

Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux bidimensionnels

Xavier Marie (xavier.marie@insa-toulouse.fr), **Bernhard Urbaszek** et **Thierry Amand**
 Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215 CNRS/UPS/INSA Toulouse),
 Institut National des Sciences Appliquées, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4

Les progrès spectaculaires sur le contrôle des propriétés électroniques du graphène (monocouche d'atomes de carbone) ont stimulé la recherche de nouveaux matériaux bidimensionnels.

Les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition tels que le disulfure de molybdène, MoS_2 (et ses cousins MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 ...), sont apparues très récemment comme des nanostructures très prometteuses pour des applications variées à la fois dans les domaines de l'optique, de l'électronique et, à plus long terme, de la spintronique.

Les dichalcogénures de métaux de transition

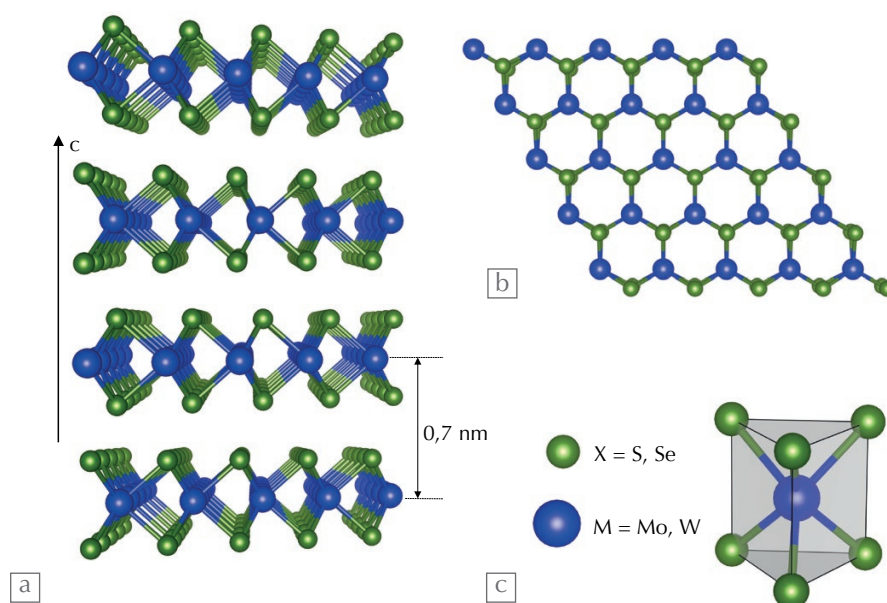
Des matériaux lamellaires

Le disulfure de molybdène MoS_2 est un matériau fort connu depuis de nombreuses années ; il est utilisé dans un grand nombre d'applications de la vie de tous les jours. Il s'agit d'un solide lamellaire, constitué d'un empilement de monocouches liées entre elles par des liaisons faibles de Van der Waals [1] (fig. 1a).

Ceci lui confère des propriétés de faible friction mécanique, exploitées dans des applications de lubrifiant de synthèse (huile de moteur) ou de fart de ski. Ce composé est également largement utilisé

dans l'industrie pétrolière en tant que catalyseur. Le regain d'intérêt récent pour les dichalcogénures de métaux de transition a notamment été suscité par la réalisation de composants électroniques ultimes de type transistor ou phototransistor, exploitant les propriétés de ces matériaux. Comme dans tout semi-conducteur, les propriétés de transport électrique peuvent être modulées par l'application d'un champ électrique, permettant de faire passer ou non le courant. On a ainsi démontré des fonctionnements à haute fréquence (GHz), avec d'excellents rapports de modulation *on/off*, dans des transistors à effet de champ où la grille est constituée d'une simple monocouche de MoS_2 .

»»»

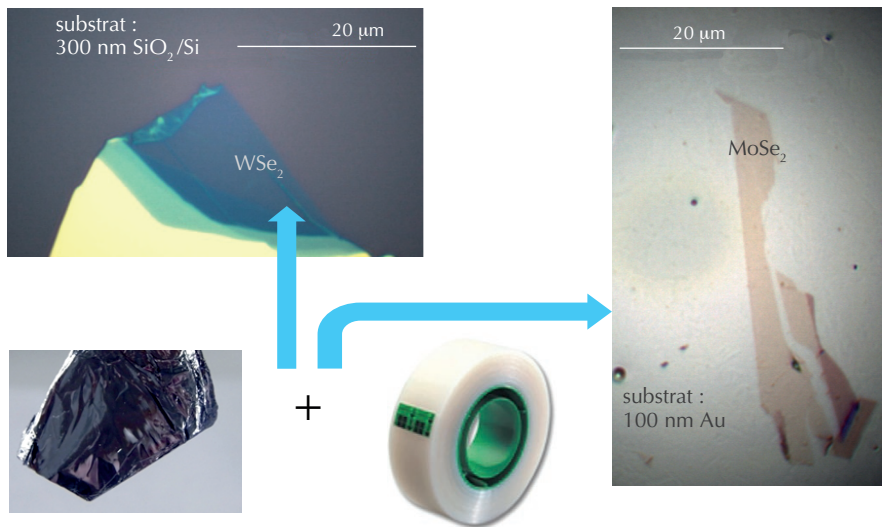


1. Arrangement cristallin des composés MX_2 ($M = \text{W}, \text{Mo}$; $X = \text{S}, \text{Se}$). Ils sont constitués d'un empilement de monocouches, couplées par des liaisons faibles de Van der Waals.

(a) Vue transverse (la flèche verticale représente l'axe cristallographique c).

(b) Vue du dessus d'une monocouche.

(c) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium autour d'un atome de métal dans MX_2 .



2. Extraction d'une monocouche par exfoliation mécanique (technique du ruban adhésif) et transfert sur un substrat. Images de microscopie optique d'une monocouche de WSe_2 sur un substrat de SiO_2/Si (en haut à gauche) et d'une monocouche de MoSe_2 sur un substrat d'or (à droite).

>>>

Fabrication et structure de feuillets monocouche

Pour isoler une monocouche de MoS_2 , on exploite les techniques mises au point pour le graphène. Dès 2005, André Geim et Konstantin Novoselov (prix Nobel de physique 2010) ont montré qu'on pouvait détacher une monocouche de graphène ou de MoS_2 d'un échantillon massif avec un ruban adhésif (technique d'exfoliation mécanique), et la déposer sur un substrat de silicium pour l'étudier [2] (fig. 2). Cette recette, qui a déclenché la formidable saga du graphène [3], est aujourd'hui la technique la plus utilisée pour fabriquer des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition. Comme pour le graphène, cette technique d'exfoliation mécanique a cependant de fortes limitations en terme de taille de feuillets, souvent restreints à quelques dizaines de microns au carré. De gros efforts de recherche sont en cours pour fabriquer des feuillets de plus grande taille, en utilisant les techniques de dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou par épitaxie par jets moléculaires, couramment utilisées pour la fabrication de nanostructures semi-conductrices pour l'optoélectronique.

Les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition et le graphène ont certes des points communs : issues de matériaux lamellaires, on utilise la même technique d'exfoliation mécanique pour les

préparer. Mais leurs propriétés électroniques et optiques sont très différentes et peuvent se révéler complémentaires pour certaines applications. Nous présenterons ici les caractéristiques des monocouches semi-conductrices du type MX_2 qui sont actuellement les plus étudiées, *i.e.* celles où M est du molybdène (Mo) ou du tungstène (W) et X du soufre (S) ou du sélénium (Se) ; mais la famille est beaucoup plus large, avec notamment des monocouches métalliques aux propriétés supraconductrices, telles que NbS_2 . Ces matériaux MX_2 sont tous des composés lamellaires, dont la structure rappelle celle du graphène. Ils sont constitués de feuillets bidimensionnels, empilés selon l'axe cristallographique c (fig. 1). Chaque feuillet est composé d'un plan de cations métalliques M inséré entre deux plans d'anions X. Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de nature covalente. Les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles, de type Van der Waals.

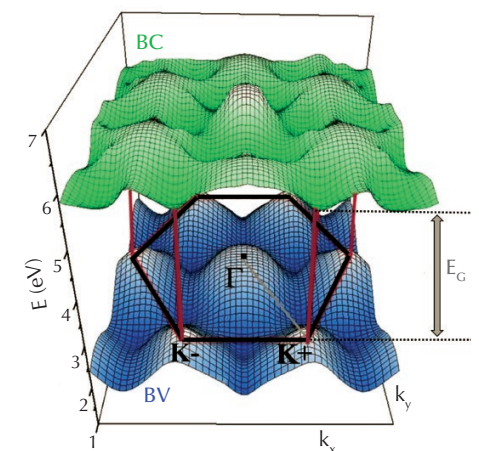
Comme le graphène, les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition ont un réseau atomique hexagonal en forme de nid d'abeille (fig. 1) ; mais elles sont formées de trois plans atomiques au lieu d'un : les atomes du métal de transition (Mo ou W) forment un plan pris en sandwich entre deux plans de chalcogènes (S ou Se, par exemple). Chaque atome de métal de transition est relié à six atomes de

chalcogène. Ces anions sont en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal. On constate aisément sur la figure 1 qu'une monocouche de MoS_2 ne possède pas de centre de symétrie d'inversion ; nous verrons que c'est une différence importante avec le graphène.

Symétrie et structure de bande

Même si de nombreuses questions restent actuellement ouvertes, des calculs basés sur des méthodes *ab initio* ont permis de déterminer les principales caractéristiques des états électroniques dans ces monocouches. Dans une représentation énergie *versus* impulsion (dans l'espace réciproque), ces états sont répartis sur des surfaces délimitant des bandes d'énergies permises et présentant un paysage constitué de dômes et de vallées. Comme dans le graphène, les minima d'énergie des états d'électrons dans la bande de conduction et les maxima dans la bande de valence sont ainsi localisés dans les vallées et les dômes repérés par les points K situés au bord de la zone de Brillouin hexagonale (fig. 3). Il y a trois vallées K^+ qui sont équivalentes, et trois vallées K^- qui diffèrent des premières par l'agencement des niveaux de *spin* (encadré 1 et fig. E1a). Par comparaison, les états électroniques équivalents dans des structures semi-conductrices bidimensionnelles bien connues, comme les puits quantiques d'arséniure de gallium (GaAs), sont dans les vallées du centre de zone, qu'on appelle le point Gamma (Γ sur la figure 3).

>>>



3. Énergie des électrons de bandes de conduction (BC) et de valence (BV) en fonction de leur vecteur d'onde $\mathbf{k}(k_x, k_y)$, dans une monocouche de MoS_2 .

Couplage *spin*-vallée et polarisation de vallée

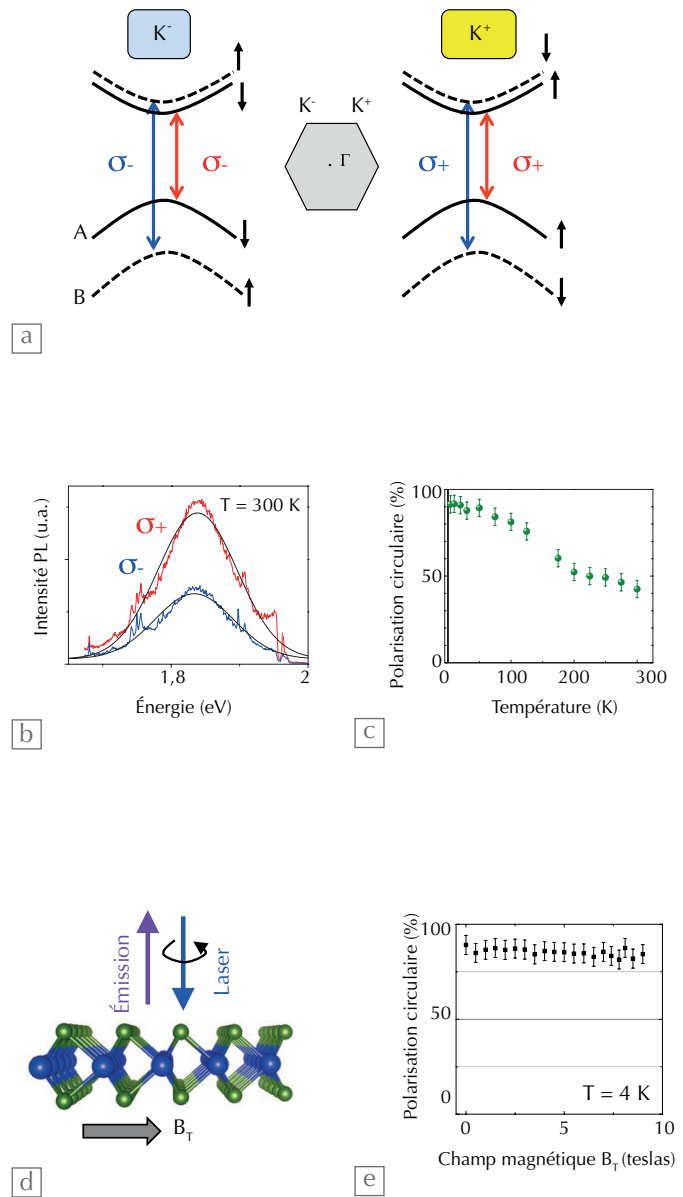
encadré 1

Depuis les travaux pionniers de Georges Lampel à l'École polytechnique à la fin des années 1960, on sait que l'absorption d'une lumière polarisée circulairement par un semi-conducteur peut conduire à la création d'une population d'électrons polarisés en *spin* (i.e. présentant un déséquilibre entre les nombres d'électrons de *spin* "up" et "down"). Ces techniques, dites d'*orientation de spin par pompage optique*, ont été largement utilisées depuis une vingtaine d'années pour élucider les propriétés de *spin* des électrons dans différentes nanostructures semi-conductrices telles que puits, fils ou boîtes quantiques, avec l'espoir d'exploiter ce degré de liberté de *spin* pour stocker et/ou traiter de l'information classique ou quantique. Ce champ d'investigation est appelé « spintronique ».

Dans les semi-conducteurs bidimensionnels à base de dichalcogénures de métaux de transition, l'absorption de lumière polarisée circulairement peut non seulement générer une polarisation de *spin*, mais également une polarisation dite de *vallée*. En effet, du fait de la symétrie hexagonale et de l'absence de symétrie d'inversion, le degré de liberté de *spin* des électrons est couplé à celui de vallée dans l'espace réciproque. Dans les solides cristallins, ces vallées correspondent à des minima d'énergie des électrons associés à des symétries particulières des états quantiques (fig. 3). La figure E1a compare les états de deux vallées K adjacentes situées sur les bords de la zone de Brillouin hexagonale d'une monocouche de MoS₂. Contrairement à la situation des semi-conducteurs classiques où, pour chaque énergie, il existe des états de *spin* "up" et "down", on observe ici que, dans une vallée donnée, un électron peut n'avoir qu'un état de *spin* ; pour trouver l'état de *spin* opposé à la même énergie, l'électron doit avoir un vecteur d'onde très différent, correspondant à la vallée adjacente. Les deux vallées sont donc non équivalentes (on les note K⁺ ou K⁻) et on peut associer à chacune d'elle un indice +1 ou -1, dit *indice de vallée*.

Ces propriétés de symétrie conduisent à des règles de sélection optique tout à fait inédites régissant l'interaction de la lumière polarisée avec la monocouche de MoS₂. L'absorption d'une lumière polarisée circulairement droite génère des électrons uniquement dans la vallée K⁺ (et réciproquement, une lumière polarisée circulairement gauche uniquement dans la vallée K⁻). On peut donc créer à la fois une polarisation de *spin* (déséquilibre des populations d'électrons de *spin* "up" et "down"), mais aussi une polarisation de vallée (déséquilibre des populations d'électrons dans les vallées K⁺ et K⁻).

La mise en évidence expérimentale de cet effet consiste à mesurer le taux de polarisation circulaire de la photoluminescence après une excitation optique polarisée circulairement. Après une excitation polarisée circulairement droite (σ^+) par exemple, des électrons de *spin* "up" sont photogénérés dans la vallée K⁺, et s'ils restent dans la même vallée (et donc conservent leur orientation de *spin*) jusqu'à la recombinaison optique, la luminescence sera également polarisée circulairement droite (fig. E1b). Vu les échelles d'énergie en jeu, cette polarisation de la photoluminescence persiste à température ambiante (fig. E1c). En outre, un champ magnétique externe transverse (appliqué dans le plan des couches, fig. E1d) est bien connu pour détruire la polarisation de *spin* du fait de la précession de Larmor des électrons : c'est ce qu'on appelle l'effet Hanle. Cette précession est ici complètement bloquée, car le champ magnétique ne peut pas coupler les vallées K⁺ et K⁻, compte tenu de la symétrie du cristal. Les expériences réalisées indépendamment par trois équipes en 2012 (University of Columbia, Beijing et Toulouse) ont montré l'absence d'effet d'un champ magnétique externe transverse (fig. E1e).



E1. Polarisation de *spin* et polarisation de vallée.

(a) Détail de la structure de bande des deux vallées non équivalentes K⁺ et K⁻ (les flèches verticales noires représentent le *spin* "up" ou "down" des électrons). Les flèches verticales bleues et rouges représentent les transitions optiques autorisées avec la lumière polarisée circulairement droite (σ^+) ou gauche (σ^-). L'insert montre une représentation schématique de la zone de Brillouin hexagonale bidimensionnelle.

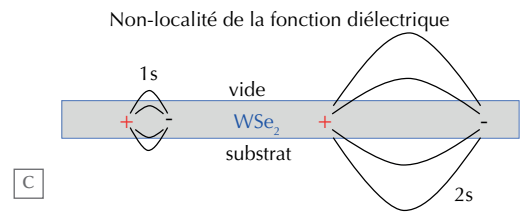
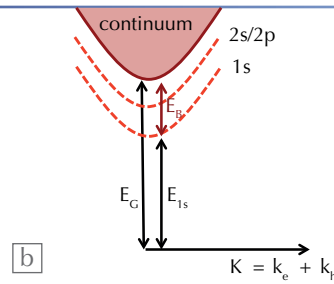
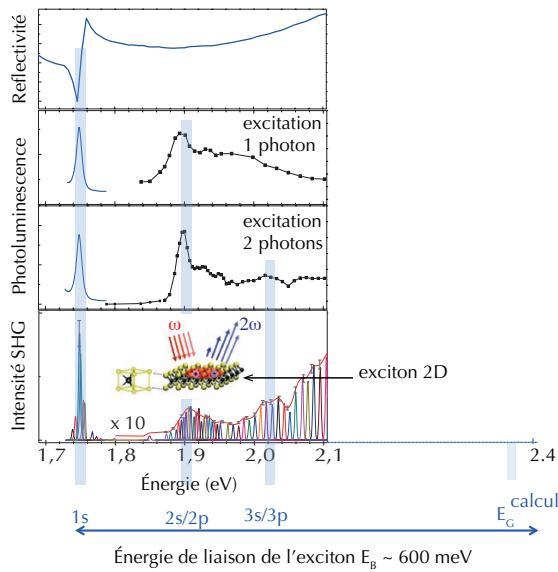
(b) Intensité de photoluminescence copolarisée (σ^+) ou contrapolarisée (σ^-) avec le laser d'excitation, qui est polarisé circulairement σ^+ .

La polarisation circulaire de la photoluminescence présentée sur les courbes des figures (c) et (e) est définie par $P_c = [(\sigma^+) - (\sigma^-)] / [(\sigma^+) + (\sigma^-)]$.

(c) Variation de la polarisation circulaire P_c de la photoluminescence (sondant la polarisation de vallée) en fonction de la température [5].

(d) Configuration expérimentale de l'expérience de magnéto-photoluminescence en champ magnétique externe transverse B_T (effet Hanle).

(e) Polarisation circulaire de la photoluminescence en fonction du champ magnétique.



Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite permet de promouvoir un électron de la bande de valence – initialement pleine d'électrons – vers la bande de conduction. On obtient ainsi un électron dans la bande de conduction et une absence d'électron dans la bande de valence, communément appelée un trou (de charge opposée à celle de l'électron manquant). L'interaction coulombienne attractive entre cet électron de la bande de conduction et ce trou de la bande de valence conduit à un état lié appelé « exciton » (de manière imagée, l'électron de charge négative tourne autour du trou de charge positive).

Dans les nanostructures semi-conductrices, le confinement va exalter les effets excitoniques car il réduit la distance moyenne électron-trou. Lorsque la paire électron-trou est confinée dans une seule couche de dichalcogénure de métal de transition – système bidimensionnel idéal – on s'attend donc à une énergie de liaison excitonique très importante. La figure E2 montre qu'avec une énergie de bande interdite calculée $E_G = 2,37$ eV et la valeur mesurée $E_{1s} = 1,75$ eV de l'énergie du niveau fondamental 1s de l'exciton, l'énergie de liaison de ce dernier est d'environ 600 meV dans une monocouche de WSe₂, soit plus de 50 fois celle observée dans un puits quantique de GaAs/AlGaAs/GaAs. Ainsi, les propriétés optiques (absorption, luminescence...) dans ces monocouches sont dominées par les effets excitoniques, même à température ambiante, l'énergie de liaison étant alors encore 20 fois supérieure à l'énergie thermique moyenne des électrons (~ 30 meV).

Cette énergie de liaison géante résulte d'une combinaison de facteurs : nous avons mentionné la dimensionnalité, mais il y a aussi la masse effective relativement élevée des électrons dans les vallées K des bandes de conduction et de valence ($m_c \approx m_v \sim 0,4 m_0$, où m_0 est la masse de l'électron dans le vide) et une constante diélectrique effective assez faible ($\epsilon_{\text{eff}} \sim 4$). En effet, pour un exciton bidimensionnel de type Wannier-Mott, l'énergie de liaison de l'état fondamental 1s de l'exciton s'écrit simplement : $E_{B,1} = 2\mu e^4 / (\epsilon_{\text{eff}} \hbar)^2$, où μ est la masse réduite définie par $1/\mu = 1/m_c + 1/m_v$, et e la charge de l'électron. Rappelons que la masse effective représente la courbure des surfaces d'énergie dans une vallée donnée (fig. 3).

Les expériences dans les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition ont montré que les énergies des différents états excités de l'exciton ne suivent pas la série hydrogénoïde en dimension 2 : $E_{B,n} = E_{B,1} / (2n - 1)^2$ ($n \geq 1$, entier). Ceci vient de la particularité de l'effet d'écran entre les charges de la monocouche, du fait du contraste entre la constante diélectrique de la monocouche et celle de son environnement (constante diélectrique très faible de part et d'autre du feuillet, fig. E2c). Ainsi pour l'état fondamental $n = 1$ de l'exciton, caractérisé par un très faible rayon de Bohr (~ 0,5 nm), la constante diélectrique effective ϵ_{eff} est proche de celle du matériau constituant la monocouche. Par contre, pour un état excité ($n = 2$ par exemple) la distance moyenne entre l'électron et le trou est plus grande, les lignes de champ explorent l'environnement de faible indice, ce qui conduit à une réduction de ϵ_{eff} : on parle alors de non-localité de la fonction diélectrique.

E2. États excitoniques dans une monocouche de WSe₂.

- (a) Du haut vers le bas :
- courbe de *réflectivité*, mettant en évidence la résonance à $E_{1s} = 1,75$ eV associée à l'exciton fondamental 1s ;
 - spectre d'*excitation à un photon* de la photoluminescence : mesure de l'intensité de photoluminescence de l'état excitonique 1s en fonction de l'énergie des photons du laser d'excitation ;
 - spectre d'*excitation à deux photons* de la photoluminescence : mesure de l'intensité de photoluminescence de l'état excitonique 1s en fonction du double de l'énergie des photons du laser d'excitation ; les pics à 1,9 eV et 2,02 eV correspondent aux états excitoniques excités $n = 2$ et $n = 3$ respectivement ;
 - spectre de la *signal de doublage de fréquence* du laser (SHG) en fonction du double de l'énergie des photons du laser d'excitation, montrant les résonances associées aux états excitoniques $n = 1, 2$ et 3 (rectangles bleus verticaux). Une monocouche de WSe₂ étant non centro-symétrique, la génération de photons à la fréquence double du laser est possible. L'intensité de ce signal optique non linéaire est exaltée lorsque l'énergie du laser est en résonance avec un état excitonique [6].

(b) Représentation schématique de la courbe de dispersion (énergie en fonction du vecteur d'onde) des paires électron-trou non liées (continuum) et des états excitoniques $n = 1$ (1s) et $n = 2$ (2s/2p).

(c) États excitoniques $n = 1$ et $n = 2$ illustrant la différence d'efficacité de l'écrantage diélectrique entre l'électron et le trou (cet écrantage étant plus faible pour l'état $n = 2$).



Mais, contrairement au graphène qui est un matériau sans bande interdite (les bandes de conduction et de valence se touchent aux points K), les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition sont des semi-conducteurs avec une énergie E_G de bande interdite typiquement de ~ 2 eV [4].

D'autre part, le molybdène et le tungstène étant des atomes lourds (comparés au carbone), ils sont caractérisés par une très forte interaction *spin*-orbite, qui affecte également les monocouches de MX_2 : il s'ensuit que les états de *spin* "up" et "down" dans une vallée donnée ont des énergies qui diffèrent par plus de 100 meV. Toutes ces caractéristiques vont conduire à des propriétés électroniques tout à fait inédites pour un semi-conducteur [5] et, en particulier, à une très forte interaction avec la lumière. Une monocouche de MoS_2 (dont l'épaisseur est inférieure à un nanomètre) absorbe ainsi plus de 10% de la lumière dans le spectre visible. Des composants prototypes sur substrat souple (phototransistor, cellule photovoltaïque, LED) qui exploitent cette très forte interaction avec la lumière ont ainsi déjà été fabriqués et testés.

Les monocouches de MoS_2 : nouvelles propriétés

Des excitons bidimensionnels très robustes

Les transitions optiques (absorption ou émission d'un photon) dans les monocouches de MoS_2 mettent donc en jeu les états électroniques des vallées K. Les mesures de spectroscopie optique (voir encadré 2) ont montré que ces transitions se produisent à des énergies beaucoup plus faibles que l'énergie de bande interdite E_G . Ceci est dû à la très forte interaction coulombienne entre l'électron de la bande de conduction et le trou (absence d'électron) de la bande de valence créés par l'absorption d'un photon. L'énergie de liaison de cet état lié qu'on appelle « exciton » (fig. E2 et encadré 2) [6], vaut ici environ 600 meV, soit typiquement cinquante fois l'énergie de liaison d'un exciton bidimensionnel dans un puits quantique de GaAs ! Rappelons que ces puits quantiques (nanostructures sandwich du type GaAs/AlGaAs/GaAs) sont les structures de référence pour les composants opto-

électroniques actuels. Cette extraordinaire robustesse des excitons dans les monocouches de MX_2 suggère de très belles perspectives pour l'étude du couplage fort lumière-matière, pouvant conduire à la création de condensats de Bose-Einstein à température ambiante [7].

Du couplage *spin*-orbite au couplage *spin*-vallée

Une monocouche de MoS_2 avec son réseau atomique en nid d'abeille est, d'une part, non centro-symétrique et, d'autre part, caractérisée par une forte interaction *spin*-orbite. Ceci va conduire à des propriétés de *spin* des électrons tout à fait inédites (fig. E1 et encadré 1).

D'une part, on s'attend à avoir des électrons de conduction ou de valence beaucoup moins sensibles aux effets de relaxation de *spin* ultrarapide connus pour les structures semi-conductrices bidimensionnelles comme les puits quantiques de GaAs. Par ailleurs, l'absorption d'une lumière polarisée circulairement peut générer une population d'électrons polarisés en *spin* (i.e. avec un déséquilibre entre les nombres d'électrons de *spin* "up" et de *spin* "down"). Enfin et surtout, l'excitation polarisée circulairement permet de contrôler la distribution de ces électrons dans une vallée ou une autre de l'espace réciproque [5]. On parle ainsi de « polarisation de vallée », et c'est ce degré de liberté que l'on cherche actuellement à mieux caractériser pour éventuellement l'exploiter dans des applications de stockage ou de traitement de l'information.

Les hétérostructures de Van der Waals : une ingénierie de la matière à l'échelle de la monocouche atomique

Les premiers résultats sur les nouvelles propriétés électroniques et optiques des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition [8] sont aujourd'hui suffisamment encourageants pour franchir une nouvelle étape de recherche. Les perspectives sont de fabriquer des empilements contrôlés de différentes monocouches constituées de matériaux MX_2 différents, liées entre elles par des interactions de Van der Waals. Ces empilements, ou hétérostructures de Van der Waals, pourront avoir des propriétés optiques ou de transport différentes de leurs constituants élémentaires, et être conçus à la demande en fonction des

propriétés visées. Ainsi, des hétérostructures constituées d'une bicouche MoS_2/WS_2 ont déjà été fabriquées et testées. Elles ont en particulier montré de très bonnes propriétés de séparation des charges : le minimum d'énergie des électrons de conduction est situé dans MoS_2 , et le maximum d'énergie des électrons de valence – autrement dit, le minimum d'énergie des trous – dans WS_2 . Ces caractéristiques de séparation des charges, permettant de limiter les recombinaisons radiatives, sont particulièrement désirables et utiles pour des applications de type photodétecteur, conversion photovoltaïque ou photocatalyse.

On peut aussi imaginer marier des monocouches de matériaux aux propriétés plus éloignées, en réalisant des combinaisons associant des monocouches de graphène, de nitrure de bore et de dichalcogénures de métaux de transition. Ceci est le tout début d'une nouvelle ingénierie des nanomatériaux, basée sur le contrôle de la monocouche atomique. ■

Références

1. R.A. Bromley *et al.*, "The band structure of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials", *J. Phys.C: Solid State Phys.* **5** (1972) 759.
2. K.S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional atomic crystals", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (2005) 1045.
3. J.N. Fuchs *et al.*, « Le graphène – Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon », *Reflète de la physique* **25** (2011) 4-9.
4. K.F. Mak *et al.*, "Atomically thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 136806.
5. G. Sallen *et al.*, "Robust optical emission polarization in MoS_2 monolayers through selective alloy excitation", *Phys. Rev. B* **86** (2012) 081301.
6. G. Wang *et al.*, "Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of WSe_2 monolayers by laser excitation at exciton resonances", *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 097403.
7. J. Bloch et A. Amo, « Fluides quantiques de lumière dans les microcavités à semi-conducteurs », *Reflète de la physique* **49** (2016) 4-9.
8. G. Wang *et al.*, "Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers", *Nature Commun.* **6** (2015) 10110.