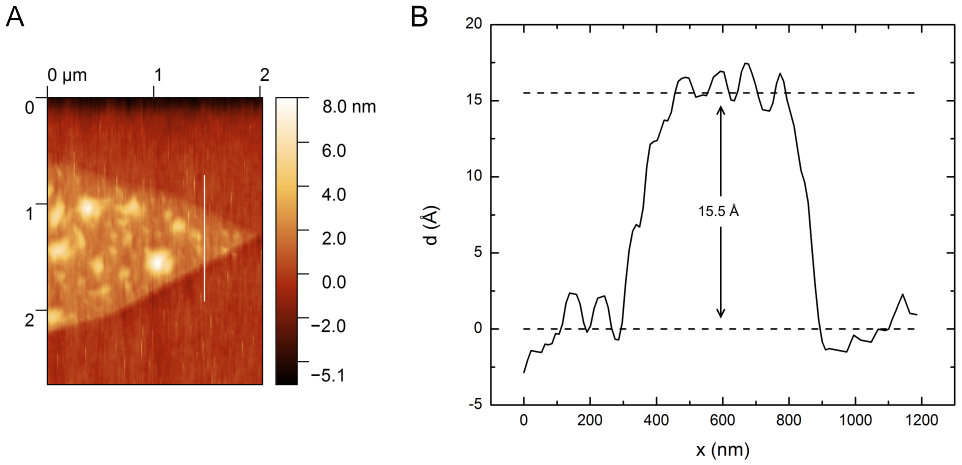


Figure 4.3 Image au microscope à force atomique de la région mince de 3Ld (A). Profil d'épaisseur selon le tracé blanc (B). L'épaisseur de l'échantillon est de 15.5 Å correspondant à une tri-couche.

4.2 Discrimination des modes phonon-défauts de second ordre (D et D') et des modes de premier ordre (A_g^1 et A_g^2)

Le spectre Raman de 3Ld a été mesuré après avoir exposé l'échantillon à la lumière, l'eau et l'oxygène dans des conditions ambiantes pour un cumul de temps t_d de 0, 2, 5, 10, 20, 60 et 135 minutes. Cette même expérience a été effectuée à plusieurs λ_L de 488, 532 et 633 nm. Ici, chaque spectre correspond à la moyenne de 30 acquisitions de 2 minutes et la calibration spectrale utilise la raie du silicium à 520 cm^{-1}. Le substrat de silicium est très épais et recouvert de 291 nm d'oxyde, donc les fréquences de ses raies Raman ne changent pas, que ce soit en présence de phosphore noir, de potassium ou après les traitements *piranha*. Les autres modes du silicium ne sont pas observables, étant à des énergies plus élevées ou requièrent une plus grande intensité du laser pour activer les modes d'ordres supérieurs.

Deux fonctions lorentziennes ont été ajustées sur chacun des spectres mesurés et leurs intensités, largeurs à mi-hauteur (FWHMs) et positions ont été extraites. Un exemple d'ajustement est présentée à la figure 4.4 pour $\lambda_L = 633$ nm et $t_d = 20$ minutes. Le panneau de gauche présente A_g^1 et D_1'. On remarque que D_1' est plus intense que A_g^1. Le panneau de droite présente A_g^2 et D_2'. On remarque encore une fois que le mode défaut, D_2', est plus intense que le mode fondamental, A_g^2. Le mode D_2, centré en deçà de 460 cm^{-1} et plus large que 10 cm^{-1} n'a pas été ajusté. D_2 n'est pas considéré dans cet étude. Les caractéristiques importantes de ces deux spectres sont bien représentées par deux fonctions lorentziennes.

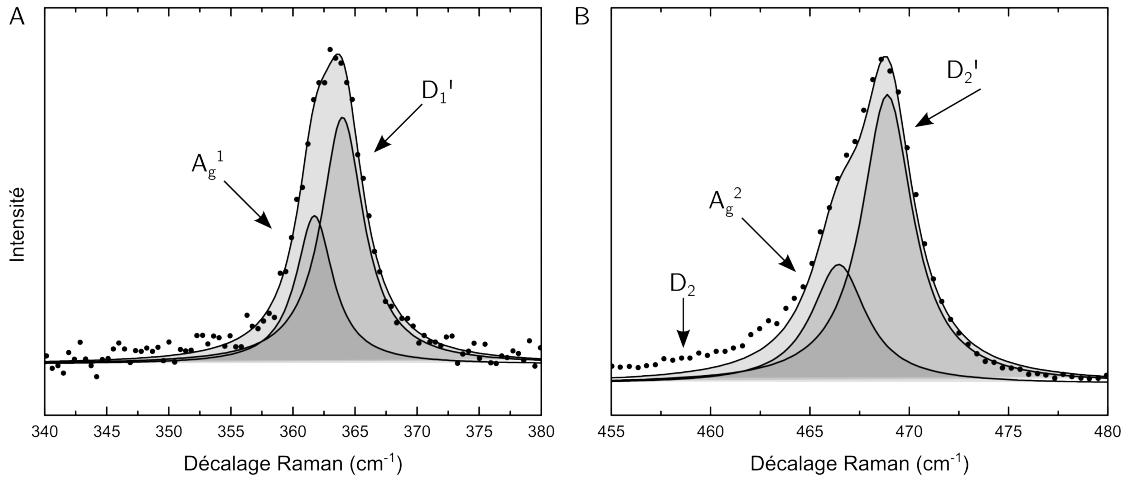


Figure 4.4 Ajustement avec des fonctions lorentziennes dans la région des modes A_g^1 (A) et A_g^2 (B) de l'échantillon 3Ld pour une excitation de $\lambda_L = 633$ nm après 20 minutes de dégradation. Les principales caractéristiques de ces spectres, hormis D_2, sont très bien représentées par deux fonctions lorentziennes.

L'oxydation de flocons de phosphore noir accroît la quantité de défaut, mais nous faisons l'hypothèse que les structures électronique et phononique ne sont pas affectées par ces défauts. C'est le cas du graphène, où la bande G ne change pas en énergie, même pour des densités de défauts allant jusqu'à 1:2 (défauts : atomes de carbone) [49]. Les énergies des modes fondamentaux (ou du massif) A_g^1 et A_g^2 sont donc considérées constantes lors de l'oxydation. Au contraire, les énergies des modes dus aux défauts ne sont pas fixées, car les conditions de résonance à l'origine des modes D sont susceptibles d'être affectées par l'oxydation. Cependant, les modes D du graphène ne changent pas en énergie avec l'ajout de défauts [13], donc nous pouvons nous attendre aux mêmes conclusions pour le phosphore noir.

L'évolution des spectres Raman à trois longueurs d'onde d'excitation différentes est présentée aux figures 4.5 et 4.6 pour les régions A_g^1 et A_g^2, respectivement. Dans les deux figures, les fréquences des modes fondamentaux sont représentées par des lignes brisées et les modes défauts par des bandes grises. La largeur des bandes grises représente les extremums d'énergie des modes D ajustés. Après 135 minutes d'oxydation, les raies sont plus minces et légèrement décalés en énergie. La densité de défauts est tellement grande que l'échantillon est saturé et les modes D disparaissent dans la région de A_g^1. Ce comportement sera expliqué dans la discussion de section 4.3.1. Seuls les modes fondamentaux restent. L'énergie du mode A_g^1 a été déterminée à partir du spectre de l'échantillon complètement oxydé après 135 minutes d'exposition à l'air, l'eau et la lumière. Par la suite, la fréquence des modes défauts a été déterminée en ajustant la seconde fonction lorentzienne sur les spectres en gardant la fréquence et la largeur des modes A_g^1 et A_g^2 invariants.

Les modes défauts sont identifiés à partir la figure 4.1 tirée de Favron *et al.* [27]. À la figure 4.5, A_g^1 est accompagné de D_1'. On remarque que ce dernier n'est pas présent à $\lambda_L = 488$ nm. Cette tendance est observée pour la majorité des échantillons étudiés, car les modes D sont exaltés à des énergies d'excitation plus petites. Le mode D_1 pourrait être présent, mais pour la tri-couche, son énergie coïncide avec celle de A_g^1 comme l'indique la figure 4.1.

Les spectres Raman dans la région de A_g^2 contiennent tous le mode D_2', même après 135 minutes d'oxydation, bien que son intensité relative soit très faible. Le mode $A_g(B_{2u})$, présent à environ 4-5 cm^{-1} de plus que le mode fondamental, n'a pas été ajusté. Nous faisons l'hypothèse que $A_g(B_{2u})$ n'est pas présent pour une tri-couche, car la condition de résonance exaltant $A_g(B_{2u})$ pour la bi-couche n'est pas satisfaite pour la tri-couche.

On remarque que les modes D sont nettement plus intenses avec un laser à 633 nm qu'à 488 nm et 532 nm. Par exemple, ces modes étaient deux fois plus intenses que celui du silicium. Cette forte intensité décroît rapidement avec l'oxydation, pour arriver à une raie étant 5 % de celle du silicium après 135 minutes d'exposition à la lumière, l'eau et l'oxygène.

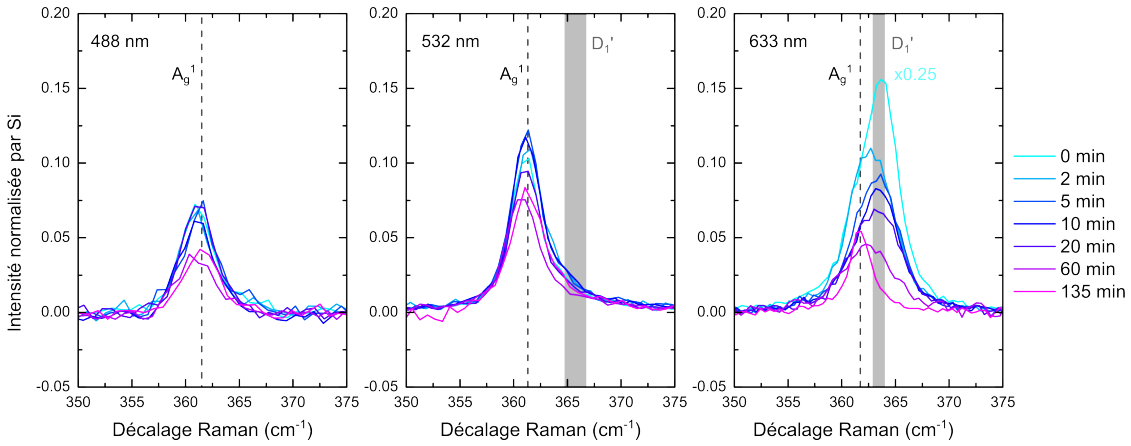


Figure 4.5 Évolution du spectre Raman de l'échantillon 3Ld dans la région de A_g^1 pour $\lambda_L =$ 488, 532 et 633 nm. Les fréquences des modes fondamentaux et phonon-défauts extraites des fonctions lorentziennes sont représentées respectivement par une ligne brisée et une bande grise. Un facteur de 0.25 est appliqué au spectre de 0 min à 633 nm.

La figure 4.7 présente une superposition des spectres Raman dans les régions de A_g^1 et A_g^2 après un temps de dégradation de 0 et 135 minutes. La hauteur des raies a été normalisée à 1. Les bandes rouges pâles représentent l'étendue de l'énergie des modes fondamentaux A_g^1 et A_g^2 pour les trois longueurs d'onde. Une petite étendue en énergie signifie que le mode est sensiblement à la même énergie peu importe la longueur d'onde, tandis qu'une plus grande étendue signifie que l'énergie varie plus avec la longueur d'excitation. Selon la figure 4.1, les fréquences des modes A_g^1 et A_g^2 dépendent de λ_L, mais la dépendance ne semble pas linéaire. On s'intéresse alors aux différences entre le premier et dernier spectre. On remarque une différence notable dans la région de A_g^1 (figures A et B), où la contribution principale de la raie passe de D_1' au mode du massif pour $\lambda_L = 633$ nm, tandis que les spectres à 488 et 532 nm sont similaires. La différence est plus subtile dans la région de A_g^2 (figures C et D), où au premier spectre à $t_d = 0$ minute, les raies sont assez similaires. On remarque que les raies conservent une contribution dues aux défauts, surtout à 488 et 532 nm. Le spectre de 633 nm, quant à lui, passe d'une raie majoritairement due à des défauts au mode A_g^2 avec une toute petite composante D vers 469 cm^{-1}.

Les ajustements de fonctions lorentziennes révèlent que les intensités (aires) changent avec le temps d'oxydation, alors que les fréquences et largeurs restent sensiblement constantes. Les énergies des deux courbes lorentziennes permettent de distinguer les modes fondamentaux des modes défauts, mais leurs valeurs varient de moins de 1 cm^{-1} au total. De plus, la largeur à mi-hauteur des fonctions lorentziennes est d'environ 4 cm^{-1} pour tous les spectres et ne présentant aucune tendance particulière. Il est donc plus intéressant de se pencher sur la

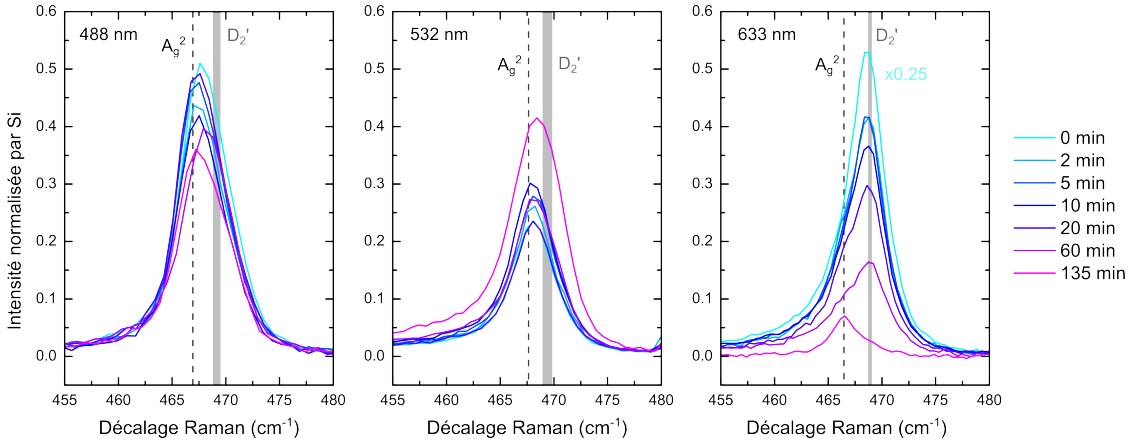


Figure 4.6 Évolution du spectre Raman de l'échantillon 3Ld dans la région de A_g^2 pour $\lambda_L =$ 488, 532 et 633 nm. Les fréquences des modes fondamentaux et phonon-défauts extraites des fonctions lorentziennes sont représentées respectivement par une ligne brisée et une bande grise. Un facteur de 0.25 est appliqué au spectre de 0 min à 633 nm.

variation de l'aire des modes.

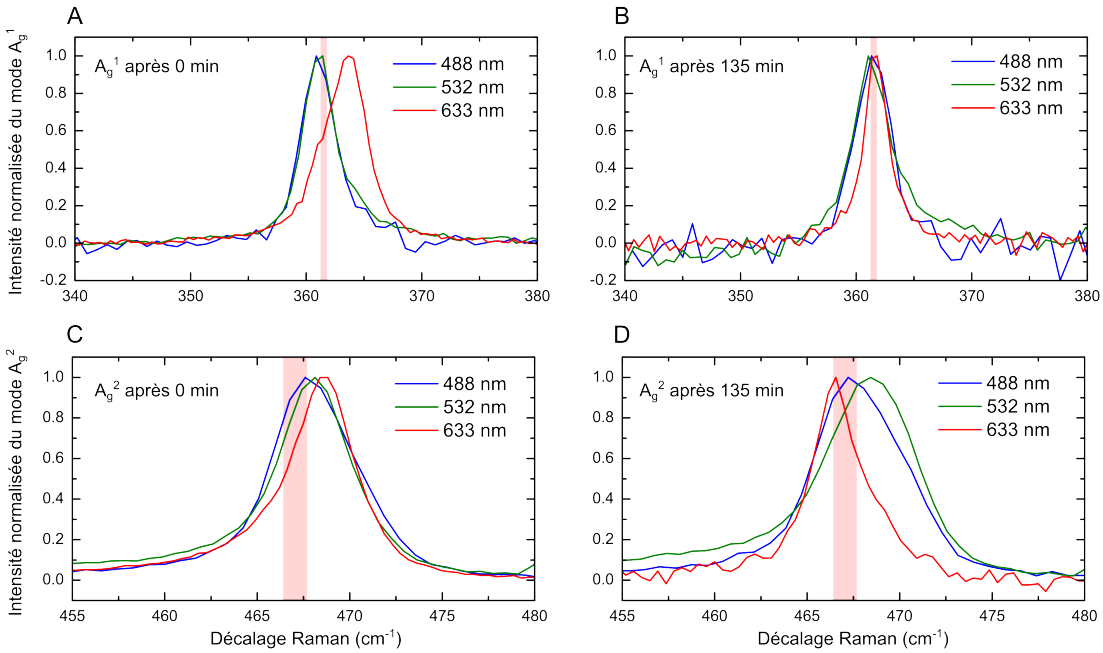


Figure 4.7 Superposition des spectres Raman normalisés de 3Ld à 488, 532 et 633 nm après 0 et 135 minutes d'oxydation contrôlée dans la région de A_g^1 (A-B) et A_g^2 (C-D).

4.2.1 Évolution du ratio des aires D/Ag

L'augmentation du nombre de défauts dans le matériau due à l'oxydation réduit la distance moyenne entre chacun des défauts L_D, proportionnelle à l'intensité des modes activés D tel que décrite par la relation de Tuinstra-Koenig [49]. Le ratio D/Ag est le rapport entre l'aire des modes D et du mode A_g correspondant. Il est normalement lié à la qualité de l'échantillon. La figure 4.8 montre l'évolution du ratio des modes phonon-défauts et des modes fondamentaux dans la région de A_g^1 et A_g^2 respectivement où le ratio initial est nettement plus élevé à $\lambda_L = 633$ nm, mais diminue grandement avec la dégradation. Le ratio de A_g^1 à 488 nm n'est pas présenté, car les intensités des modes D_1' et D_1 sont trop faibles pour être clairement identifiées. Le ratio à 532 nm est constant, suggérant que les modes fondamentaux dominent de 0 à 135 minutes d'exposition. Le ratio à 488 nm pour A_g^2 révèle un comportement abrupte où le mode D_2' domine au premier spectre et chute vers une constante après 5 minutes.

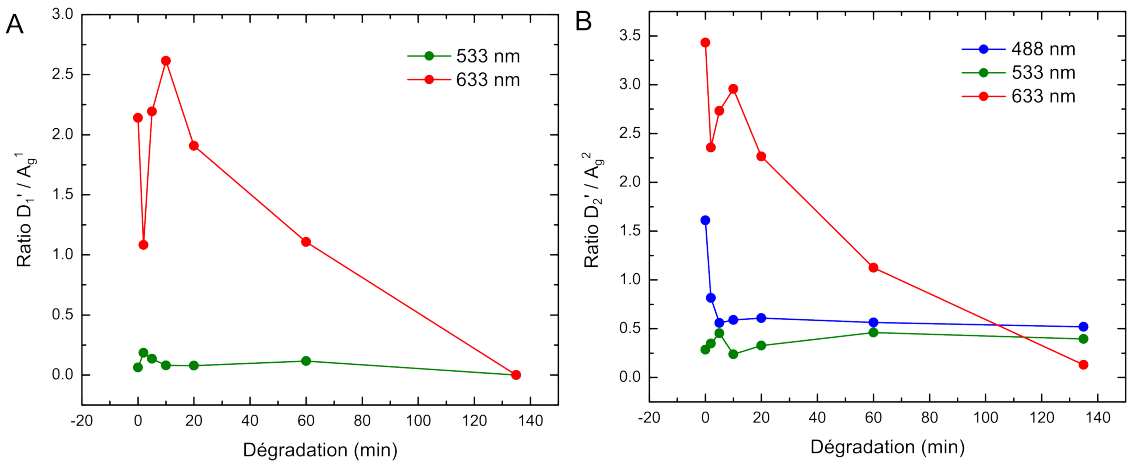


Figure 4.8 Évolution des ratios $(D'_1 + D_1)/A^1_g$ (A) et D'_2/A^2_g (B) en fonction du temps d'oxydation à $\lambda_L = 488$, 532 et 633 nm. Le ratio $(D'_1 + D_1)/A^1_g$ pour $\lambda_L = 488$ nm a été omis, car sa valeur est nulle.

4.3 Discussion

4.3.1 Identification des modes phonon-défauts par la spectroscopie Raman

Les expériences de dégradation ont ressorti la présence de modes supplémentaires en proximité des modes A^1_g et A^2_g. Ces modes sont présents à ± 5 cm^{-1} de l'énergie des modes fondamentaux. L'intensité de ces modes varie selon la longueur d'onde d'excitation, étant plus intense pour un laser à 633 nm. De plus, l'intensité des modes diminue après que l'échantillon ait été exposé à la lumière, l'eau et la lumière, soit les conditions d'oxydation. Après 135 minutes, les modes supplémentaires dans la région de A^1_g ont disparu alors que les modes près de A^2_g se sont grandement affaiblis. Il est important de noter que l'échantillon 3Ld présentait déjà des signes d'oxydation à sa surface avant de réaliser les expériences. Ces résultats ont été publiés dans l'article de Favron *et al.* [27] dont je suis co-auteur. Des éléments de la discussion sont donc empruntés de l'article. Avant de confirmer la nature des modes D comme étant phonon-défauts, prenons le temps d'éliminer les autres possibilités, soit des modes deux-phonons dus à la combinaison de deux modes ou à la conversion Davydov.

Les modes de second ordre deux-phonons sont dus à la combinaison de deux modes. L'énergie du nouveau mode est alors la somme (ou différence) des énergies de chacun des phonons. Pour éliminer cet origine, il faut évaluer toutes les possibilités de phonons. La structure de bande des phonons a été analysée selon deux critères :

– la quantité de mouvement doit être conservée ;
– la représentation de la combinaison doit être A_g.

Le premier critère ouvre la porte à beaucoup de possibilité alors que le second est beaucoup plus restrictif. Seulement 6 combinaisons résultent en des énergies près de A_g^1 et A_g^2. Ces combinaisons sont répertoriées au Tableau 4.1. Cependant, ces combinaisons ne donnent pas les bonnes énergies. Les énergies proches sont celles de $B_{1g} + B_{1g}$ à 386 cm^{-1} et $B_{3g} + B_{3g}$ à 444 cm^{-1}. La combinaison avec des phonons acoustiques entraînerait une asymétrie des raies Raman, ce qui n'est pas le cas ici [27].

Tableau 4.1 Combinaisons de symétrie A_g ayant des énergies près de A_g^1 et A_g^2.

Combinaison
$LA + LA$
$LA + B_{2u}$
$B_{2u} + B_{2u}$
$B_{1g} + B_{1g}$
$B_{3g} + B_{3g}$
$A_g^1 + LA$

La conversion Davydov des modes survient sur des couches minces où l'absence de périodicité mène à une cellule élémentaire élargie. C'est le cas du mode $A_g(B_{2u})$ qui apparaît près du mode A_g^2, tel que décrit au chapitre 2.2.1. Les 12 modes normaux de chacune des couches se combinent en phase et hors-phase pour produire $12N$ modes normaux. Ce phénomène ne se produit pas pour les mono-couches, puisqu'elles n'ont pas de couches voisines. Ce phénomène n'est pas observé pour les échantillons massifs puisque la périodicité selon l'axe b est présente. Bien que les modes D ne sont pas présents pour des échantillons *bulk*, ils sont présents pour la mono-couche.

Deux des causes probables sont ainsi écartées. Les modes D ne sont pas des modes deux-phonons, puisque les énergies ne concordent pas avec celles mesurées. Les modes D ne sont pas non plus des conversions Davydov, puisqu'ils sont présents pour la mono-couche. De plus, la dépendance en intensité de ces modes en fonction du degré d'oxydation (et donc des défauts) ainsi que de l'énergie d'excitation (et donc de résonance) pointe vers les modes phonon-défauts.

L'oxydation augmente la quantité de défauts dans le phosphore noir. Celui-ci se dégrade et forme de l'acide phosphorique à sa surface. La loi de Tuinstra-Koenig dit que l'intensité des modes phonons-défauts augmente avec la densité de défaut, agrandissant la zone active pour atteindre un certain niveau où cette zone couvre tout le matériau. Passé ce maximum, le matériau continue à se dégrader, la zone active rétrécie et l'intensité des modes D aussi. Dans le cas de l'échantillon 3Ld, la figure 4.8 présente un régime strictement décroissant. Ceci

signifie que l'échantillon présentait déjà des défauts avant le premier spectre, corroborant les taches blanches de la figure 4.3.

Cette même démarche a été appliquée sur des échantillons allant de la mono-couche à une dizaine de couches pour arriver à la figure 4.1. Ainsi, non seulement les modes défauts pourront caractériser la pureté de l'échantillon, mais ils aideront à déterminer l'épaisseur à partir du spectre Raman. Il est cependant nécessaire de trouver des moyens de mieux les observer, soit en ajustant l'excitation laser pour obtenir une meilleure résonance.

4.3.2 Hyper-résonance des modes phonons-défauts à $\lambda_L = 633$ nm

L'intensité des modes phonon-défauts est très faible, et pour les distinguer du bruit et du mode fondamental à proximité, une double-résonance est nécessaire. La double-résonance, décrite au chapitre 2.2.3, est lorsque les énergies d'excitation et du phonon sont les mêmes que des transitions bande-à-bande. Les cas de figure des modes D en double-résonance sont présentés à la figure 2.21.

La figure 4.8 a montré que le ratio D/A_g est nettement plus élevé pour $\lambda_L = 633$ nm que pour les longueurs d'ondes plus petites. Ces modes dominent pour une excitation moins énergétique. Ceci est confirmé par la figure 4.7. On remarque que le maximum des raies à 633 nm pour l'échantillon pristine, qui contenait déjà une quantité importante de défauts, est différent des raies à 488 et 532 nm. De plus, en examinant la figure 4.1, on remarque le mode D_2' plus intense que A_g^2. Ce mode est une signature de la résonance du laser à 633 nm.

De plus, la relation de Tuinstra-Koenig décrite à la section 2.2.3 stipule que l'intensité des modes D relative aux modes fondamentaux est proportionnelle à la longueur d'onde d'excitation élevée à la puissance 4. Ainsi, un mode D sondé avec $\lambda_L = 633$ nm est deux fois plus intense qu'avec $\lambda_L = 532$ nm.

Une excitation à 633 nm (1.96 eV) est moins énergétique qu'à 488 nm (2.54 eV) et 532 nm (2.33 eV). La résonance survient le plus près du gap possible. Une augmentation de l'énergie d'excitation pousse les transitions bande-à-bande en résonance plus loin du centre Γ à des $\mathbf{k}$ plus élevés. La figure 4.9 présente une schématisation de la résonance pour des excitations à 488, 532 et 633 nm. On remarque que les transitions à une longueur d'onde élevée, donc énergie faible, est plus près du gap qu'une transition à longueur d'onde faible, donc énergie élevée.

La valeur de la bande interdite pour une tri-couche est d'environ 0.9 eV (1.4 μm) selon la figure 2.6. De plus, les valeurs des deux premiers gaps d'ordre supérieur, soit les transitions entre les premières sous-bandes, sont d'environ 1.9 (650 nm) et 2.7 eV (460 nm). Ainsi,

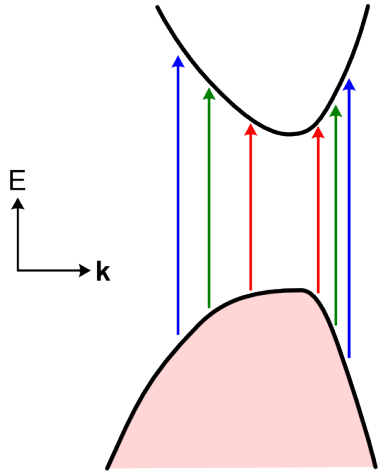


Figure 4.9 Schématisation de la résonance des transitions bande-à-bande pour une excitation à 488 nm (bleu), 532 nm (vert) et 633 nm (rouge).

la résonance des trois lasers utilisés se situe entre la première sous-bande de valence et la première sous-bande de conduction, puisque les trois lasers se situent entre 1.9 et 2.7 eV. Le laser de 633 nm est très près du gap de second ordre à 1.9 eV.

Pour sonder les modes phonon-défauts, il faut donc choisir la bonne longueur d'onde d'excitation pour se retrouver le plus près du gap, ce qui amplifie davantage ces premiers. Une expérience de dopage pourrait permettre de venir sonder la résonance.

4.3.3 Autres phénomènes

Deux phénomènes ont attiré mon attention durant l'expérience de dégradation et seront discutés brièvement dans les prochains paragraphes :
– la présence de mode défauts dans la région de A_g^2 après 135 minutes ;
– l'absence de mode défaut dans la région de A_g^1 pour un laser à 488 nm (2.54 eV).

Le mode D_2' dans la région de A_g^2 ne disparaît pas après 135 minutes comme son homologue D_1' chez A_g^1. Une des explications est la présence du mode $A_g(B_{2u})$ causé par la conversion Davydov. Ce mode est prédit comme étant très faible pour une tri-couche et à une fréquence au-delà de 470 cm^{-1}. Cependant, la figure 4.6 révèle que la seconde raie est en deçà de 470 cm^{-1}. L'autre explication est possible est que les modes ne disparaissent pas. Les études sur le graphène indiquent que l'intensité des modes D du graphène tendent vers zéro [49], mais que même à un ratio 1:2 (défauts : atomes de carbone) ces derniers sont toujours présents. Le mode A_g^2 est de 2 à 4 fois plus intense que le mode A_g^1. Le même ratio peut être appliqué

aux modes phonon-défauts, les ratios D/A_g de la figure 4.8 étant similaire. Ainsi, le mode D_1' devient trop faible pour le distinguer alors que le mode D_2' reste. Il aurait été alors utile de continuer les mesures de dégradation jusqu'à ce que le mode D_2' disparaisse lui aussi.

Les modes D ne sont pas observés près de A_g^1 lorsque $\lambda_L = 488$ nm. La figure 4.1 révèle que deux modes peuvent être observés, soit le mode D_1' vers 364 cm^{-1} et le mode D_1 vers 361 cm^{-1}, soit à la même énergie que A_g^1. Le même argument pour la résonance à 633 nm, à la section 4.3.2, est utilisé ici pour 488 nm. L'énergie de l'excitation est plus grande que les autres, soit à 2.54 eV. Les transitions bande-à-bande remplissant les conditions de résonance sont alors plus loin du point Γ. L'éloignement du point Γ requiert alors des phonons et des défauts avec des $\mathbf{q}$ plus élevés. Moins de phonons sont disponibles à des $\mathbf{q}$ plus élevés, rendant l'intensité des modes phonon-défauts plus faible. De plus, le mode D_1 est présent à la même énergie que A_g^1. Il n'est donc pas possible de distinguer les deux.

4.4 Sommaire

L'expérience d'oxydation d'une tri-couche a permis de déterminer l'effet des défauts sur les modes Raman. Les défauts sont impliqués dans des transitions Raman de second ordre avec des phonons des branches A_g^1 et A_g^2 aux quantités de mouvement $\mathbf{q}$ élevées. Les modes phonon-défauts permettent de caractériser la densité de défauts, donc la qualité et la pureté de l'échantillon, à partir de la relation de Tuinstra-Koenig établie sur le graphène. De plus, l'énergie des phonons-défauts dépendent aussi de l'épaisseur des échantillons et de l'énergie de l'excitation. Des avancées dans l'étude de ces modes permettront éventuellement d'identifier le nombre de couche à partir du spectre Raman. Il faudra cependant délibérément injecter des défauts dans le matériau pour quantifier leurs impacts sur le spectre Raman. Les modes D semblent aussi être plus sensibles à des changements à la structure électronique et au niveau de Fermi que les modes de premier ordre. Il est alors intéressant de faire une étude en dopage de ces modes.

CHAPITRE 5 EFFET DU DOPAGE SUR LES MODES PHONON-DÉFAUTS

Ce chapitre présente l'effet du dopage sur les modes Raman de couches minces de phosphore noir. Les conditions expérimentales et les échantillons seront d'abord présentés. Puis, la stratégie d'analyse pour déterminer le comportement des modes Raman en fréquence et en intensité sera détaillée. Les données traitées seront ensuite présentées où des tendances seront établies. L'ensemble des résultats sera discuté à la fin du chapitre où les tendances relevées seront analysées et des pistes d'interprétation seront suggérées.

Le dopage au potassium est de type n, c'est-à-dire qu'il ajoute des porteurs de charge négatifs, des électrons, au système. L'ajout d'électrons au système augmente le niveau de Fermi vers la bande de conduction (BC). De plus, la couche chargée de potassium crée un champs électrique important qui referme le gap grâce à l'effet Stark tel que rapporté à la section 2.1.2. La fermeture du gap d'une 4-couches a été rapportée par Kim *et al.* [24] pour un dopage au potassium associé à une densité d'électrons de $n \approx 8.3 \times 10^{13}$ cm^{-2}. La structure électronique du PN est donc grandement modifiée par le dopage.

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser le Raman pour étudier les effets du dopage sur les états électroniques et phononiques de couches minces de phosphore noir. Pour y arriver, il faut distinguer les contributions des modes phonon-défauts des modes fondamentaux, puis étudier leurs comportements en fréquence et en intensité. Il est attendu que la modification de la structure électronique influence grandement l'intensité des modes Raman dûe aux changements des conditions de résonance

Il s'avère que le ratio D/A_g pour les phonon-défauts près de A_g^1 permet de caractériser la réduction de la bande interdite dû au changement de la résonance de l'énergie d'excitation. Les résultats suggèrent que les modes phonon-défauts près de A_g^1 sont plus sensibles au dopage que ceux près de A_g^2. Il n'a pas été possible d'identifier les modes phonon-défauts de l'échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm avec les notations D_1' ou D_2' à cause que les fréquences ne concordent pas, mais leur comportement est similaire aux résultats de la 4-couches.

5.1 Échantillons étudiés

Deux échantillons minces sont étudiés, soit un échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm nommé 3L-532 et un échantillon 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm nommé 4L-633. L'échantillon

3L-532 permet de faire une comparaison directe avec les résultats du chapitre précédent où une tri-couche (3Ld) a été étudiée en détails. L'échantillon 4L-633 est intéressant car, tel que démontré au chapitre 4, les mesures à 633 nm amplifient les modes de second ordre.

Les spectres Raman des échantillons 3L-532 et 4L-633 ont été mesurés après des incréments de dopage de 5.86×10^{12} cm^{-2} d'électrons jusqu'à des concentrations surfaciques de 9.96×10^{13} et 1.17×10^{14} cm^{-2}, respectivement. Chacun des spectres est la moyenne de 30 acquisitions de 120 secondes afin d'optimiser le rapport signal-sur-bruit et la fréquence est corrigée en utilisant la raie du silicium à 520 cm^{-1}. L'intensité des spectres a été normalisée avec l'aire de la raie du silicium.

Les spectres sont présentés à la figure 5.1. Le panneau de gauche présente l'évolution du spectre Raman de la tri-couche 3L-532 en fonction du dopage. On remarque que les raies dans les régions A_g^1 et A_g^2 bougent très peu, avec des légers changements dans leurs épaulements. Un facteur de 0.5 a été appliqué sur le premier spectre qui est plus intense que les suivants.

Le panneau de droite présente les résultats de la 4-couches 4L-633. On remarque que la région A_g^1 varie avec le dopage où, à deux reprises, la raie décale vers la gauche puis revient vers la droite. Quant à la région A_g^2, l'épaulement de la raie est plus présent à gauche qu'à la droite comparativement à la tri-couche. Il faut se rappeler qu'à 633 nm où les modes défauts sont amplifiés, on ne s'attend qu'à observer une raie, D_2', à la place de la combinaison de A_g^2 et $A_g(B_{2u})$, tel que rapporté à la figure 4.1.

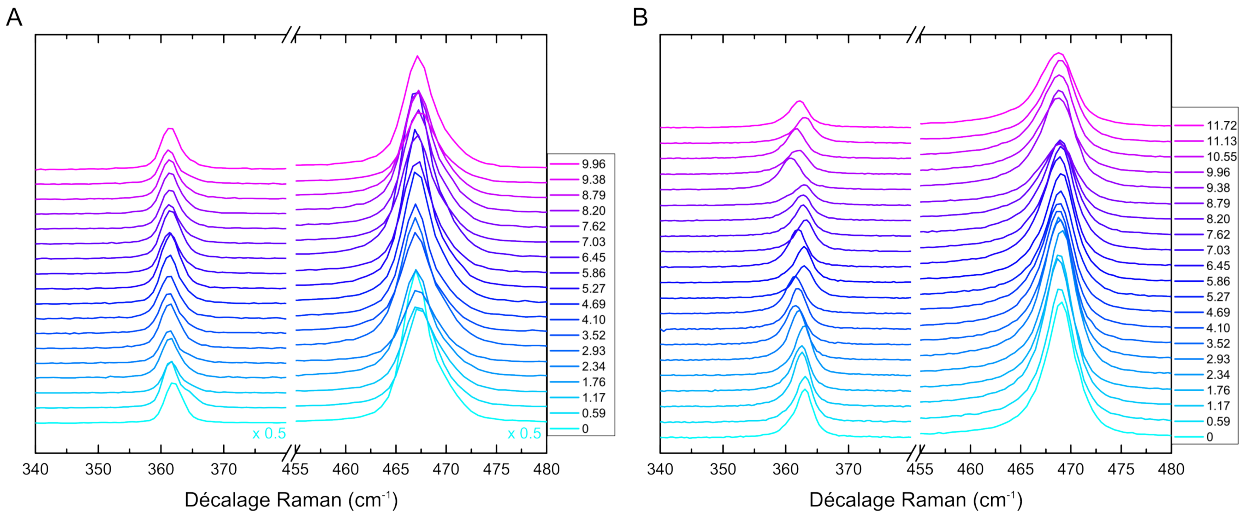


Figure 5.1 Évolution du spectre Raman des échantillons 3L-532 (A) et 4L-633 (B) en fonction du dopage ($\times10^{13}$ cm^{-2}).

Les modes phonon-défauts seront analysés en énergie et intensité afin d'identifier des marqueurs de la modification des structures électronique et phononique. Nous nous attendons à ce que les conditions de résonance changent avec la fermeture des bandes. Ainsi, les énergies de transitions des premiers ordres du gap seront souvent référencées. Ces valeurs sont tirées des travaux de Li *et al.* [20] et Cai *et al.* [19] et sont présentées au Tableau 5.1. Le gap de premier ordre est la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, le gap de second ordre est la différence entre le minimum de la première sous-bande de conduction et le maximum de la première sous-bande de valence et ainsi de suite pour les ordres supérieurs. Un échantillon épais de N-couches possèdent N ordres de gap.

Tableau 5.1 Valeurs des premiers ordres du gap pour une tri-couche et 4-couches de phosphore noir.

Ordre	Gap_{3L} (eV)	Gap_{4L} (eV)
1	0.8	0.6
2	1.9	1.5
3	2.7	2.3
4	-	3.0

Pour observer de tels changements, il faut tout d'abord isoler la contribution des modes phonon-défauts aux modes fondamentaux. La stratégie utilisée pour isoler cette contribution et l'analyser en énergie et intensité est présentée à la section suivante.

5.2 Stratégie d'analyse des données

Le chapitre 4 présente les modes fondamentaux et phonon-défauts avec des fonctions lorentziennes. Il avait été alors assumé que l'oxydation du phosphore noir ne change pas la fréquence des raies Raman et que seulement l'intensité pouvait varier. Cette hypothèse n'est pour l'instant valable que pour le spectre d'échantillons non-dopés. À prime abord, il n'a pas été possible d'ajuster deux fonctions lorentziennes sur les données puisque les fréquences des raies varient trop. Il faut d'abord vérifier que les concentrations surfaciques de dopage sont significativement plus grandes que les densités intrinsèques de porteurs de charge.

Le dopage au potassium ajoute des concentrations surfaciques d'électrons dans les ordres de grandeur de 10^{12} à 10^{14} cm^{-2}. En comparaison, les densités intrinsèques des porteurs de charge sont de 8.64×10^5 et 3.93×10^7 cm^{-2} pour un échantillon de 3 et 4 couches atomiques d'épais, respectivement (voir Annexe A). Ainsi, le dopage étant considérablement plus élevé de plusieurs ordres de grandeur que la densité intrinsèque et on peut assumer que les états

électroniques et phononiques sont modifiés. Il faut maintenant se demander si la fréquence des modes fondamentaux change ou pas.

Le mode fondamental G du graphène est très influencé par le dopage, s'amincissant et en augmentant de fréquence avec l'ajout d'électrons ou de trous. Ce mécanisme est causé par les anomalies de Kohn (KAs), soit la présence de discontinuités dans la dérivée de la dispersion des phonons à des points de haute symétrie. Les phonons situés aux KAs sont caractérisés par une raie plus large à plus faible énergie. L'augmentation du niveau de Fermi due au dopage vient alors lever les conditions des KAs et se manifeste par un décalage vers les plus hautes énergies et un amincissement de la raie. On retrouve les KAs seulement dans des matériaux ayant des comportements métalliques, ce qui n'est pas le cas du phosphore noir intrinsèque puisqu'il est semi-conducteur.

Le mode $2D$ du graphène, situé près du point K, est lui aussi influencé par le dopage. Contrairement au mode G, la dépendance du mode $2D$ au dopage n'est pas dû aux KAs. Selon Das *et al.* [54], l'ajout d'électrons augmente le niveau de Fermi qui accroît le paramètre de maille a du graphène qui à son tour réduit la fréquence du mode $2D$. Situé à environ 2680 cm^{-1}, le mode $2D$ décroît d'environ 20 cm^{-1} pour une concentration surfacique de 4 10^{13} cm^{-2}. Nous pourrions donc nous attendre à ce que la fréquence des modes phonon-défauts du phosphore noire diminue avec le dopage. Il faut noter que le mode fondamental de graphène G, situé à Γ, est peu influencé par la modification du paramètre de maille.

Nous faisons ainsi l'hypothèse que les modes fondamentaux ne sont pas influencés par le dopage, car il n'y a pas la présence de KAs et que l'effet de la modification du paramètre de maille n'est pas significatif. Nous nous attendons à ce que les modes phonon-défauts soient plus sensibles au dopage à cause du changement des conditions de résonances dû à la réduction du gap. Il ne sera cependant pas possible de vérifier si le paramètre de maille est modifié et que ce dernier influence les fréquences des modes phonon-défauts.

Les modes de premier ordre A_g^1 et A_g^2 sont alors modélisés par des fonctions lorentziennes à fréquence ω et largeur à mi-hauteur (FWHM) fixes pour une épaisseur donnée pour l'entièreté des spectres en dopage. Les paramètres utilisés pour chacun des échantillons sont présentés au Tableau 5.2.

Les valeurs pour l'échantillon 3L-532 sont tirées de l'expérience d'oxydation de l'échantillon 3Ld au chapitre 4. Aucune 4-couches n'a été oxydée à 633 nm, donc il n'y a pas de références externes sur les valeurs des modes A_g^1 et A_g^2. Ainsi, pour déterminer les paramètres des modes de premier ordre de l'échantillon 4L-633, deux fonctions lorentziennes aux fréquences et largeurs fixes ont été ajustées simultanément sur tous les spectres. Les énergies concordent bien avec celles présentées à la figure 4.1.

Tableau 5.2 Paramètres des fonctions lorentziennes des modes A_g^1 et A_g^2 pour les deux échantillons.

Échantillon	Mode	ω (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
3L-532	A_g^1	361.31	3.25
	A_g^2	467.63	4.18
4L-633	A_g^1	361.66	3.17
	A_g^2	467.34	4.88

Analyse des modes phonon-défauts

Bien que nous connaissons maintenant la contribution des modes Raman de premier ordre (hormis leur intensité), il n'est toujours pas possible d'ajuster seulement deux fonctions lorentziennes pour étudier les données. Les fréquences des modes D près de A_g^1 varient beaucoup et peuvent nécessiter l'ajustement de une à deux fonctions lorentziennes supplémentaires. En plus d'être difficile, cet ajustement basée sur une ou plusieurs fonctions lorentziennes ne bénéficient pas d'un appui théorique solide. En effet, la distribution des phonons participant au Raman de second ordre est complexe et déterminée pas des effets de résonances dans les structures de bandes électronique et phononique formant ainsi un histogramme dont le profil ne peut en principe être réduit à un profil de Lorentz ou de Gauss. Ainsi, au lieu d'ajuster arbitrairement des courbes lorentziennes sur les données, il est mieux d'étudier l'ensemble des contributions des modes phonon-défauts sous la forme d'un histogramme.

Il est possible de simuler la double-résonance des modes phonon-défauts et de tracer un histogramme de quantité de mouvement des phonons impliqués dans le processus, tel que présenté à la figure 5.2 où la mono-couche a été modélisée avec $\lambda = 633$ nm. La figure 5.2 illustre la répartition des phonons en 2D selon la quantité de mouvement dans les directions *armchair* et *zigzag* et la superpose sur la dispersion des phonons. Il est alors possible de sommer tous les phonons de même énergie pour un obtenir un histogramme de l'énergie des phonons participant au processus phonon-défaut. Les histogrammes présentés dans ce mémoire sont donc la répartition des phonons participant au processus phonon-défaut en fonction de l'énergie. Ils seront représentés par des courbes et non des colonnes pour faciliter leur lecture.

Cet histogramme est obtenu en soustrayant les modes fondamentaux des spectres Raman. Comme l'intensité des modes fondamentaux n'est pas à priori connue, on pose que la contribution du *bulk* est la contribution maximale qu'elle puisse avoir au spectre. Ainsi, en soustrayant la plus grande contribution du mode A_g, on obtient alors la contribution des phonons D. Cette

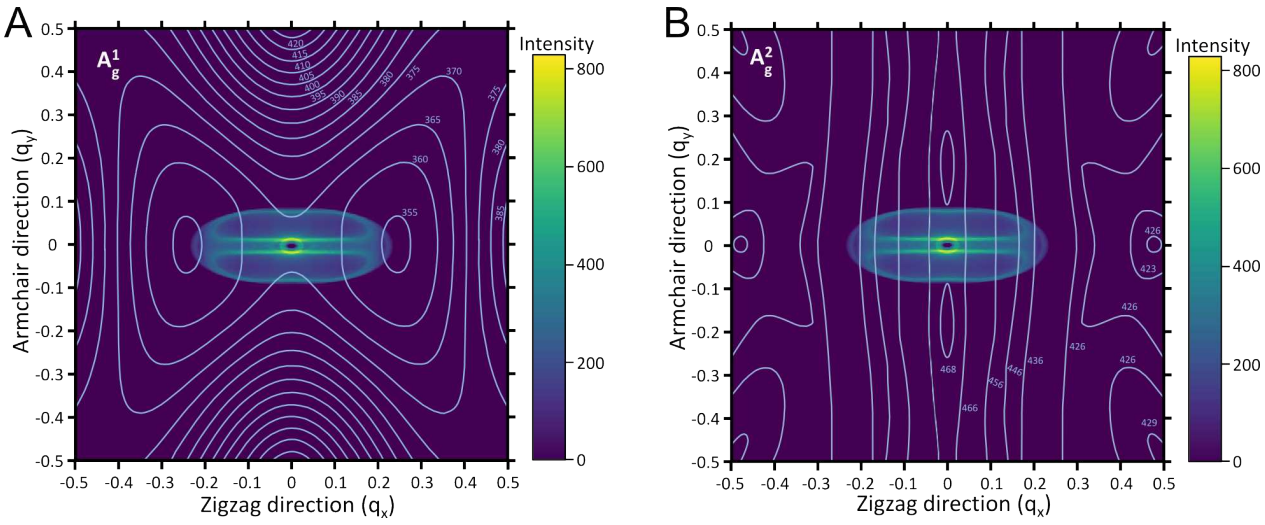


Figure 5.2 Simulation des histogrammes de quantité de mouvement des phonons impliqués dans la processus phonon-défaut à $\lambda_L = 633$ nm dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B), respectivement. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society.

contribution est probablement sous-estimée, mais demeure une des meilleurs indicateurs de la contribution des phonons D que nous ayons trouvés.

Un exemple avec l'échantillon 4L-633 est présenté à la figure 5.3. Le panneau de gauche présente la région du mode A_g^1. Le mode A_g^1 épouse très bien le flanc de la raie, ce qui permet de bien déterminer son intensité. L'histogramme présente un maximum dans les environs de 364 cm^{-1}, concordant avec la position de D_1' (voir figure 4.1). Le panneau de droite présente la même procédure appliquée à A_g^2. Le mode A_g^2 suit moins bien l'épaulement de la raie à cause de la présence du mode D_2, présent à de plus basses énergies et dont la largeur est grande. L'histogramme présente un maximum dans les environs de 469 cm^{-1}, concordant avec le mode D_2' de la figure 4.1.

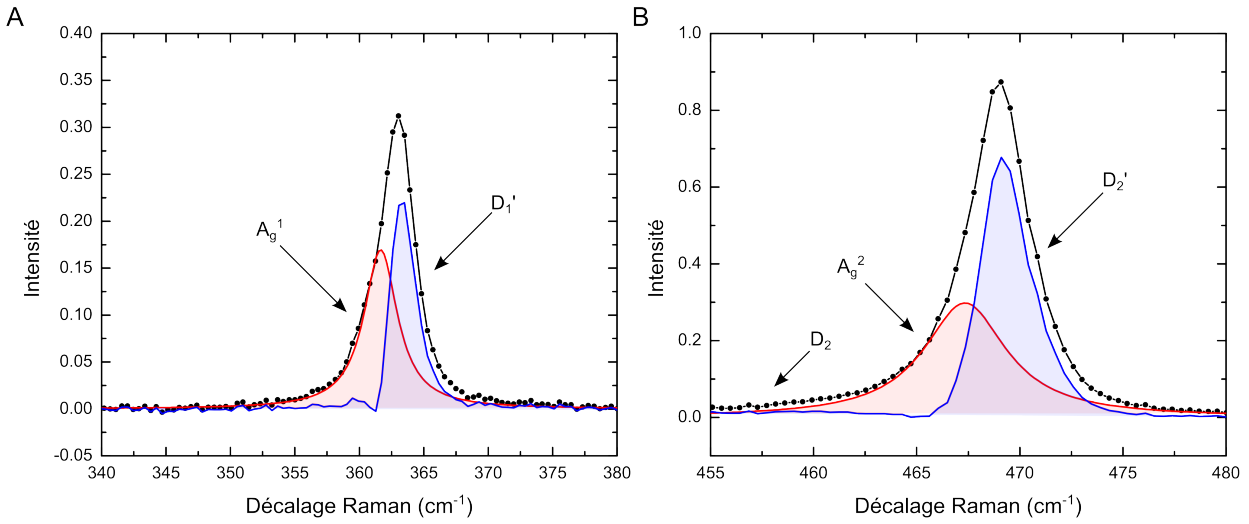


Figure 5.3 Soustraction de la contribution des modes fondamentaux (courbe rouge) A_g^1 (A) et A_g^2 (B) aux données expérimentales (points noirs) pour obtenir la contribution des modes phonon-défauts (courbe bleue) de 4L-633 avant dopage.

Analyse par moments

La dispersion de l'intensité des modes phonon-défauts $I(E)$ en fonction de l'énergie E est analysée avec les moments. La méthode des trapèzes est employée pour calculer numériquement chacun des moments à partir de l'histogramme. Le moment d'ordre zéro est l'aire sous la courbe tel que présenté à l'équation (5.1). Cette quantité est utilisée pour analyser le comportement en intensité des modes phonon-défauts. De plus, elle permet de normaliser l'intensité pour obtenir les moments de premier et second ordre.

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} I(E)dE \tag{5.1}$$

Le moment de premier ordre est la moyenne de la distribution, tel que présenté à l'équation (5.2). Cette quantité est utilisée pour décrire le comportement en fréquence des modes phonon-défauts.

$$\mu = \frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty} EI(E)dE \tag{5.2}$$

Nous sommes maintenant prêts à définir les histogrammes des deux échantillons et de les caractériser en énergie et intensité à partir de leurs moments.

5.3 Étude de l'histogramme des modes phonon-défauts

Les histogrammes de chacun des échantillons sont étudiés en fréquence et intensité tour à tour en débutant par l'échantillon 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm (4L-633). Ce dernier présente beaucoup de variation de l'énergie des modes D dans la région de A_g^1. De plus, l'excitation à $\lambda_L = 633$ nm exalte les modes phonon-défauts tel que rapporté au chapitre 4. L'échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm (3L-532) permettra ensuite de faire un lien avec le chapitre précédent, où un échantillon de même épaisseur a été étudié.

Une attention particulière est portée aux modes D dans la région de A_g^1, car ceux-ci sont sensibles à des modifications de la structure électronique et phononique du matériau. Il est plus difficile d'étudier les modes dans la région de A_g^2 notamment à cause du mode $A_g(B_{2u})$ qui se comporte de façon similaire à A_g^2 et de la présence du mode D_2. Le mode D_2 est difficile à étudier à cause de sa très large distribution et rend moins évident l'estimation de l'intensité du mode A_g^2 tel que rapporté à la section 5.2.

Les termes $D(A_g^1)$ et $D(A_g^2)$ sont utilisés pour identifier les modes phonon-défauts près des modes A_g^1 et A_g^2, respectivement. La figure 4.1 sera largement utilisée pour identifier davantage les modes D selon la notation D_1', D_1 et D_2'. Cette notation sera attribuée lorsque un histogramme présente un sommet bien défini à une fréquence concordant avec la figure 4.1. Un histogramme présentant plus d'un sommet sera scindé en deux et les moitiés seront analysées séparément.

5.3.1 Histogramme des modes phonon-défauts de l'échantillon 4L-633

La figure 5.4 présente l'évolution de l'histogramme des modes D pour l'échantillon 4L-633. Les fréquences des modes de premier ordre sont indiquées par les lignes brisées grises. Le panneau de gauche présente l'histogramme des modes phonon-défauts près de A_g^1. On y remarque une très forte variation en énergie et intensité. L'histogramme est très intense dans la région de 364 cm^{-1} jusqu'à 2.3×10^{13} cm^{-2} avant de baisser en intensité et de décaler à 360 cm^{-1}. Puis, il redevient intense à 364 cm^{-1} de 6 à 8 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Il va encore une fois dévier à 360 cm^{-1} à 9.4 $\times 10^{13}$ cm^{-2} pour ensuite baisser drastiquement en intensité avant de revenir à des valeurs similaires au début après 11 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Le panneau de droite présente l'histogramme dans la région de A_g^2. Les modes D ne présentent qu'une baisse constante en intensité et restent à la même énergie en fonction du dopage.

Pour mieux visualiser les variations relevées ci-haut, les histogrammes sont superposés à la figure 5.5. Le panneau de gauche présente l'histogramme des modes $D(A_g^1)$. On voit que la contribution majeure des modes de second ordre oscille entre deux fréquences centrées en 364

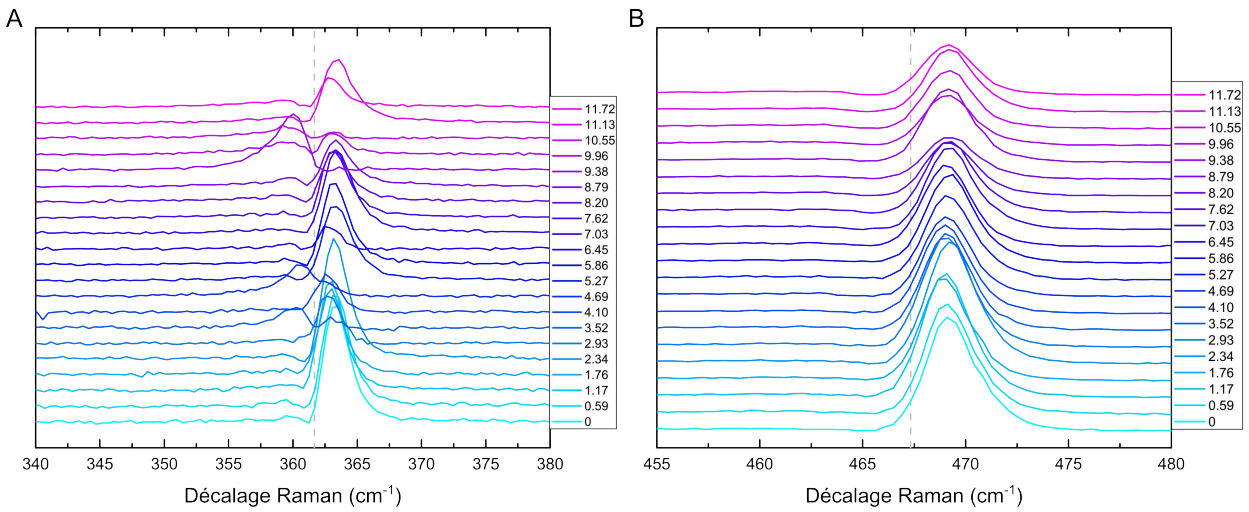


Figure 5.4 Évolution de l'histogramme des modes phonon-défauts en fonction du dopage ($\times 10^{13}$ cm^{-2}) de 4L-633 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). Les courbes ont été obtenues en soustrayant le mode A_g modélisé par une fonction lorentzienne du spectre Raman à la figure 5.1B. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle.

et 360 cm^{-1}. En consultant la figure 4.1, ces fréquences sont attribuées aux modes D_1' et D_1, respectivement. Le panneau de droite présente les modes $D(A_g^2)$ et permet de mieux observer la décroissance de l'intensité en fonction du dopage. De plus, les fréquences correspondent bien au mode D_2'.

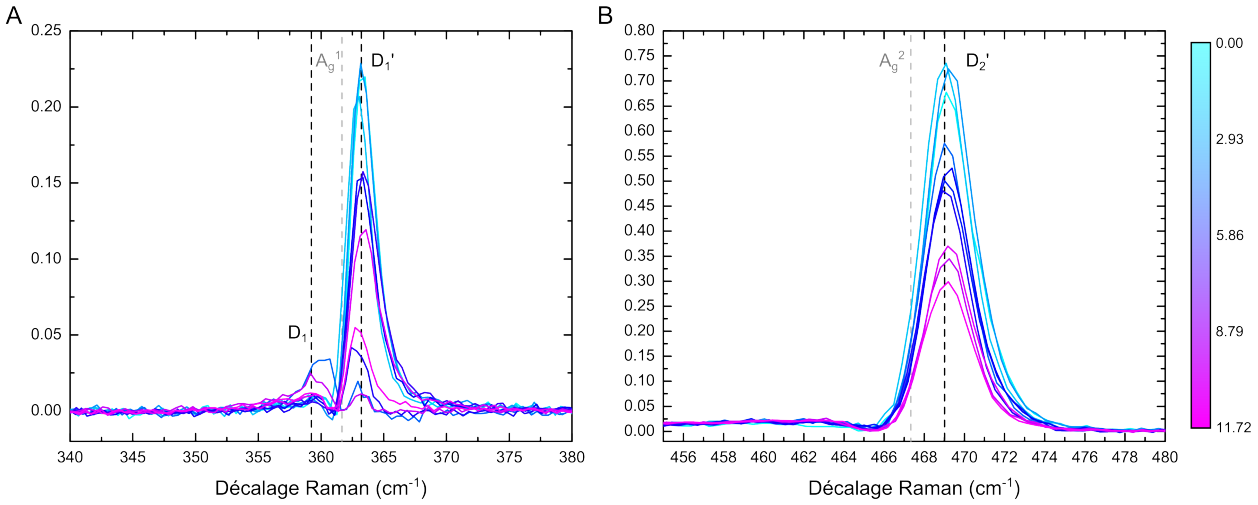


Figure 5.5 Superposition des histogrammes des modes phonon-défauts présentés à la figure 5.4 de 4L-633 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). L'échelle du dopage est en $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle.

Dépendance en énergie

L'histogramme de l'échantillon 4L-633 près du mode A_g^1 présente à plusieurs reprises deux sommets. Ces données ont donc été scindées en deux et les moments ont été calculés pour chacune des moitiés.

La figure 5.6 présente l'évolution du premier moment, correspondant à la fréquence moyenne, des histogrammes des modes D. À plusieurs reprises, un deuxième mode D a été étudié dans la région de A_g^1 et attribué au mode D_1 (courbe rouge) à partir de la figure 4.1.

Le panneau de droite présente les énergies dans la région de A_g^2. Le mode phonon-défaut D_2' (courbe verte) débute près de 469.5 cm^{-1} et diminue graduellement jusqu'à 468.2 cm^{-1}.

Le panneau de gauche présente les énergies des modes D_1' (courbe bleue) et D_1 (courbe rouge). Le mode D_1' oscille autour de 363.5 cm^{-1}, avec une diminution de 1 cm^{-1} du début à une concentration surfacique d'environ 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Pour des concentrations surfaciques au delà de 5 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, le mode D_1' reste stable à environ 363.5 cm^{-1}. Il faut noter qu'à deux reprises, à des dopages d'environ 5 et 9.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, le mode D_1' est absent au profit du mode D_1. Le mode D_1 devient apparent seulement après un dopage de 3.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2} et passe d'environ 360 cm^{-1} à 358 cm^{-1}.

Ainsi, les résultats des figures 5.5 et 5.6A suggèrent un changement de contribution des modes $D(A_g^1)$, passant de D_1' à D_1. Ce changement serait un effet direct du dopage au potassium et

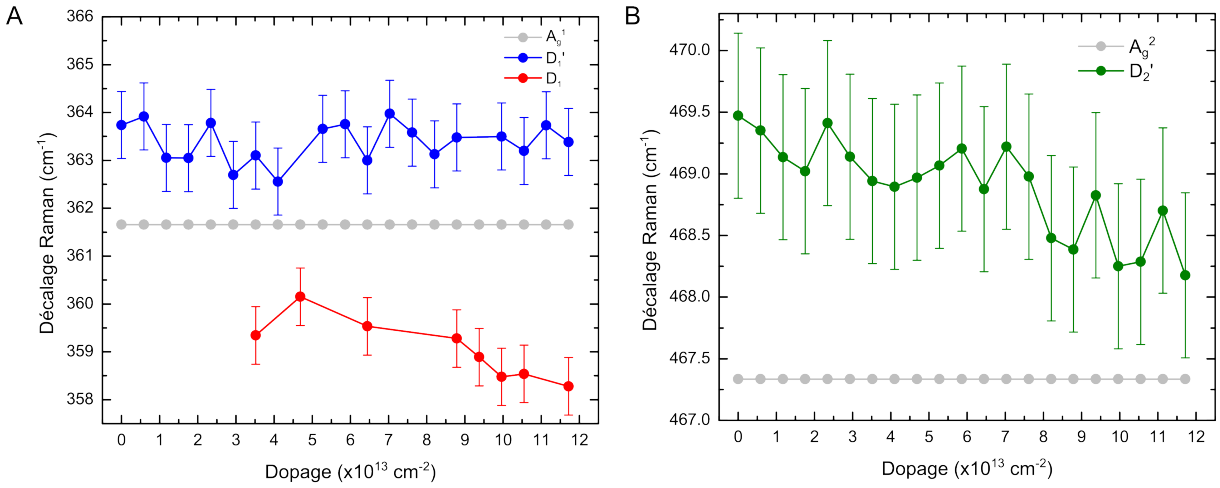


Figure 5.6 Évolution du premier moment de l'histogramme des modes phonon-défauts D'_1 (courbe bleue), D_1 (courbe rouge) dans la région de A^1_g (A) et de D'_2 (courbe verte) dans la région de A^2_g (B) en fonction du dopage de l'échantillon 4L-633. Les modes de premier ordre sont représentés par une courbe grise.

sera analysé en tenant compte des structures électronique et phononique dans la discussion à la fin du chapitre. La figure 5.6B suggère plutôt un décalage de D'_2 et sera aussi étudié davantage dans la discussion.

Dépendance du ratio d'intensité D/A_g

La figure 5.7 présente l'évolution des ratios d'aires D'_1/A^1_g (courbe bleue), D_1/A^1_g (courbe rouge) et D'_2/A^2_g (courbe verte) en fonction du dopage. Le ratio D'_2/A^2_g décroît graduellement avec le dopage, passant de 1.2 à 0.7. Le ratio D'_1/A^1_g décroît de 0.8 au début à moins de 0.1 à une concentration surfacique de 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Par la suite, il oscille, atteignant des maximums pour des concentrations surfaciques à environ 5.5, 7.5 et 11.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2} et des minimums à environ 6.5 et 10.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. On constate que le ratio D_1/A^1_g est généralement faible, en deçà de 0.2. De plus, D_1 est seulement présent lorsque D'_1 est faible.

Dans la discussion, nous allons surtout nous intéresser aux changements abruptes du ratios D'_1/A^1_g identifiés par les bandes bleu pâle de la figure 5.7. Ceux-ci pourraient être signe d'un changement des conditions de résonance dû à la fermeture graduelle de la bande interdite.

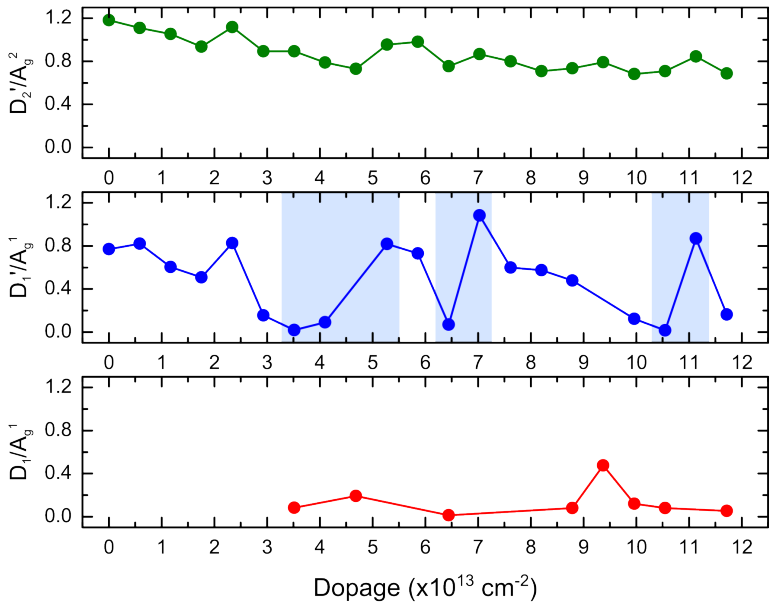


Figure 5.7 Évolution des ratios d'aires D_1'/A_g^1 (courbe bleue), D_1/A_g^1 (courbe rouge) et D_2'/A_g^2 (courbe verte) de l'échantillon 4L-633. Les bandes en bleu pâle sont des zones d'intérêts qui seront couvertes à la discussion.

5.3.2 Histogramme des modes phonon-défauts de l'échantillon 3L-532

L'échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm (3L-532) fait un lien avec les résultats du chapitre 4 et le dopage. L'oxydation de l'échantillon tri-couche (3Ld) permet de définir la contribution des modes fondamentaux et d'isoler celle des modes phonon-défauts. La bande interdite de la tri-couche est plus grande que la 4-couches, et ainsi une concentration surfacique plus élevée est nécessaire pour refermer le gap. De plus, une tri-couche possède une bande de valence et de conduction en moins par rapport à une 4-couches, soit trois. Ainsi, moins de changements sont attendus dans le spectre Raman de 3L-532. En outre, on s'attend que le mode D_2' soit difficile à identifier, car ce dernier n'a été observé qu'à $\lambda_L = 633$ nm. Par ailleurs, la fréquence de D_2' pour un échantillon tri-couche croise celle de A_g^2 selon la figure 4.1.

La figure 5.8 présente l'évolution de l'histogramme des modes D pour l'échantillon 3L-532. Un facteur de 0.5 a été appliqué sur le premier spectre. Les fréquences des modes de premier ordre sont indiquées par les lignes brisées grises. Le panneau de gauche présente l'histogramme des modes phonon-défauts près de A_g^1. Les histogrammes sont plus symétriques que ceux de l'échantillon 4L-633 et ne présentent pas deux sommets. Le maximum d'intensité décale vers

les fréquences plus faibles après les premiers pas de dopage. L'étendue des fréquences des modes phonon-défauts augmentent aussi avec le dopage.

Le panneau de droite présente l'histogramme dans la région de A_g^2. Les modes D sont plus asymétriques que ceux de l'échantillon 4L-633, avec un épaulement prononcé à de plus grande énergie. On remarque que le maximum d'intensité est à une fréquence plus faible que le mode fondamental. L'histogramme correspond donc à une combinaison des modes D_2' et D_2 avec possiblement contribution de $A_g(B_{2u})$.

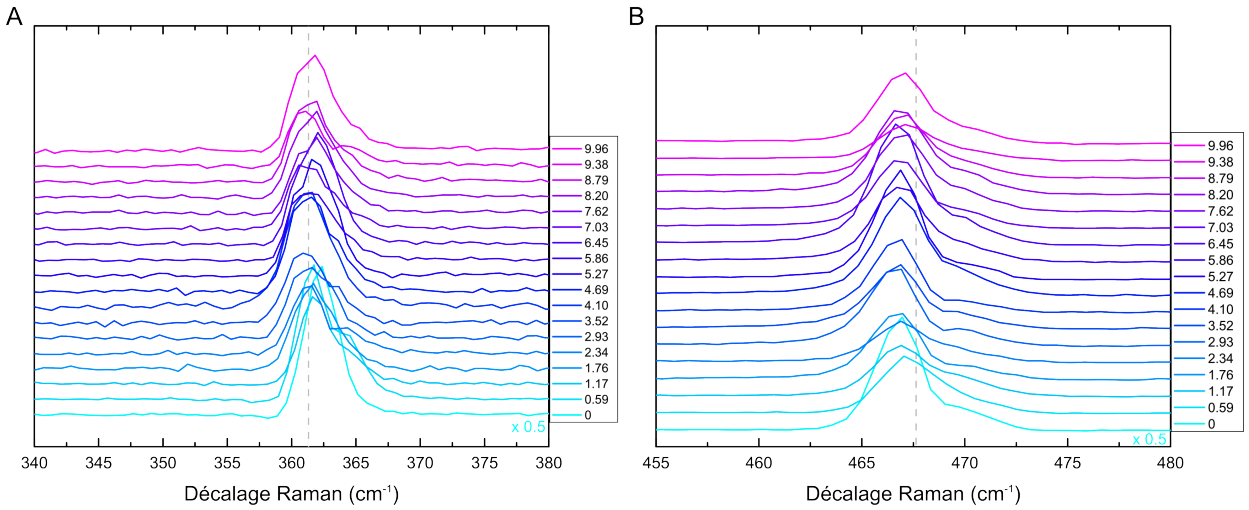


Figure 5.8 Évolution de l'histogramme des modes phonon-défauts en fonction du dopage ($\times 10^{13}$ cm^{-2}) de 3L-532 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). Les courbes ont été obtenues en soustrayant le mode A_g modélisé par une fonction lorentzienne du spectre Raman à la figure 5.1A. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle.

La figure 5.9 présente la superposition des histogrammes de la figure 5.8. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle. Le panneau de gauche présente les modes D dans la région de A_g^1. L'histogramme présente un maximum près de A_g^1 dans les environs de 361 cm^{-1}. Cette fréquence est associée à D_1 et croise celle de A_g^1 selon la figure 4.1. De plus, on remarque que la distribution présente parfois un épaulement distinct près de 364 cm^{-1}, attribuable à D_1'. Le mode phonon-défaut gardera la notation $D(A_g^1)$, car il présente un combinaison des modes D_1' et D_1 . La variation de la fréquence suggère une plus grande contribution des phonon-défauts D_1' ou D_1. Le panneau de droite présente les modes $D(A_g^2)$. On remarque que l'étendue de l'histogramme ne change pas avec le dopage, et que l'épaulement près de 471 cm^{-1} est attribuable à $A_g(B_{2u})$.

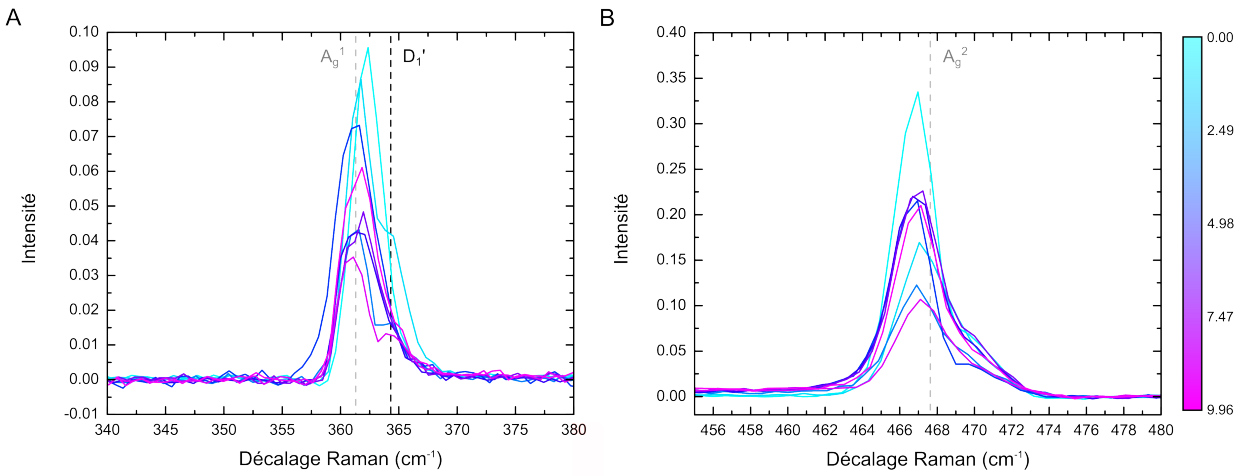


Figure 5.9 Superposition des histogrammes des modes phonon-défauts présentés à la figure 5.8 de 3L-532 dans la région de A_g^1 (A) et A_g^2 (B). L'échelle du dopage est en $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Les fréquences des modes de premier ordre sont représentées par les lignes brisées en gris pâle.

Dépendance en énergie

La figure 5.10 présente l'évolution de l'énergie des modes A_g et D en fonction du dopage au potassium pour 3L-532. Le panneau de gauche présente les modes dans la région de A_g^1. L'énergie du mode D est situé entre 361.6 et 362.8 cm^{-1} et ne correspond exactement ni à D_1', ni à D_1 tel qu'identifié dans la figure. Il faut alors considérer une combinaison des deux. L'énergie présente une tendance particulière, avec une diminution d'un peu plus de 1 cm^{-1} de la mesure initiale jusqu'à une concentration surfacique de 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Puis, l'énergie remonte à environ 362.4 après une densité de 8 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Ce décalage suggère un changement de la contribution des modes D, passant de D_1' à D_1, ou d'un décalage des modes phonon-défauts.

Le panneau de droite présente l'histogramme des modes défauts près de A_g^2 et comporte aussi deux régimes. Les contributions majoritaires vont diminuer, passant d'environ 467.6 à 466.8 cm^{-1} pour des dopages de 0 à 4 $\times$ 10^{13} cm^{-2}. Puis, le mode D augmente en énergie, jusqu'à environ 467.4 cm^{-1} après une concentration surfacique de 10 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Similairement à $D(A_g^1)$, le changement de fréquence de $D(A_g^2)$ pourrait être associé à une baisse d'intensité de D_2' au profit de D_2 ou au décalage de D_2'. Puisque le mode D_2 est prédit à une énergie en deçà de 460 cm^{-1}, le décalage de D_2' est plus plausible.

Les modes D dans la région de A_g^1 et A_g^2 présentent des comportements similaires, soit un décalage d'environ 1 cm^{-1} de la mesure initiale jusqu'à une densité surfacique d'environ

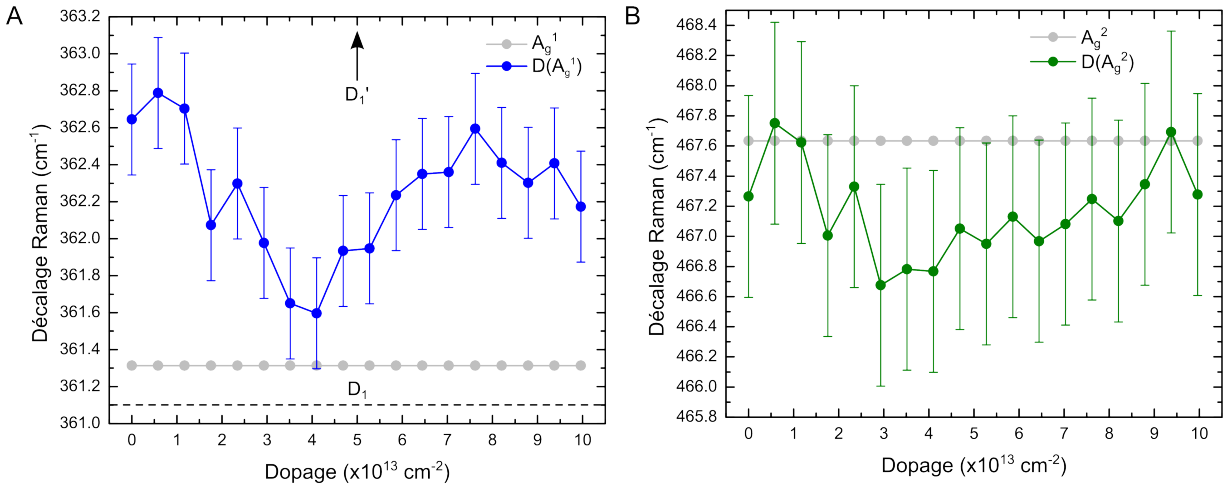


Figure 5.10 Évolution du premier moment de l'histogramme des modes phonon-défauts $D(A_g^1)$ (courbe bleue) dans la région de A_g^1 (A) et de $D(A_g^2)$ (courbe verte) dans la région de A_g^2 (B) en fonction du dopage de l'échantillon 3L-532. Les modes de premier ordre sont représentés par les courbes grises.

4×10^{13} cm^{-2}, suivi d'une remontée d'environ 1 cm^{-1}. Les valeurs de $D(A_g^1)$ suggère un changement de la contribution, passant de D_1' à D_1. Les valeurs de $D(A_g^2)$, quant à elles, suggère un décalage de D_2' puisque le mode D_2 est trop loin pour considérer un changement de la contribution, tout comme 4L-633. Nous allons tenter d'élucider ces comportements dans la discussion à la fin du chapitre en incluant l'effet du dopage sur les structures électronique et phononique.

Dépendance du ratio d'intensité D/A_g

Le ratio des aires D/A_g est présenté à la figure 5.11. Le ratio de $D(A_g^2)$ oscille autour de 1 et ne présente pas de particularités notables. Le ratio de $D(A_g^1)$, quant à lui, présente trois comportements intéressants. Il débute très élevé, soit à environ 1.4 et chute en deçà de 0.4 après une concentration surfacique de 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Le ratio remonte rapidement à 1 pour un dopage d'environ 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2} correspondant au minimum d'énergie de $D(A_g^1)$ à la figure 5.10A. Le ratio est d'environ 0.4 pour des concentrations surfaciques au delà de 4.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2} jusqu'au dernier spectre.

Ainsi, le mode $D(A_g^1)$ contient plus d'information que $D(A_g^2)$ et sera au cœur de la discussion. On remarque une variation similaire à l'échantillon 4L-633, soit une diminution initiale et des changements abruptes. La variation du ratio d'intensité suggère un changement dans les

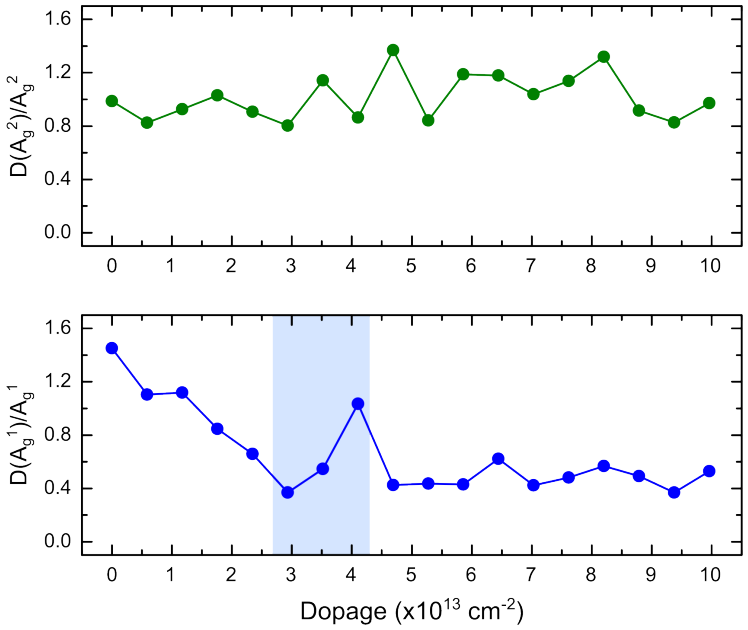


Figure 5.11 Évolution du ratio D/A_g associé aux modes A_g^1 et A_g^2 en fonction du dopage au potassium de l'échantillon 3L-532.

conditions de résonance causé par la réduction de la bande interdite. Cette piste d'interprétation sera couverte dans la discussion qui suit.

5.4 Discussion

Les deux échantillons 3L-532 et 4L-633 présentent des comportements intéressants en fréquence et intensité. La contribution des modes phonon-défauts a été isolée selon la procédure décrite à la section 5.2. Les résultats démontrent des comportements particuliers en fréquence pour tous les modes D tandis que l'étude des ratios d'intensité révèle que les modes près de A_g^1 sont plus significatifs.

Puisque nous connaissons peu d'informations sur le comportement du gap en fonction du dopage, les ratios d'intensité seront étudiés en premier. En associant la variation des ratios à un changement des conditions de résonance, il est possible d'estimer la valeur du gap pour une concentration surfacique donnée. Il est attendu que le gap de la tri-couche se referme après une concentration surfacique plus élevée que pour une 4-couches, tel que rapporté par [25]. Les bandes sont considérées rigides et la modulation de l'énergie est considérée linéaire.

Cet analyse permettra de déterminer la concentration surfacique à laquelle la bande interdite

devient nulle et que le matériau devient semi-métallique. Les fréquences des modes D seront par la suite étudiées en tenant compte de cette information.

5.4.1 Modification des conditions de résonance

Il est possible d'observer les modes phonon-défauts du phosphore noir grâce au phénomène de double-résonance du photon incident et du phonon, tel qu'expliqué à la section 2.2.3. Il est facile d'étudier la résonance de l'énergie d'excitation, car celle-ci correspond à une transition verticale dans la structure électronique. Il est cependant plus difficile d'étudier la résonance du phonon, car il y a une multitude de possibilités en considérant la quantité de mouvement en plus de l'énergie. Ainsi, la réduction du gap sera analysée seulement en fonction du changement de la résonance de l'énergie d'excitation.

La réduction de la bande interdite entraîne un éloignement de l'énergie d'excitation du centre Γ, analogue à l'augmentation de l'énergie d'excitation couverte à la section 4.3.2. Il est assumé ici que plus la transition est loin d'un point à haute symétrie (tel que Γ), moins le mode D sera intense. Cette hypothèse est tirée de la relation de Tuinstra-Koenig, présentée à la section 2.2.3, et des conclusions du chapitre 4.

Schématisation de la réduction de la bande interdite

La réduction de la bande interdite implique qu'à un certain moment, l'énergie d'excitation sera résonante avec une nouvelle transition, soit un gap d'ordre supérieur ou une transition hybride. La figure 5.12 schématise un tel scénario pour les transitions de gap seulement. Le panneau du haut présente la structure électronique près de Γ où la valeur du gap diminue progressivement de l'instance 1 à 5 avec l'hypothèse de la translation rigide des bandes. L'énergie d'excitation en résonance est représentée par une flèche rouge. Pour simplifier le schéma, seulement une transition est présentée par instance bien qu'il est possible d'en tracer une autre de l'autre côté de Γ.

Le panneau du bas présente l'évolution du ratio D/A_g en fonction du dopage, et donc de la réduction du gap. Les chiffres correspondent aux instances du panneau du haut. L'instance 1 correspond à une résonance près de Γ au travers le gap de second ordre, ce qui est le cas pour l'échantillon 4L-633 non-dopé. La réduction du gap pousse la transition résonante plus loin de Γ et réduit l'intensité des modes D (instance 2).

À une certaine valeur du gap, l'énergie d'excitation devient résonante avec le gap de troisième ordre (instance 3). Les modes fondamentaux sont alors en résonance et donc à un maximum d'intensité, suggérant que les modes D soient à un minimum d'intensité. Effecti-

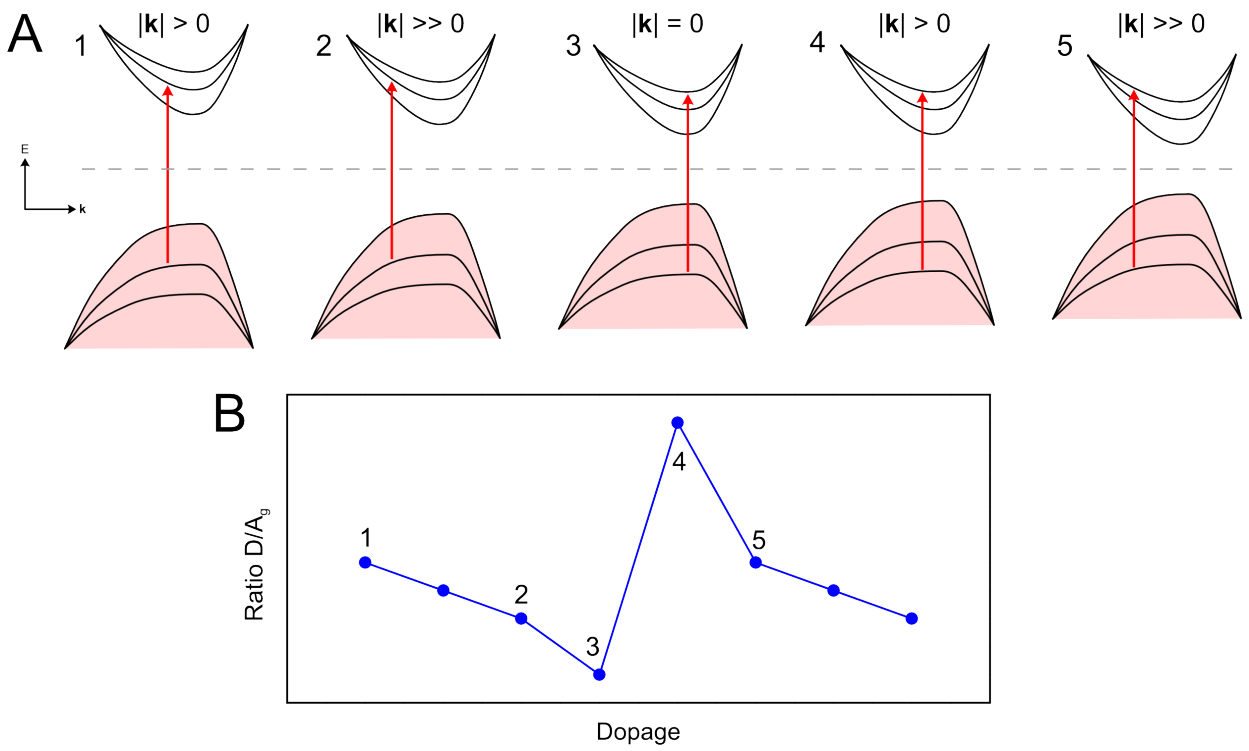


Figure 5.12 Schématisation de la diminution de la valeur de la bande interdite (A) et de son effet sur le ratio des intensités D/A_g (B). Les instances 1 à 5 représentent la résonance de l'énergie d'excitation au travers le gap de deuxième ordre avec $\mathbf{k} > 0$ (1), $\mathbf{k} \gg 0$ (2) et au travers du gap de troisième ordre avec $\mathbf{k} = 0$ (3), $\mathbf{k} > 0$ (4) et $\mathbf{k} \gg 0$ (5). La ligne brisée grise représente le niveau intrinsèque, soit le milieu de la bande interdite.

vement, puisque la paire électron-trou est créée à $\mathbf{k} \approx 0$, la diffusion par phonon ne peut être résonante.

Il faut réduire le gap de plus de 45 à 60 meV pour observer les phonons-défauts près de A_g^1 et A_g^2. Cette quantité correspond à l'énergie du phonon. L'instance 4 présente une telle situation où l'excitation est très près de Γ et que la transition du phonon devient résonante. Cette instance correspond au maximum de l'intensité des modes D.

En réduisant davantage, nous revenons à une résonance hors-Γ (instance 5) similaire à l'instance initiale, mais cette fois-ci au travers du gap de 3e ordre.

En analysant l'évolution du ratio D/A_g pour chacun des échantillons, il est possible de caractériser l'évolution du gap. Une diminution près de zéro suivi d'une rapide augmentation de l'intensité des modes D est associée à un changement de la résonance du laser à un gap ou une transition hybride d'ordre supérieur. Considérant la réduction du gap comme étant linéaire, il est alors possible de trouver une relation de la valeur du gap en fonction du dopage.

L'échantillon 3L-532 présente un tel comportement selon un seul cycle alors que l'échantillon 4L-633 trois cycles. L'échantillon 4L-633 est plus intéressant à cause qu'il possède plus de bandes, un plus petit gap et a été sondé à une énergie d'excitation plus faible. Nous allons débuter par l'échantillon 3L-532, car il est plus simple à analyser.

Analyse de l'échantillon 3L-532

L'échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm (3L-532) possède un gap d'environ 0.8 eV et des gaps d'ordre supérieur d'approximativement 1.9 et 2.7 eV (voir Tableau 5.1). De plus, il possède des transitions hybrides $E_H^{i,j}$ d'environ 1.35 et 2.3 eV où (i, j) est $(1, 2)$ et $(2, 3)$, respectivement.

En analysant l'évolution du ratio $D(A_g^1)/A_g^1$, nous remarquons un comportement intéressant en référence à la figure 5.12, soit la diminution du ratio de 1.4 à 0.4 pour un dopage de 0 à 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. La valeur initiale élevée du ratio suggère que l'énergie d'excitation de 2.33 eV est résonante près de Γ avec la transition hybride à $E_H^{2,3} = 2.3$ eV. Le ratio atteint un minimum près de 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2} et suggère un changement de la résonance du laser au gap de 3ième ordre où le mode A_g^1 devient résonant. La valeur du gap de 3ième ordre est initialement de 2.7 eV et signifie qu'après une concentration surfacique de 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, le gap diminue d'environ 0.37 eV.

L'intensité de $D(A_g^1)$ atteint un maximum local après un dopage d'environ 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2} tel que prédit par la figure 5.12. Par la suite, l'intensité du mode $D(A_g^1)$ ne présente plus de caractéristiques intéressantes puisque la structure électronique ne possède plus de bandes d'ordre supérieur.

En utilisant un ratio de 0.37 eV pour 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, la diminution de l'énergie des gaps et des transitions hybrides en fonction du dopage est tracée à la figure 5.13 avec l'hypothèse de translation rigide des bandes. L'énergie laser est représentée par la ligne brisée grise à 2.33 eV. Chaque fois qu'une ligne croise l'énergie d'excitation, le comportement rapporté à la figure 5.12 est observé. Nous pouvons constater que la bande interdite se referme après une concentration surfacique d'environ 6.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. Cette valeur sera tenue en compte lors de la section suivante.

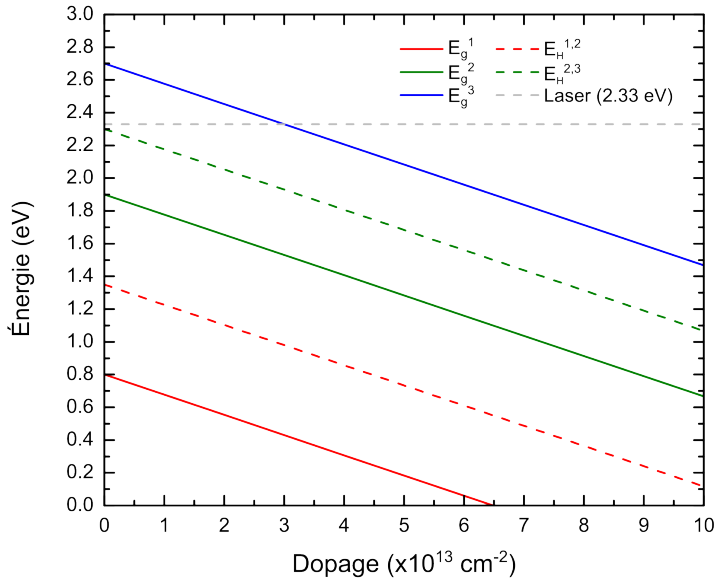


Figure 5.13 Schématisation de la réduction des premiers ordres du gap et des transitions hybrides en fonction du dopage pour l'échantillon 3L-532. Les lignes pleines représentent les valeurs des gaps, les lignes brisées les transitions hybrides et la ligne brisée grise l'énergie d'excitation.

Analyse de l'échantillon 4L-633

L'échantillon 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm (4L-633) possède un gap d'environ 0.6 eV et des gaps d'ordre supérieur d'approximativement 1.5, 2.3 et 3.0 eV (voir Tableau 5.1). De plus, il possède des transitions hybrides $E_H^{i,j}$ d'environ 1.05, 1.9 et 2.65 eV où (i, j) est $(1, 2)$, $(2, 3)$ et $(3, 4)$, respectivement. L'analyse du ratio d'intensité sera faite sur le mode D_1', car ce dernier présente des variations importantes telles que schématisées à la figure 5.12. L'intensité du mode D_1 ne sera pas étudiée ici puisqu'il a été observé sur seulement 8 spectres. Sa présence sera étudiée à la prochaine section.

L'intensité du mode D_1', illustré à la figure 5.7, débute avec une diminution du ratio de 0.8 à presque 0 pour un dopage de 0 à 3.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2}. La valeur initiale élevée du ratio suggère que l'énergie d'excitation de 1.96 eV est résonante près de Γ avec la transition hybride $E_H^{2,3} = 1.9$ eV, ce qui est similaire à ce qui est observé pour l'échantillon 3L-532. Le ratio atteint trois minimums à des concentrations surfaciques de 3.5, 6.5 et 10.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2} et suggère aussi des changements des conditions de résonance. Les trois minimums sont associés au gap de 2e ordre à 2.3 eV, à la transition hybride $E_H^{3-,4}$ à 2.65 eV et au gap de 3ième ordre à 3.0 eV, respectivement. Les valeurs de dopage sont donc associées à des réduction du gap de 0.34,

0.69 et 1.04 eV, respectivement.

L'évolution des énergies de gaps et de transitions hybrides en fonction du dopage est tracée à la figure 5.14 en interpolant les valeurs présentées au paragraphe précédent. Nous pouvons constater que la bande interdite se referme après une concentration surfacique d'environ 6 $\times 10^{13}$ cm^{-2}, ce qui est moins que 8.3 $\times 10^{13}$ cm^{-2} tel que rapporté par Kim *et al.* [24], mais certainement assez proche pour exprimer une concordance entre les deux résultats.

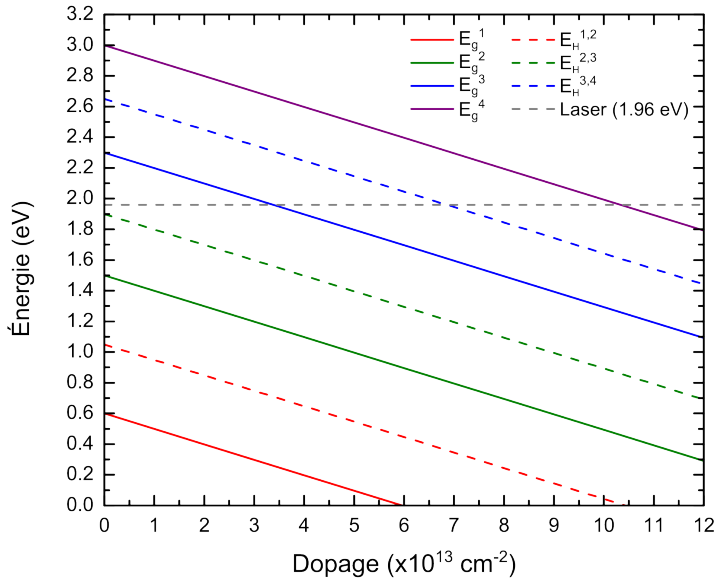


Figure 5.14 Schématisation de la réduction des premiers ordres du gap et des transitions hybrides en fonction du dopage pour l'échantillon 4L-633. Les lignes pleines représentent les valeurs des gaps, les lignes brisées les transitions hybrides et la ligne brisée grise l'énergie d'excitation.

Sommaire

En analysant le comportement des ratios d'intensité D/A_g en fonction du dopage, il est possible de relier des valeurs de concentrations surfaciques à des valeurs de la réduction de l'énergie de la bande interdite. Les modes D étant observables grâce à la double-résonance, il est possible d'associer le saut du ratio d'une valeur faible à une valeur élevée à un changement des conditions de résonance de l'énergie d'excitation tel que schématisé à la figure 5.12. L'intensité relative des modes D pourrait être modélisée par une relation de Tuinstra-Koenig modifiée où la dépendance en énergie (à la puissance 4) tiendrait compte des gaps de la

structure électronique. Les figures 5.13 et 5.14 synthétisent les résultats avec l'évolution de l'énergie des premiers ordres du gap et des transitions hybrides en fonction du dopage pour les échantillons 3L-532 et 4L-633, respectivement. Il est alors possible de déterminer les concentrations surfaciques $N_{E_g=0}$ refermant la bande interdite et de les utiliser pour étudier le comportement en fréquence des histogrammes.

5.4.2 Analyse des fréquences des histogrammes

L'ajout d'électrons au système ne change pas la symétrie du matériau et donc le groupe ponctuel demeure le même. Nous nous attendons donc pas à l'apparition ou l'extinction de modes Raman de premier ordre. Le dopage pourrait faire varier les fréquences des modes fondamentaux, mais les résultats suggèrent que ces variations sont faibles et qu'il est adéquat de considérer les fréquences de ces modes constantes. Nous ne savons pas non plus si le dopage modifie le paramètre de maille. Ainsi, nous allons plutôt regarder l'effet de la modification des conditions de double-résonance sur les fréquences des modes phonon-défauts.

L'article de Favron *et al.* [27] auquel j'ai contribué a simulé le processus phonon-défaut pour la mono-couche de phosphore noir à diverses énergies d'excitation tel que présenté à la figure 5.15. Les panneaux (a) et (b) présentent les spectres Raman simulés près des modes A_g^1 et A_g^2, respectivement. On remarque que la fréquence du mode D_2' est peu sensible à une augmentation de l'énergie d'excitation. Les panneaux (c) et (d) présentent les simulations des histogrammes des phonons impliqués dans le processus phonon-défaut à $\lambda_L = 633$ nm. Les énergies d'excitation des panneaux (a) et (b) sont représentées par des ellipses et permettent d'illustrer l'ensemble des phonons participant au processus.

La réduction du gap est similaire à l'augmentation de l'énergie d'excitation, où la résonance s'éloigne de Γ et englobe plus de phonons avec des quantités de mouvement $\mathbf{q}$ élevées. Les résultats nous indiquent alors que les modes phonon-défauts dans la région de A_g^2 sont moins sensibles au dopage que ceux dans la région de A_g^1 puisque la fréquence du mode D_2' ne varie presque pas selon la figure 5.15 et que le mode D_2 est à plus de 10 cm^{-1} de A_g^2.

Les résultats de l'échantillon 4L-633 à la section 5.3.1 indique l'apparition du mode D_1 en plus de D_1' après une concentration surfacique d'environ 3.5 $\times 10^{13}$ cm^{-2} alors que le mode D_2' ne présente qu'un décalage de plus de 1 cm^{-1}. Les résultats de l'échantillon 3L-532 à la section 5.3.2 ne permettent pas d'identifier les modes D avec la notation D_1', D_1 et D_2' puisqu'ils ne correspondent pas aux fréquences de la figure 4.1. Il avait alors été suggéré que le $D(A_g^1)$ était une combinaison des modes D_1' et D_1 qui se chevauchent et que le décalage vers A_g^1 était un changement de contribution de D_1' à D_1.

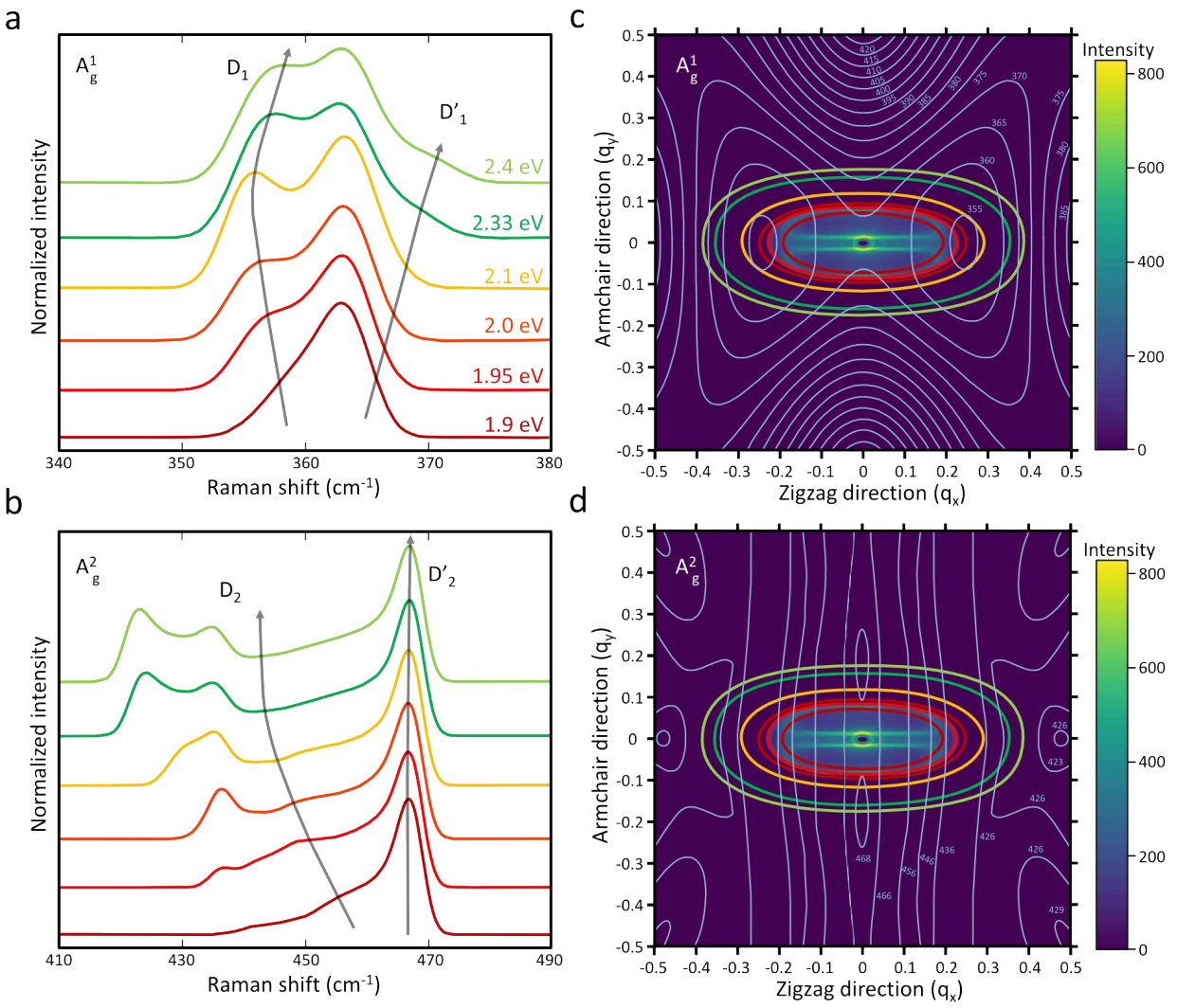


Figure 5.15 Simulation du spectre Raman des phonon-défauts d'une mono-couche de phosphore noir pour des énergies d'excitation entre 1.9 et 2.4 eV dans la région de A_g^1 (a) et A_g^2 (b), respectivement. Simulation des histogrammes de quantité de mouvement des phonons impliqués dans la processus phonon-défaut à $\lambda_L = 633$ nm dans la région de A_g^1 (c) et A_g^2 (d), respectivement. Les ellipses allant du vert au rouge représente les énergies d'excitation à titre indicatif. Tirée de [27]. Reproduction avec autorisation. Copyright © 2018, American Chemical Society.

Dépendance des modes phonon-défauts près de A_g^1

En observant de plus près $D(A_g^1)$ pour l'échantillon 3L-532 et D_1' pour 4L-633, on remarque que ceux-ci présentent des comportements très similaires tel qu'illustré à la figure 5.16. Les deux modes D ramollissent d'environ 1 cm^{-1} après une concentration surfacique d'environ 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2}.

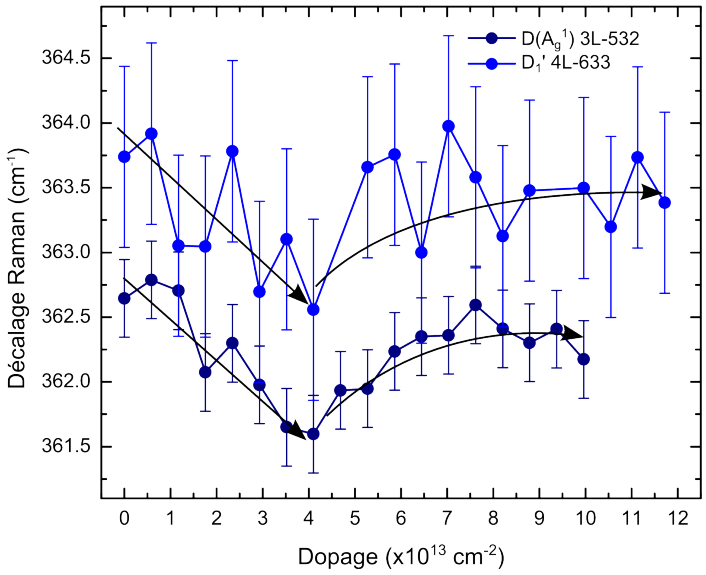


Figure 5.16 Évolution de la fréquence des modes D_1' de l'échantillon 4L-633 (courbe bleue) et $D(A_g^1)$ de l'échantillon 3L-532 (courbe bleue marine) en fonction du dopage. Les deux modes présentent des tendances similaires identifiées par les flèches noires.

Le mode D_1 apparaît aussi après des concentrations surfaciques d'environ 4 $\times 10^{13}$ cm^{-2} pour l'échantillon 4L-633. Il n'a pas été observé pour l'échantillon 3L-532, car l'énergie d'excitation est trop grande et n'exalte pas les modes phonon-défauts. De plus, le mode D_1 a été observé seulement lorsque D_1' est faible. La fréquence de ce mode décroît de 360 à 358 cm^{-1} pour des concentrations surfaciques allant de 4 à 12 $\times 10^{13}$ cm^{-2}.

Ainsi, les données suggèrent que la fréquence des modes D_1' et D_1 est sensible au dopage avec des décalages distincts. En outre, les résultats ne suggèrent pas de comportements distincts à la fermeture du gap.

Dépendance des modes phonon-défauts près de A_g^2

Les modes phonon-défauts dans la région de A_g^2 sont différents pour les deux échantillons. Le mode D_2' a été identifié pour l'échantillon 4L-633 et il présente un décalage de plus de 1 cm^{-1} du dopage initial à plus de 1 $\times 10^{14}$ cm^{-2}. D_2' est le seul mode observé qui présente une tendance strictement décroissante et suggère un comportement similaire au mode $2D$ du graphène.

Il n'a pas été possible d'attribuer les phonon-défauts $D(A_g^2)$ de l'échantillon 3L-532 au mode D_2' puisque ce dernier est exalté pour de faibles énergies d'excitation. De plus, le mode D_2' n'a jamais été observé avec une énergie d'excitation plus grande que 1.96 eV (633 nm). Néanmoins, $D(A_g^2)$ présente un comportement similaire à $D(A_g^1)$ en fréquence, avec une diminution d'environ 1 cm^{-1} de la mesure initiale à une concentration surfacique de plus de 3 $\times 10^{13}$ cm^{-2} pour ensuite remonter à un taux plus faible.

Sommaire

Nous avons remarqué l'apparition du mode D_1 et des comportements similaires pour le mode D_1' de l'échantillon 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm et $D(A_g^1)$ de l'échantillon tri-couche excité à $\lambda_L = 532$ nm en fonction du dopage. Ainsi, les résultats des échantillons 3L-532 et 4L-633 suggèrent que le dopage influence plus la fréquence des modes phonon-défauts près de A_g^1 que de A_g^2. De plus, nous pouvons affirmer que la longueur d'onde de 633 nm exalte les modes phonon-défauts et permet d'isoler D_1', D_1 et D_2' tel que rapporté au chapitre 4. Le mode D_2' pour l'échantillon 4L-633 présente un comportement strictement décroissant suggérant un marqueur du dopage de type n. Il serait alors intéressant d'ajouter des trous à un échantillon de PN et d'observer si la fréquence du mode D_2' devient croissante.

5.5 Sommaire

Le spectre Raman de couches minces de phosphore en fonction du dopage au potassium se démarque surtout par la variation du ratio des intensités D/A_g. Il est alors possible de formuler une relation de Tuinstra-Koenig modifiée, où l'intensité relative des modes D dépend de l'énergie d'excitation relative aux énergies de gap du matériau. Des variations du ratio pour une valeur faible à une valeur élevée est signe d'un changement des conditions de résonance à une transition électronique d'ordre supérieur. Les fréquences des modes D présentent des comportements similaires, mais sur des échelles de moins de 2 cm^{-1}. En outre, l'énergie du mode D_2' est strictement décroissante et serait signe du dopage de type n.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

L'objectif de cette recherche était d'identifier des changements du spectre Raman de couches minces de phosphore noir lorsque dopées au potassium. L'oxydation d'une tri-couche a révélé la présence de modes phonon-défauts, soit des phonons ayant une quantité de mouvement non-nulle activés par la présence de défauts. Ces modes portent la notation D empruntée du graphène et il est possible de déterminer la densité de défaut à partir du ratio d'intensité des modes défauts relatif aux modes fondamentaux selon la relation de Tuinstra-Koenig.

Cette recherche a permis de tracer la dépendance de l'énergie des modes phonon-défauts en fonction de l'épaisseur d'une couche mince et de l'énergie d'excitation. Des expériences à trois excitations différentes ont rapportés que les modes D sont généralement exaltés pour des longueurs d'onde d'excitation élevées.

Puisque les fréquences des modes de premier ordre varient peu avec le dopage, les modes phonon-défauts ont été étudiés en détails. L'avantage principal d'étudier ces modes est que leurs intensités dépendent de l'énergie d'excitation, car la transition phonon-défaut devient considérable seulement dans des conditions de double-résonance.

Nous avons démontré que les modes phonon-défauts varient avec la modulation du gap, avec un comportement caractéristique lorsque la résonance de l'énergie d'excitation change de bandes. Il serait alors possible d'adapter la relation de Tuinstra-Koenig au dopage, où l'intensité relative des modes D dépend de l'énergie d'excitation et l'énergie des gaps.

La fréquence des modes phonon-défauts semble affectée par la fermeture du gap, mais nous n'avons pas assez d'informations pour identifier des marqueurs fiables de ce comportement.

6.2 Limitations de la solution proposée

Une dépendance a été établie entre le ratio D/A_g et le temps d'exposition aux conditions d'oxydation pour l'échantillon tri-couche (3Ld). Cependant, l'échantillon présentait déjà des signes d'oxydation avancée et n'a pas permis de tracer la relation de Tuinstra-Koenig en partant de conditions pristines à une oxydation totale.

L'étude de dopage a été réalisée seulement sur deux échantillons avec des épaisseurs et des énergies d'excitation différentes. Il reste à confirmer si le même comportement est observé pour des échantillons plus épais et pour d'autres longueurs d'onde d'excitation. De plus, il

n'y avait pas de référence pour la position des modes A_g^1 et A_g^2 pour l'échantillon 4-couches excité à $\lambda_L = 633$ nm (4L-633).

Pour confirmer l'effet du dopage sur le spectre Raman de second ordre, il faudrait réaliser des simulations. Bien que les modes phonon-défauts ont été modélisés pour une mono-couche à plusieurs énergies d'excitation [27], la simulation de couches minces est très complexe donc il sera difficile de le prouver. La majorité des modélisations se basent sur la mono-couche ou le massif à cause de leur simplicité, car il y a moins de bandes à tenir compte.

6.3 Améliorations futures

Il serait pertinent de déterminer les coefficients du modèle de Tuinstra-Koenig pour le phosphore noir. Pour s'y faire, il faudrait déterminer la densité de défauts avec des techniques telles que le microscope par effet tunnel (STM) et prendre le spectre Raman à plusieurs longueurs d'onde d'excitation. La détermination de ces coefficients permettra de mieux contrôler la quantité de défauts et d'optimiser le signal des modes D pour les expériences de dopage.

Il serait aussi intéressant d'oxyder complètement les échantillons après avoir réalisé les expériences de dopage. Le spectre Raman d'un échantillon complètement dégradé ne devrait contenir que les modes fondamentaux et permettrait de soustraire leurs contributions aux données en dopage.

Une autre avenue intéressante est la spectroscopie Raman à basses fréquences des modes intercouches, présents à moins de 100 cm^{-1}. Ces modes dépendent beaucoup plus des contraintes. Puisque le dopage au potassium crée un champ électrique hors-plan , les modes de respiration pourraient grandement varier et seraient de meilleurs indicateurs de la fermeture du gap. L'ajout de filtres passe-bandes performants a permis d'obtenir du signal jusqu'à moins de 10 cm^{-1}. Cependant, pour observer ces modes il faut augmenter de beaucoup la qualité du signal. L'utilisation d'un objectif 100X au lieu de 50X permettrait de collecter plus de signal. L'utilisation d'un 100X à longue focale est nécessaire pour réaliser une expérience de dopage à basses fréquences à cause de la vitre de la cellule de dopage.

À la lumière des résultats présentés dans ce mémoire, les modes phonon-défauts sont prometteurs dans l'étude et la caractérisation de couches minces de phosphore noir. La spectroscopie Raman restera un outil non-destructeur et rapide pour assister la recherche et le développement de technologie basée sur les semi-conducteurs 2D.

RÉFÉRENCES

[1] Novoselov, KS and Jiang, D and Schedin, F and Booth, TJ and Khotkevich, VV and Morozov, SV and Geim, AK (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *102*(30), 10451–10453.

[2] Mak, Kin Fai and Lee, Changgu and Hone, James and Shan, Jie and Heinz, Tony F (2010). Atomically thin mos 2 : a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, *105*(13), 136805.

[3] Bridgman, PW (1914). Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, *36*(7), 1344–1363.

[4] Hultgren, Ralph and Gingrich, NS and Warren, BE (1935). The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, *3*(6), 351–355.

[5] Takao, Yukihiro and Asahina, Hideo and Morita, Akira (1981). Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, *50*(10), 3362–3369.

[6] Asahina, Hideo and Morita, Akira (1984). Band structure and optical properties of black phosphorus. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, *17*(11), 1839.

[7] Ikezawa, Mikihiko and Kondo, Yasuhiro and Shirotani, Ichimin (1983). Infrared optical absorption due to one and two phonon processes in black phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, *52*(5), 1518–1520.

[8] Sugai, S and Shirotani, I (1985). Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Communications*, *53*(9), 753–755.

[9] Castellanos-Gomez, Andres and Vicarelli, Leonardo and Prada, Elsa and Island, Joshua O and Narasimha-Acharya, KL and Blanter, Sofya I and Groenendijk, Dirk J and Buscema, Michele and Steele, Gary A and Alvarez, JV and others (2014). Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Materials*, *1*(2), 025001.

[10] Li, Likai and Yu, Yijun and Ye, Guo Jun and Ge, Qingqin and Ou, Xuedong and Wu, Hua and Feng, Donglai and Chen, Xian Hui and Zhang, Yuanbo (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, *9*(5), 372.

[11] Liu, Han and Neal, Adam T and Zhu, Zhen and Luo, Zhe and Xu, Xianfan and Tománek, David and Ye, Peide D (2014). Phosphorene : an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, *8*(4), 4033–4041.

[12] Xia, Fengnian and Wang, Han and Jia, Yichen (2014). Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature Communications*, *5*, 4458.

[13] Ferrari, Andrea C and Basko, Denis M (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, *8*(4), 235.

[14] Li, Hong and Zhang, Qing and Yap, Chin Chong Ray and Tay, Beng Kang and Edwin, Teo Hang Tong and Olivier, Aurelien and Baillargeat, Dominique (2012). From bulk to monolayer mos2 : evolution of raman scattering. *Advanced Functional Materials*, *22*(7), 1385–1390.

[15] Weeks, Mary Elvira (1932). The discovery of the elements. ii. elements known to the alchemists. *Journal of Chemical Education*, *9*(1), 11.

[16] Brown, Allan and Rundqvist, Stig (1965). Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica*, *19*(4), 684–685.

[17] Zhang, Jia Lin and Zhao, Songtao and Han, Cheng and Wang, Zhunzhun and Zhong, Shu and Sun, Shuo and Guo, Rui and Zhou, Xiong and Gu, Cheng Ding and Yuan, Kai Di and others (2016). Epitaxial growth of single layer blue phosphorus : a new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano letters*, *16*(8), 4903–4908.

[18] Pauling, Linus and Simonetta, Massimo (1952). Bond orbitals and bond energy in elementary phosphorus. *The Journal of Chemical Physics*, *20*(1), 29–34.

[19] Cai, Yongqing and Zhang, Gang and Zhang, Yong-Wei (2014). Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene. *Scientific Reports*, *4*, 6677.

[20] Li, Likai and Kim, Jonghwan and Jin, Chenhao and Ye, Guo Jun and Qiu, Diana Y and Felipe, H and Shi, Zhiwen and Chen, Long and Zhang, Zuocheng and Yang, Fangyuan and others (2017). Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nature Nanotechnology*, *12*(1), 21.

[21] Qiao, Jingsi and Kong, Xianghua and Hu, Zhi-Xin and Yang, Feng and Ji, Wei (2014). High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature Communications*, *5*, 4475.

[22] Das, Saptarshi and Chen, Hong-Yan and Penumatcha, Ashish Verma and Appenzeller, Joerg (2012). High performance multilayer mos2 transistors with scandium contacts. *Nano letters*, *13*(1), 100–105.

[23] Keyes, Robert W (1953). The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review*, *92*(3), 580.

[24] Kim, Jimin and Baik, Seung Su and Ryu, Sae Hee and Sohn, Yeongsup and Park, Soohyung and Park, Byeong-Gyu and Denlinger, Jonathan and Yi, Yeonjin and Choi, Hyoung Joon and Kim, Keun Su (2015). Observation of tunable band gap and anisotropic dirac semimetal state in black phosphorus. *Science*, *349*(6249), 723–726.

[25] Dolui, Kapildeb and Quek, Su Ying (2015). Quantum-confinement and structural anisotropy result in electrically-tunable dirac cone in few-layer black phosphorous. *Scientific Reports*, *5*, 11699.

[26] Deng, Bingchen and Tran, Vy and Xie, Yujun and Jiang, Hao and Li, Cheng and Guo, Qiushi and Wang, Xiaomu and Tian, He and Koester, Steven J and Wang, Han and others (2017). Efficient electrical control of thin-film black phosphorus bandgap. *Nature Communications*, *8*, 14474.

[27] Favron, Alexandre and Goudreault, Félix Antoine and Gosselin, Vincent and Groulx, Julien and Côté, Michel and Leonelli, Richard and Germain, Jean-Francis and Phaneuf-L'Heureux, Anne-Laurence and Francoeur, Sébastien and Martel, Richard (2018). Second-order raman scattering in exfoliated black phosphorus. *Nano letters*.

[28] Brent, Jack R and Savjani, Nicky and Lewis, Edward A and Haigh, Sarah J and Lewis, David J and O'Brien, Paul (2014). Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chemical Communications*, *50*(87), 13338–13341.

[29] Favron, Alexandre and Gaufrès, Etienne and Fossard, Frédéric and Phaneuf-L'Heureux, Anne-Laurence and Tang, Nathalie YW and Lévesque, Pierre L and Loiseau, Annick and Leonelli, Richard and Francoeur, Sébastien and Martel, Richard (2015). Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature Materials*, *14*(8), 826.

[30] Abellan, Gonzalo and Wild, Stefan and Lloret, Vicent and Scheuschner, Nils and Gillen, Roland and Mundloch, Udo and Maultzsch, Janina and Varela, Maria and Hauke, Frank and Hirsch, Andreas (2017). Fundamental insights into the degradation and stabilization of thin layer black phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(30), 10432–10440.

[31] Yoshihara, A and Fujimura, T and Oka, Y and Fujisaki, H and Shirotani, I (1986). Surface brillouin scattering in black phosphorus. *Physical Review B*, *34*(10), 7467.

[32] Raman, Chandrasekhara Venkata and Krishnan, Kariamanikkam Srinivasa (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, *121*(3048), 501.

[33] Bernath, Peter F (2015). *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.

[34] Cardona, Manuel and Peter, Y Yu (2005). *Fundamentals of Semiconductors*. Springer.

[35] Jacobs University (1995). Character table for point group d2h.

[36] Ribeiro, Henrique B and Pimenta, Marcos A and De Matos, Christiano JS and Moreira, Roberto Luiz and Rodin, Aleksandr S and Zapata, Juan D and De Souza, Eunézio AT and Castro Neto, Antonio H (2015). Unusual angular dependence of the raman response in black phosphorus. *ACS Nano*, *9*(4), 4270–4276.

[37] Phaneuf-L'Heureux, Anne-Laurence and Favron, Alexandre and Germain, Jean-Francis and Lavoie, Patrick and Desjardins, Patrick and Leonelli, Richard and Martel, Richard and Francoeur, Sebastien (2016). Polarization-resolved raman study of bulk-like and davydov-induced vibrational modes of exfoliated black phosphorus. *Nano Letters*, *16*(12), 7761–7767.

[38] Gupta, Satyendra Nath and Singh, Anjali and Pal, Koushik and Chakraborti, Biswanath and Muthu, DVS and Waghmare, UV and Sood, AK (2017). Raman anomalies as signatures of pressure induced electronic topological and structural transitions in black phosphorus : Experiments and theory. *Physical Review B*, *96*(9), 094104.

[39] Vanderborgh, CA and Schiferl, D (1989). Raman studies of black phosphorus from 0.25 to 7.7 gpa at 15 k. *Physical Review B*, *40*(14), 9595.

[40] Akahama, Y and Kobayashi, M and Kawamura, H (1997). Raman study of black phosphorus up to 13 gpa. *Solid State Communications*, *104*(6), 311–315.

[41] Fei, Ruixiang and Yang, Li (2014). Lattice vibrational modes and raman scattering spectra of strained phosphorene. *Applied Physics Letters*, *105*(8), 083120.

[42] Zabel, Hartmut (2001). Phonons in layered compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, *13*(34), 7679.

[43] Ling, Xi and Liang, Liangbo and Huang, Shengxi and Puretzky, Alexander A and Geohegan, David B and Sumpter, Bobby G and Kong, Jing and Meunier, Vincent and Dresselhaus, Mildred S (2015). Low-frequency interlayer breathing modes in few-layer black phosphorus. *Nano letters*, *15*(6), 4080–4088.

[44] Luo, Xin and Lu, Xin and Koon, Gavin Kok Wai and Castro Neto, Antonio H and Ozyilmaz, Barbaros and Xiong, Qihua and Quek, Su Ying (2015). Large frequency change with thickness in interlayer breathing mode - significant interlayer interactions in few layer black phosphorus. *Nano letters*, *15*(6), 3931–3938.

[45] Dong, Shan and Zhang, Anmin and Liu, Kai and Ji, Jianting and Ye, YG and Luo, XG and Chen, XH and Ma, Xiaoli and Jie, Yinghao and Chen, Changfeng and others (2016). Ultralow-frequency collective compression mode and strong interlayer coupling in multilayer black phosphorus. *Physical Review Letters*, *116*(8), 087401.

[46] Cai, Yongqing and Ke, Qingqing and Zhang, Gang and Feng, Yuan Ping and Shenoy, Vivek B and Zhang, Yong-Wei (2015). Giant phononic anisotropy and unusual anharmonicity of phosphorene : Interlayer coupling and strain engineering. *Advanced Functional Materials*, *25*(15), 2230–2236.

[47] Tuinstra, F and Koenig, J Lo (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, *53*(3), 1126–1130.

[48] Cançado, L Gustavo and Jorio, A and Ferreira, EH Martins and Stavale, F and Achete, CA and Capaz, RB and Moutinho, MVO and Lombardo, A and Kulmala, TS and Ferrari, AC (2011). Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*, *11*(8), 3190–3196.

[49] Lucchese, Márcia Maria and Stavale, F and Ferreira, EH Martins and Vilani, C and Moutinho, MVO and Capaz, Rodrigo B and Achete, CA and Jorio, A (2010). Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, *48*(5), 1592–1597.

[50] Venezuela, Pedro and Lazzeri, Michele and Mauri, Francesco (2011). Theory of double-resonant raman spectra in graphene : Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, *84*(3), 035433.

[51] Meitl, Matthew A and Zhu, Zheng-Tao and Kumar, Vipan and Lee, Keon Jae and Feng, Xue and Huang, Yonggang Y and Adesida, Ilesanmi and Nuzzo, Ralph G and Rogers, John A (2006). Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nature Materials*, *5*(1), 33.

[52] Anderson, A and Loh, YT (1969). Low temperature raman spectrum of rhombic sulfur. *Canadian Journal of Chemistry*, *47*(6), 879–884.

[53] Ferrari, Andrea C and Meyer, JC and Scardaci, V and Casiraghi, C and Lazzeri, Michele and Mauri, Francesco and Piscanec, S and Jiang, Da and Novoselov, KS and Roth, S and others (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, *97*(18), 187401.

[54] Das, Anindya and Pisana, S and Chakraborty, B and Piscanec, S and Saha, SK and Waghmare, UV and Novoselov, KS and Krishnamurthy, HR and Geim, AK and Ferrari, AC and others (2008). Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, *3*(4), 210.

[55] Streetman, Ben G and Banerjee, Sanjay (2006). *Solid State Electronic Devices*. Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.

ANNEXE A CALCUL DES DENSITÉS INTRINSÈQUES DE COUCHES MINCES DE PHOSPHORE NOIR

Un semi-conducteur intrinsèque à l'équilibre thermique a sa densité de porteurs de charge négative n égale à sa densité de porteurs de charge positive p. La densité intrinsèque n_i est alors définie comme étant $n_i = p = n$ et on peut la calculer à partir de la formule (A.1) tirée de Streetman et Banerjee [55] :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \tag{A.1}$$

où N_C et N_V sont des facteurs de concentrations, E_g la valeur de la bande interdite, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Les facteurs de concentrations sont dérivés pour les matériaux 2D selon l'Annexe IV de Streetman et Banerjee [55] pour arriver à l'équation (A.2) :

$$N_C = \frac{m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \qquad N_V = \frac{m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2} \tag{A.2}$$

où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des électrons et des trous, respectivement.

Les masses effectives sont très anisotropes pour le phosphore noir selon les directions *armchair* et *zigzag*. Les masses effectives moyennes pour les électrons et les trous sont déterminées en prenant la moyenne géométrique $m_i^* = \sqrt{m_{i_x}^* m_{i_y}^*}$ où les indices x et y représentent les directions *armchair* et *zigzag*, respectivement.

Le Tableau A.1 présente les densités intrinsèques calculées pour une tri-couche et une 4-couches de phosphore noir ainsi que les paramètres utilisés. Les valeurs des masses effectives sont tirées des travaux de Qiao *et al.* [21] et les valeurs des bandes interdites ont été estimées à partir des travaux de Li *et al.* [20] et Cai *et al.* [19].

Tableau A.1 Valeurs des densités intrinsèques pour une tri-couche et 4-couches de phosphore noir ainsi que les paramètres utilisés pour le calcul.

Épaisseur	3L	4L
Gap (eV)	0.8	0.6
$m^*_{e_x}$	0.16	0.16
$m^*_{e_y}$	1.15	1.16
$m^*_{h_x}$	0.50	0.14
$m^*_{h_y}$	1.12	0.97
n_i (cm^{-2})	8.64×10^5	3.93×10^7