



**HAL**  
open science

# Straintronique et transport thermique dans les matériaux 2D

Julien Chaste

► **To cite this version:**

Julien Chaste. Straintronique et transport thermique dans les matériaux 2D. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay, 2023. tel-04321649

**HAL Id: tel-04321649**

**<https://hal.science/tel-04321649v1>**

Submitted on 4 Dec 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**HAL**  
open science

## HDR-CNRS 2023 Julien Chaste- Straintronique et transport thermique dans les matériaux 2D

Julien Chaste

► **To cite this version:**

Julien Chaste. HDR-CNRS 2023 Julien Chaste- Straintronique et transport thermique dans les matériaux 2D. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris saclay, 2023. tel-04321649

**HAL Id: tel-04321649**

**<https://hal.science/tel-04321649>**

Submitted on 4 Dec 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Rapport d'activité scientifique

## Dans le cadre de l'habilitation à diriger des recherches

### Dr. Julien Chaste

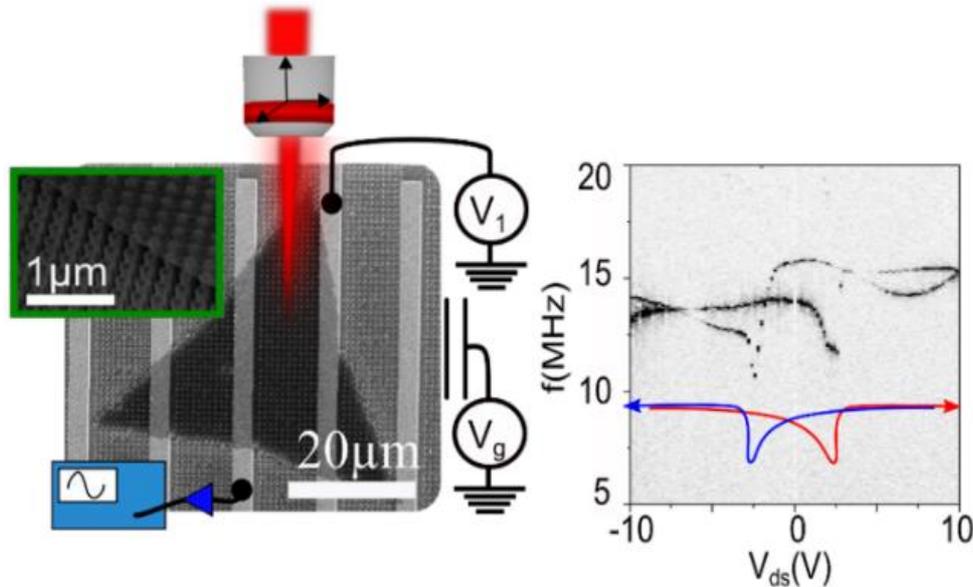


Figure 1 ; Signature forte sur la résonance mécanique d'une transition de phase cristalline d'une monocouche de MoS<sub>2</sub>

## Titre : Straintronique et transport thermique dans les matériaux 2D

Jury ;  
Christophe Voisin (rapporteur)  
Johann Coraux (rapporteur)  
Henry Happy (rapporteur)  
Dominique Mailly (membre du jury)  
Anthony Ayari (membre du jury)  
Maria Luisa Della Rocca (membre du jury)

soutenue le 31 octobre 2023



## Table des matières

1	INTRODUCTION (10p).....	4
2	FABRICATION DE NANODISPOSITIFS POUR LA NANO-OPTO-ELECTRO-MECANIQUE (NOEMS) (10p).....	8
2.1	TMD transfert (ANR 2D on demand).....	9
2.1.1	Transfert humide .....	10
2.1.2	Transfert Sec .....	11
2.1.3	Transfert « semi sec ».....	12
2.1.4	Transferts suspendus sans stress.....	14
2.1.5	Automatisation.....	14
2.2	Graphene épitaxié suspendu.....	15
2.3	Grille électrostatique sur les 2D.....	17
3	STRAINTRONIQUE DANS LES MATERIAUX 2D (10p).....	19
3.1	Ingénierie du stress dans le graphène epitaxié .....	19
3.2	TMDs suspendus sur des piliers de SiO <sub>2</sub> .....	21
3.3	Elongation de l'ordre de 10% sur des monocouches de WSSe, mesure TEPL et effet de diffusion et déplacement des charges et excitons par le stress .....	23
3.4	Accordabilité du stress en chauffant par effet Joule.....	24
3.5	Ingénierie du stress par le couplage intercouches entre matériaux 2D .....	26
4	COUPLAGE MECANIQUE (5p).....	28
4.1	Static deflection of a circular membrane .....	28
4.1	Couplage intermode et intramode et peigne de fréquence mécanique <sup>9</sup> .....	33
4.2	Cartographie d'un couplage fort entre 2 membranes mécaniques .....	34
5	DETECTION OPTOMECHANIQUE ET MATIERE CONDENSEE (10p).....	36
5.1	Détection de masse de l'ordre du Yoctogramme.....	37
5.2	Détection d'une transition de phase cristalline par la nanomécanique (ANR deus Nano).....	38
5.1	Détection de fluctuations de température <sup>232</sup> .....	40
6	TRANSPORT THERMIQUE DANS LES MATERIAUX 2D (10p).....	42
6.1	Modèle de diffusion des phonons dans les matériaux 2D .....	43
6.2	Le régime hydrodynamique des phonons dans les 2D suspendus par spectroscopie Raman/ Chauffage par effet Joule (ANR Anethum et Labex Macqaqu).....	51
6.3	Dépendance angulaire du transport thermique vertical .....	57
6.1	Mesure de la conductivité thermique dans les 2D par l'optomécanique VS Raman (ANR Anethum et Labex Macqaqu).....	59
6.2	Mesure du rendement thermoélectrique dans les hétérostructures 2D par spectroscopie Raman/électronique (ANR 2DHeco).....	61
7	STRUCTURE DE BANDE DES MATERIAUX 2D ET DISPOSITIFS (5p).....	63

7.1	Hybridation et interaction électronique de SnS <sub>2</sub> -WSe <sub>2</sub> (ANR 2D on demand) .....	64
7.2	Forte anisotropie dans l'InTe .....	65
8	ENCADREMENT, ANIMATION ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE.....	67
9	Bibliography .....	71

# 1 INTRODUCTION (10p)

**Julien Chaste (40 ans, Homme, Français)**  
**Chercheur CNRS, Chargé de recherche classe normale (CRCN)**  
**C2N (centre de nanosciences et nanotechnologies)**



Tél : 0033 (0)6 49 95 60 47

E-mail : julien.chaste@universite-paris-saclay.fr

Adresse : 10 bd Thomas Gobert 91120 Palaiseau

## Education

2000-2002 : DEUG de science de la matière à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

2002-2003 : Licence de physique fondamentale à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

2003-2004 : Master de physique fondamentale à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

2004-2005 : Master de matière condensée à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

## 2005-2008 : Doctorat en physique fondamentale au laboratoire Pierre Aigrain (ENS à Paris).

Groupe: Physique Mésoscopique (Groupe de B.Plaçais et D.C.Glattli)

Sujet: Le transistor mésoscopique à base de nanotube de carbone : Dynamique et optimisation d'un détecteur de charge unique à la nanoseconde.

## 2008-2011 : Post doctorat au Catalan institute of nanotechnology (Bellaterra, Espagne),

Groupe: quantum nano-electronic (groupe d'A. Bachtold)

Sujet: Systèmes nanoélectromécaniques carbonés (Carbon NEMS)

## 2011-2012 : Post doctorat au laboratoire de phénomènes quantiques (université de Paris)

Groupe: TELEM (Groupe de P. Lafarge)

Sujet: Transport électronique à l'échelle moléculaire

## 2012-2017 : chercheur CNRS au C2N (ex LPN) à Marcoussis

Groupe: Phynano

Sujet: Nanomécanique de matériaux 2D

## 2017-Aujourd'hui : chercheur CNRS au C2N (université de Paris-Saclay)

Groupe: Mat2D / Département matériaux

Sujet: Optoélectronique et mécanique de matériaux 2D

**2D mat** Group website; <https://mat2d.c2n.universite-paris-saclay.fr/>

Je suis chercheur CNRS au C2N (Palaiseau). J'ai publié de nombreux papiers à haut facteur d'impacts <sup>1-43</sup> dans le champ de la nanoélectromécanique, en matériaux 2D et nanotube de carbone.

J'ai effectué ma thèse à l'ENS Paris sous la direction de Bernard Plaçais sur les transistors GHz de nanotube de carbone et leurs applications en tant que détecteurs mésoscopiques de charges uniques. **La thématique liée à la détection de phénomènes de matière condensé à partir de nanomatériaux a toujours été un sujet fort de mes activités.** J'ai par la suite effectué deux post doc. Le premier s'est déroulé avec Adrian Bachtold, à Barcelone, sur les mesures de détection de masse grâce à des nanorésonateurs suspendus de nanotube et graphène. Pendant cette période, j'ai approfondi toutes les connaissances nécessaires à la fabrication et aux mesures de nano résonateurs suspendus dont des membranes 2D de graphène. L'établissement du record de détection de masse d'atomes uniques, proche du yoctogramme, a été établie pendant ce post doctorat. Nous avons aussi déposé des couches atomiques de gaz rares et observé l'apparition de phase commensurable sur le nanotube à travers des mesures de nanomécanique.

Le deuxième post doctorat s'est passé à Paris 7 sous la tutelle de Philippe Lafarge sur le transport électronique moléculaire et la fonctionnalisation de nanotube de carbone.

La suite logique de ces activités de recherche a été d'être recruté au cnrs. Après l'arrivé au LPN en 2012, mes activités concernent principalement les résonateurs mécaniques suspendus de matériaux 2D comme le graphène ou le MoS<sub>2</sub> ou WS<sub>2</sub> avec une approche large du système avec des mesures optoélectroniques, optoélectromécaniques, et de mesures de Raman–photoluminescence. Je suis depuis 2017 dans le groupe Mat 2D, avec Abdelkarim Ouerghi et Fabrice Oehler dans le département matériaux du laboratoire C2N (centre de nanotechnologies et nanosciences).

Je porte une activité sur l'optoélectromécanique dans les matériaux 2D. Les systèmes nanomécaniques ont été au cœur des récentes découvertes physiques d'importance, comme la détection des ondes gravitationnelles cosmiques ou la détection de masse d'atomes individuelles. Les couches d'épaisseurs atomiquement fines de dichalcogénures de métaux de transition (TMD), comme le MoS<sub>2</sub>, sont particulièrement intéressants pour la nanomécanique. En principe, la suspension de ces TMD monocouches forment un résonateur mécanique remarquable, qui constitue une plate-forme riche pour sonder les problèmes de matière condensée tels que les transitions de phase électronique, optique et cristalline. Leurs polymorphismes offrent un moyen d'étudier les transitions de phase à travers l'extrême sensibilité des vibrations d'une membrane 2D aux forces externes et aux masses adsorbées. Les activités se concentrent sur un nouveau type d'échantillon avec une grande membrane de MoS<sub>2</sub> monocouche en suspension avec des contacts électriques. Ce type de structure hybride d'opto-électro-mécanique (NOEMS) couple à la fois la nanomécanique aux propriétés intéressantes des nouveaux matériaux 2D.



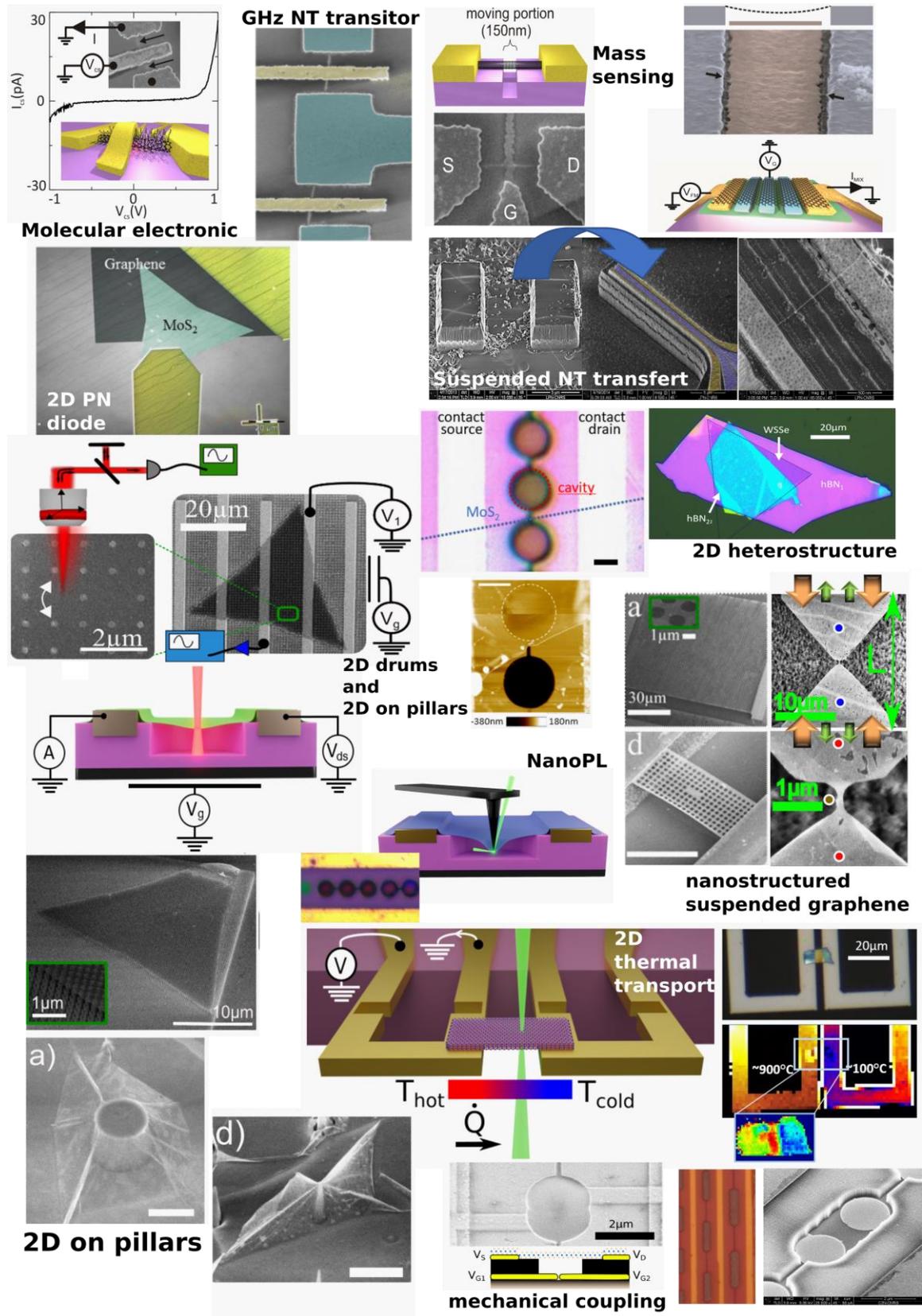


Figure 2 ; Exemples des échantillons, thèmes de recherche et montages utilisés pendant mon parcours

# 2 Heat 2 Strain

**Hypothèse de recherche :** les hétérostructures de matériaux 2D sont des matériaux atomiquement fins, pris en sandwich, pour former de nouveaux dispositifs et concepts. En électronique, avec les transistors subthermioniques<sup>44</sup>, les dispositifs neuromorphiques ou memristifs<sup>45-47</sup> et même l'intégration de transistors atteignant le benchmark du Si,<sup>48,49</sup> mais couvrant également de nombreux sujets potentiels, des spectromètres miniatures,<sup>50</sup> de la filtration de l'eau,<sup>51</sup> la condensation d'exciton<sup>52</sup> la twistronique,<sup>53,54</sup> avec un transport thermique atypique,<sup>55</sup> et plus récemment avec la straintronique.<sup>56-58</sup> Les phonons thermiques 2D, les vibrations 2D ou l'ingénierie straintronique 2D sont des sujets émergents importants et fascinants dans le domaine des matériaux 2D et des hétérostructures 2D. Trois exemples concrets d'applications sont donnés :

**1) La straintronique dans les matériaux 2D** est la modulation et le contrôle des propriétés 2D par l'ingénierie de la déformation à l'échelle macro et nanométrique.<sup>59-61</sup> La straintronique est utilisée pour le réglage de la réponse optique<sup>57,62-64</sup> ou la création de sources d'émission quantique. Ceci est particulièrement intéressant car les matériaux 2D peuvent supporter plus de 16 % de déformation (théorie) et l'énergie excitonique est décalée de 125meV par % de déformation.<sup>65</sup> Sous forte déformation, les excitons et les charges neutres 2D<sup>66,67</sup> diffusent et dérivent sur quelques microns.<sup>56,68-70</sup> et la déformation mécanique remplace le champ électrique dans les dispositifs.<sup>71-73</sup> Les excitons intercouches ou sombres sont accessibles avec la déformation.<sup>74,75</sup>

**2) Des résonateurs nanomécaniques** sont intégrés dans les téléphones, comme filtres ou accéléromètres, mais il leur manque un bouton pour accorder efficacement la fréquence à l'échelle nanométrique alors qu'il est facile d'accorder sur une octave le son d'une corde de guitare. Le chauffage local des matériaux 2D et la dilatation thermique peuvent jouer un rôle crucial dans les nouveaux dispositifs, en tant que bouton de fréquence efficace.<sup>76-87</sup> Les résonateurs mécaniques à l'échelle nanométrique détiennent le record de la détection de masse<sup>88</sup> et de la détection de force<sup>89,90</sup>. Les modes vibrationnels des matériaux 2D sont également très utiles pour concevoir des bolomètres efficaces (pW / Hz0,5)<sup>91</sup>, sensibles à la température, à la conductivité thermique et à la chaleur spécifique.<sup>87</sup> Le chauffage thermique semble être une solution fiable pour améliorer l'accord de la fréquence mécanique des matériaux 2D, de plus d'une octave. En revanche, l'effet de la contrainte sur le transport thermique et vice versa est loin d'être compris<sup>92</sup>.

**3) L'ingénierie du transport de la chaleur** reste un point clé dans les dispositifs miniaturisés. Les circuits intégrés et les stratégies de gestion thermique nécessitent des matériaux à forte anisotropie thermique, par exemple pour les répartiteurs de chaleur qui peuvent éliminer les

points chauds dans la direction de l'axe rapide et fournir une isolation thermique le long de l'axe lent. <sup>93,94</sup> Les matériaux 2D ont une anisotropie thermique record de 900, avec une marge d'amélioration. <sup>95-97</sup>

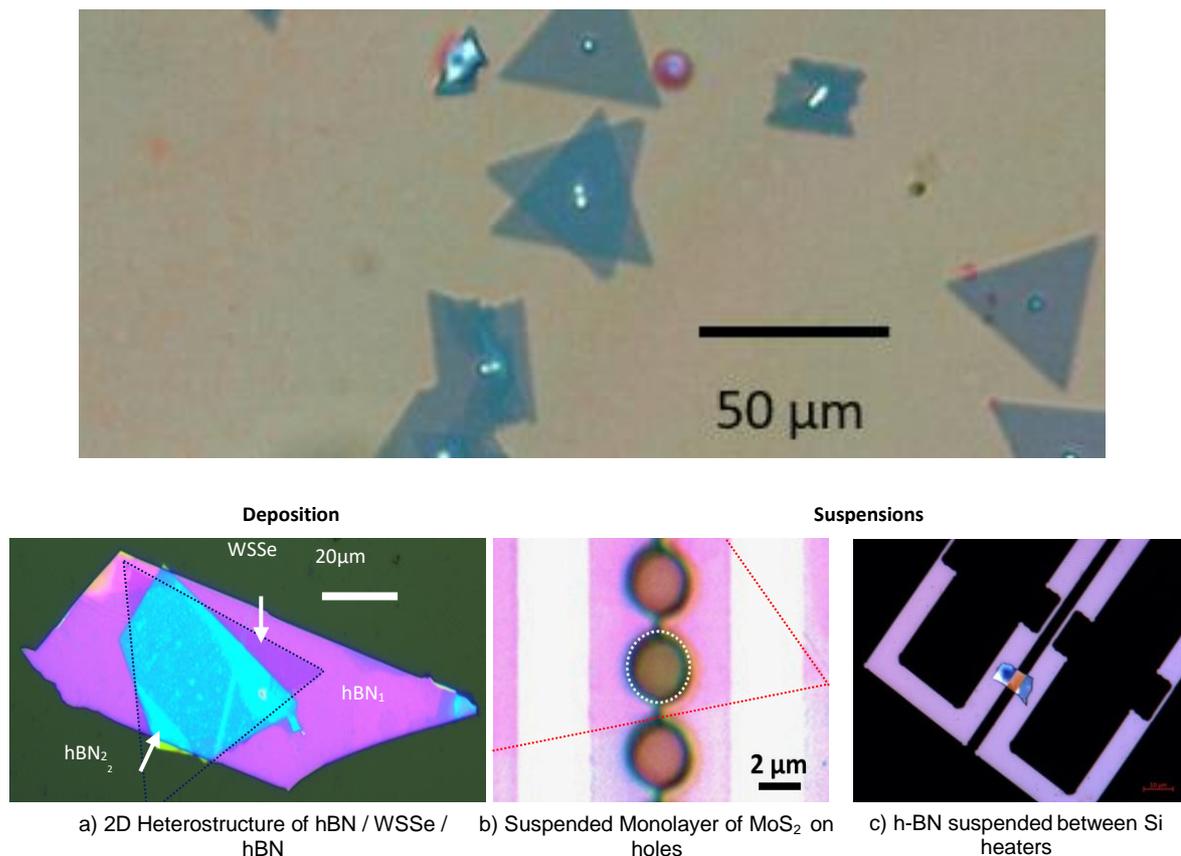
Au sein des matériaux 2D et de leur hétérostructure de van der Waals, les règles régissant le transport des phonons s'écartent des normes classiques définies par le régime thermique telles que la loi de Fourier et la diffusion d'Umklapp<sup>54,98</sup>. De plus, la conductivité thermique en 2D va d'un extrême avec le graphène ou le graphite mince ( $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) <sup>99</sup> à une conductivité thermique très faible ( $\sim 0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).<sup>100,101</sup> Très récemment, l'ingénierie artificielle des matériaux 2D a permis de dépasser largement l'anisotropie naturelle de la conductivité thermique des matériaux 2D (dans le plan et hors du plan) avec un rapport proche de 900 à température ambiante. <sup>102</sup> La conductivité verticale dans une hétérostructure peut être réduite à  $0,009 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . <sup>103</sup> se comportant comme un isolant parfait. La conductivité thermique latérale est principalement mesurée dans des échantillons suspendus.

## 2 FABRICATION DE NANODISPOSITIFS POUR LA NANO-OPTO-ELECTRO-MECANIQUE (NOEMS)

**Objectif ;** L'ensemble des activités du groupe est confronté à une technique expérimentale ; le report des matériaux 2D sur des substrats, des structures ou tout simplement d'autres matériaux 2D. Elle varie selon les objectifs expérimentaux à atteindre, et la physique des matériaux 2D (oxydation, largeur, épaisseur...). Un immense effort est fourni dans ce sens pour obtenir les meilleurs dispositifs, sans pollution aucune et sans défauts sur de large surfaces.

Il a fallu résoudre en particulier les transferts de matériaux 2D semiconducteurs ou métallique de dichalcogénure de métaux de transition (type  $\text{MoS}_2$ ) (TMDs) obtenus par CVD et la nanostructuration du graphène :

- 1) Pour des applications de photoémission ARPES, c'est-à-dire sur substrat de graphène.
- 2) Pour des dispositifs et applications optoélectroniques où les matériaux 2D sont assemblés entre eux en hétérostructures sur des substrats de Silicium.
- 3) Pour des applications de nanomécanique ou de thermique, où les matériaux 2D sont déposés sur des surfaces structurés et où les surfaces de contact sont de plus en plus réduites. S'ajoute à cela la nécessité de réduire les contraintes mécaniques, d'avoir une très faible rugosité de surface et des bords parfaits.



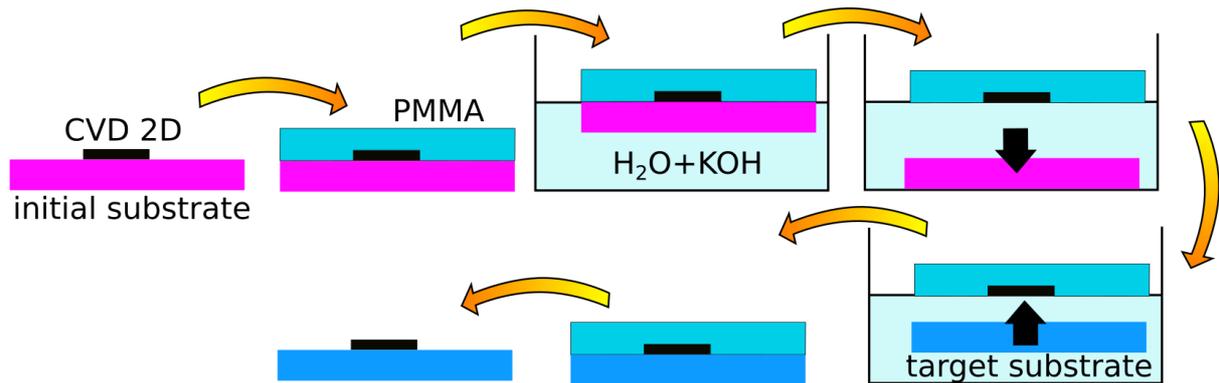
**Figure 3 Exemples de transfert de matériaux 2D.** Au-dessus, un exemple de croissance de WSe<sub>2</sub> effectué par Fabrice Oehler du groupe mat2D sur lequel nous avons transféré un autre monofeuillet de WSe<sub>2</sub> par transfert sec. (Voir les deux triangles centraux de la figure, on observe un angle d'environ 20° entre les deux triangles de WSe<sub>2</sub>, cet angle est contrôlé). En dessous, nos échantillons de matériaux 2D pour des mesures thermiques avec chauffage par effet Joule

## 2.1 TMD transfert (ANR 2D on demand)

**Objectif :** Nous allons décrire toutes les techniques de transferts utilisées dans le groupe concernant les matériaux 2D de type TMDs et en particulier les techniques permettant le transfert de matériaux obtenus par croissance chimique en phase vapeur (CVD). Seul quelques groupes à l'international ont développé et maîtrisent ces techniques car la plupart des structures sont faites à partir de matériaux 2D exfoliés. L'avantage de la croissance CVD par rapport aux matériaux exfoliés est la taille des monodomains obtenus (>100μm), l'orientation cristalline qui est facile à définir, la croissance d'hétérostructures in situ. La taille importante des domaines permet de faire de multiples structures, comme des membranes de 100μm de large mais aussi d'utiliser des techniques de caractérisation jusqu'alors non utilisées car nécessitant de larges tailles (certaines lignes d'ARPES comme TEMPO à Soleil par exemple ou certaines expériences d'optique ou de mécanique).

Les désavantages sont une densité de défauts atomiques (lacunes par exemple) plus importante, des transferts plus difficiles, rarement effectués sans le dépôt de résine sur chaque couche des matériaux 2D

### 2.1.1 Transfert humide



**Figure 4** Technique de transfert de matériaux 2D fait par croissance CVD, la méthode humide.

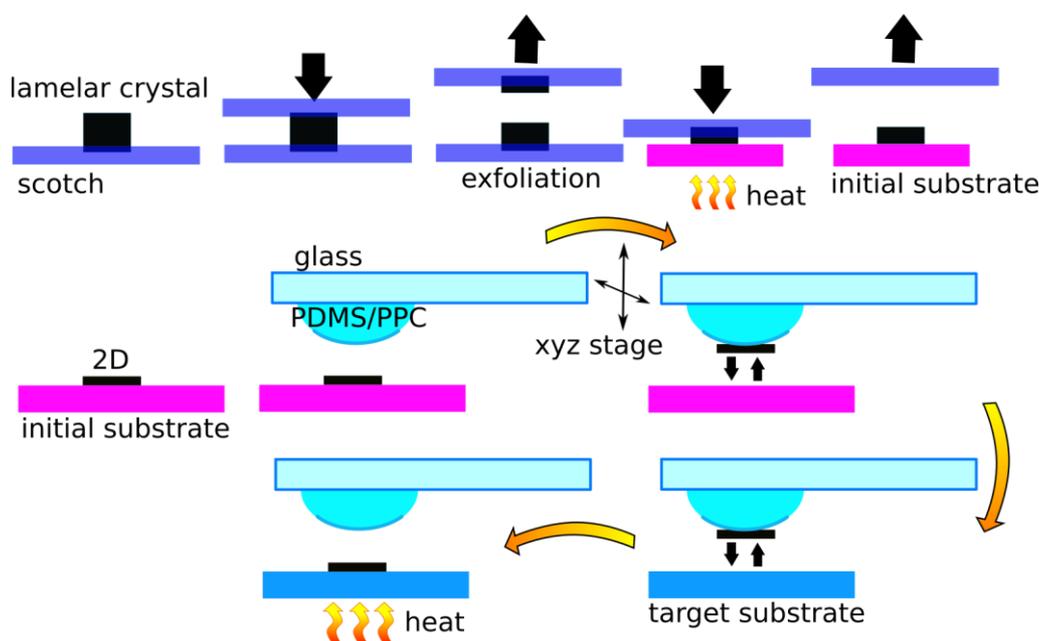
A partir d'un substrat de croissance (Si/SiO<sub>2</sub>), sur lequel des flakes de TMD ont été poussés, nous déposons du PMMA pour protéger la surface, l'échantillon est ensuite mis à la surface d'un bain de KOH (concentration 10% en général). L'échantillon flotte car le PMMA est hydrophobe. La solution s'insère alors doucement à l'interface entre le PMMA et le substrat et décolle celui-ci doucement en laissant les matériaux 2D collés au PMMA. Au bout de quelques minutes comme de quelques heures, selon les matériaux utilisés, le matériaux 2D se retrouve à la surface avec le PMMA. Il faut alors procéder au rinçage à l'eau, dans 3 bains d'eau différents, puis au « pêchage » des matériaux 2D à l'aide du substrat cible. L'échantillon est alors séché 30mins puis le PMMA est dissous dans de l'acétone et isopropanol (IPA) pendant quelques heures à une nuit. Dans le cas de structures suspendus, il est possible d'utiliser un sécheur critique pour enlever l'échantillon de l'étape finale, afin de réduire les tensions de surface entre le liquide et l'air. Pour les mêmes raisons, il est possible d'évaporer le PMMA à 350°C sous vide ( $1.10^{-6}$ mbar) dans un four dédié.

Cette méthode est la plus simple à mettre en pratique, celle qui est la mieux maîtrisée dans notre groupe. Par contre le désavantage est de ne pas pouvoir localiser au préalable les matériaux 2D et de les déposer aléatoirement sur une surface. Elle convient parfaitement à des matériaux résistant au KOH comme le MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>. Cette méthode consiste à déposer une résine hydrophobe sur les matériaux 2D et à graver le substrat de croissance en solution. On utilise du KOH pour les substrats de silicium. La résine et le matériau 2D restent en surface de la solution et peuvent être déposés par la suite sur un autre support. La résine est alors nettoyée laissant le 2D propre. Actuellement, nous maîtrisons bien cette technique dans le groupe, depuis 2015. Elle a été utilisée maintes fois pour effectuer des mesures d'ARPES au synchrotron Soleil (A. Ouerghi). Le substrat cible est du silicium pour faire des dispositifs optoélectronique, des

membranes nanomécaniques, ou bien un substrat de graphène sur SiC, qui est idéal pour des mesures ARPES.

### 2.1.2 Transfert Sec

Cette méthode sert surtout à transférer les matériaux exfoliés comme le hBN mais aussi d'autres cristaux comme l' $\text{As}_2\text{Te}_3$  ou le  $\text{WS}_2$ . Le hBN a été utilisé pour mesurer la structure de bande du hBN par mesure ARPES et pour créer des hétérostructures avec un matériau 2D type monocouche de  $\text{WSe}_2$  sandwiché entre deux épaisseurs de hBN. Cette méthode possède 2 avantages vis-à-vis de la méthode humide ; 1) d'être moins invasive chimiquement et d'apporter moins de pollution 2) de pouvoir localiser les feuillets 2D et de les déposer à des endroits prédéfinis. La difficulté réside dans le contrôle des interactions mécaniques entre les différentes résines, les matériaux 2D et le substrat en fonction des températures, des angles entre la résine et la surface et des 2D utilisés.

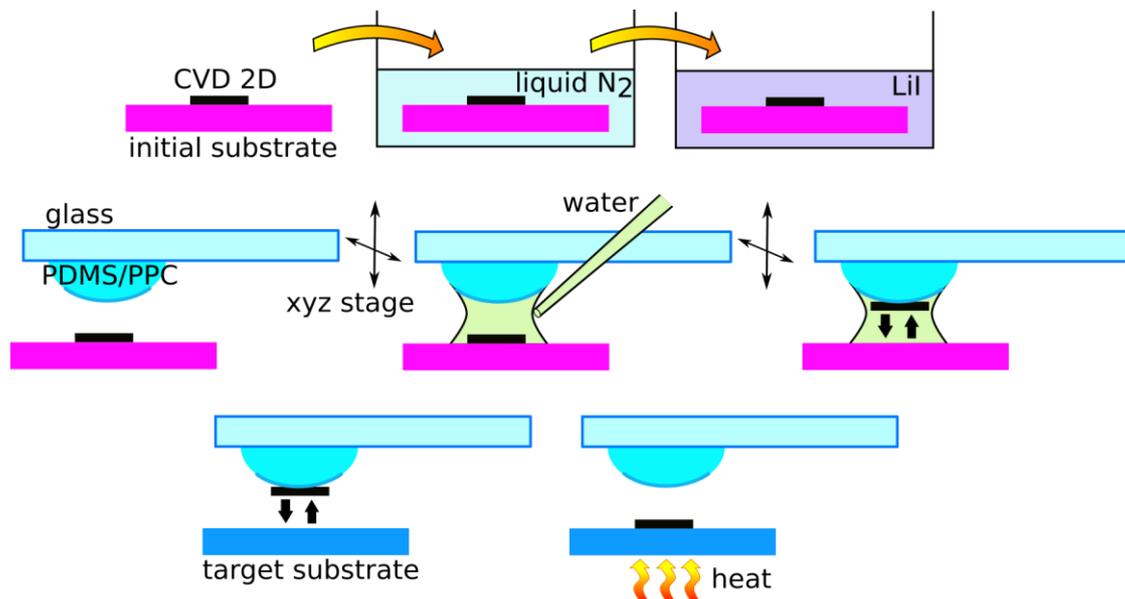


**Figure 5** Technique de transfert de matériaux 2D exfoliés, la méthode sèche.

Cette méthode est utilisée pour les cristaux exfoliés, il faut délaminer des cristaux épais de matériaux lamellaires à l'aide de scotch (scotch bleu nitto ou scotch de marque « magic » non transparent ou des morceaux de PDMS (Sylgard 184)). Le 2D est ensuite déposé sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> en chauffant à 110°C pendant 2 mins avec le scotch « magic » par exemple et nettoyé à l'acétone ou en chauffant sous vide. Le matériau 2D est ensuite localisé sous microscope et détaché de la surface à l'aide d'une bulle de PPC/PDMS qui est, elle-même, montée sur une plaque de verre sur une station de transfert HQ graphène. Pendant le contact, l'échantillon est chauffé à 35°C pour une meilleure adhésion puis refroidi. Le 2D est alors détaché (avec une vitesse de 1-10µm/s) et reste sur la bulle de résine. Il est ensuite déposé sur un substrat cible à une position et angle prédéterminé. Le 2D reste sur la surface et est détaché de la bulle de résine après un chauffage à 70°C. Une variante souvent utilisée pour nos activités consiste à chauffer un peu plus encore, pendant cette étape ; ceci laisse le film de PPC sur la surface au-dessus du matériau 2D, qui est ensuite nettoyé à l'acétone.

### 2.1.3 Transfert « semi sec »

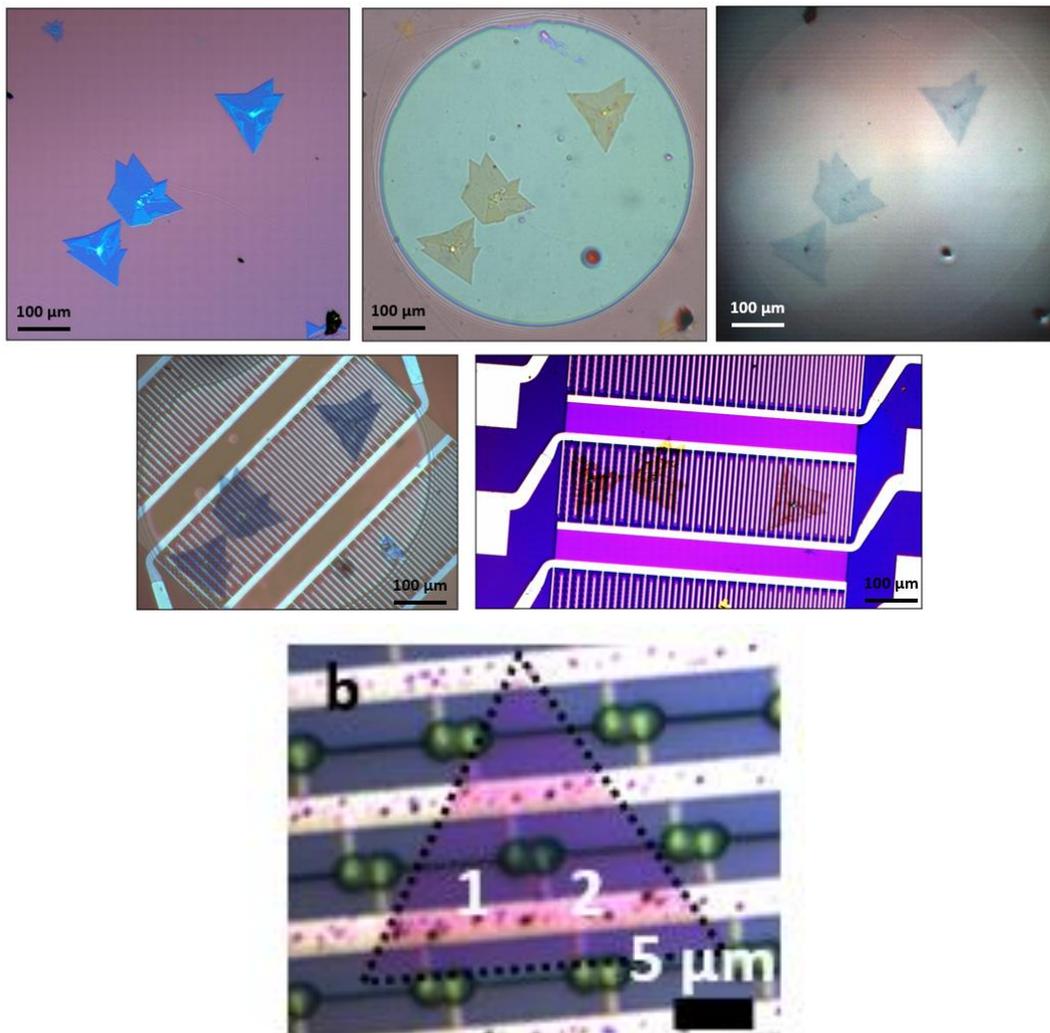
Certains matériaux et hétérostructures 2D restent difficiles à transférer par voie humide. Mais les méthodes de transfert à sec, plus propres et moins dommageables, ne fonctionnent pas. C'est le cas avec les matériaux 2D fabriqués par CVD en raison de leur très forte adhérence au substrat. Pour surmonter cela, nous avons commencé à développer une nouvelle technique de transfert « quasi-sec » utilisant la tension superficielle de la vapeur d'eau.<sup>104-109</sup> La tâche consiste à finir de développer cette méthode unique et nouvelle pour augmenter la qualité de nos membranes 2D.



**Figure 6a** Technique de transfert de matériaux 2D fait par croissance CVD.

L'échantillon est recouvert de PMMA avant d'être plongé dans de l'azote liquide pendant quelques minutes, puis nettoyé à l'acétone. Il est ensuite plongé dans une solution de LiI diluée pendant quelques minutes. Le matériau 2D est alors découplé légèrement du substrat et peut être transféré. Toutefois, l'adhésion au substrat reste conséquente. Il est nécessaire d'augmenter la force d'interaction entre la résine et le matériau 2D car elle reste inférieure à la force d'interaction entre le 2D et la surface en  $\text{SiO}_2$ . Pour augmenter cette force, on utilise la tension de surface de l'eau et la force capillaire en glissant une goutte d'eau, de quelques mm de diamètres, entre le 2D et la bulle de résine avant le contact. Quand on soulève la bulle, tous les flakes compris dans la zone de contact se détachent de la surface et restent collés à la bulle, intacts. L'échantillon est alors chauffé à  $350^\circ\text{C}$  sous vide pour le nettoyer.

L'adhésion du matériau au substrat reste conséquente et un travail supplémentaire est à faire pour détacher le matériaux 2D de la surface. Cela s'opère avec un transfert du substrat avec le matériau 2D dans de l'azote liquide, puis dans des solutions iodées



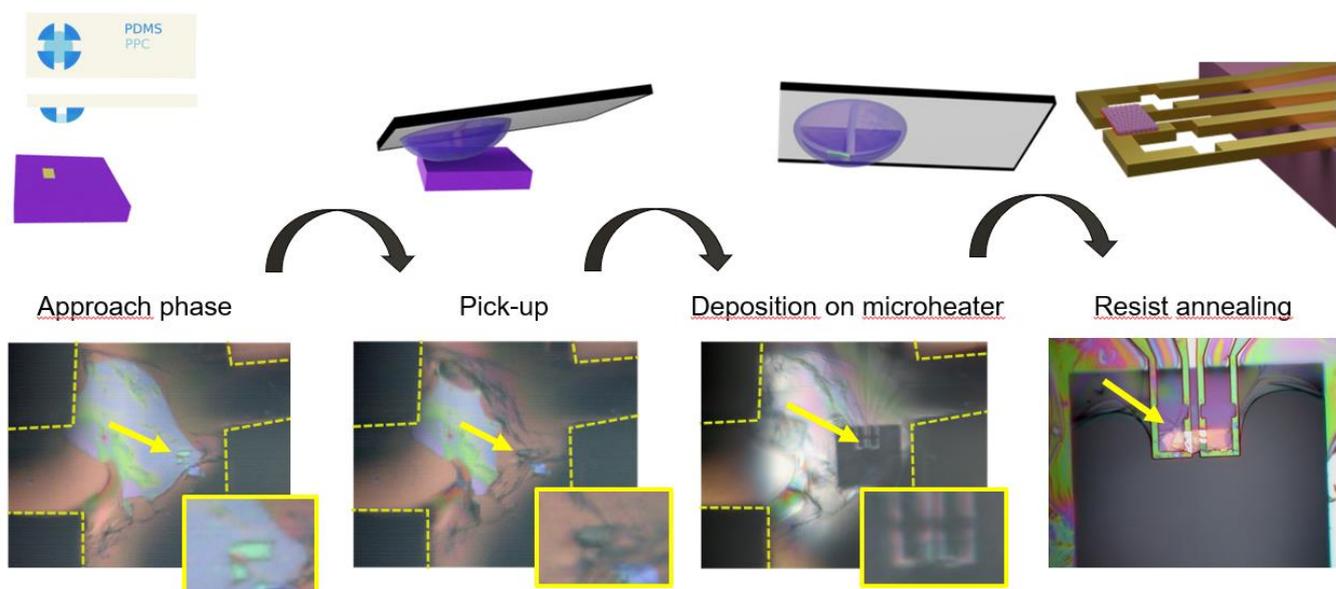
**Figure 6b Différentes étapes de la réalisation d'un transfert de matériaux 2D obtenus par CVD sur des dispositifs**

Images optiques du processus de transfert. A) Image optiques de feuillets 2D sur leur substrat de croissance. B) La goutte de PDMS + PPC touche l'échantillon et forme un cercle autour des matériaux 2D à transférer. C) Les feuillets 2D ont été pris par la goutte et sont détachés du substrat d'origine. D) Début du dépôt des feuillets sur nos microstructures. Ils y sont déposés avec une fine couche de PPC. E) Résultat du transfert après évaporation du PPC. F) Figure en bas : un flake de  $\text{WSe}_2$  déposé sur des trous dans du  $\text{SiO}_2$ . Les contacts électriques (en forme de doigts interdigités, en or) sont présents de chaque côté, des grilles locales et indépendantes sont situés sous les contacts et au centre de chaque trou.

### 2.1.4 Transferts suspendus sans stress

Le report des 2D est plus difficile pour les structures suspendues. 1) L'adhésion du 2D sur la surface est simplement plus compliquée car la surface d'adhésion est plus courte. 2) Le nettoyage de la résine pose problème car il devient extrêmement difficile de l'enlever en transfert sec ou de la nettoyer avec des solvants (à cause des tensions de surfaces, les 2D peuvent être détruits). Pour cela on utilise actuellement soit un sécheur critique, soit un recuit de l'échantillon sous vide, jusqu'à évaporation de la résine. Les résines utilisées et les méthodes diffèrent beaucoup selon les objectifs. Par exemple on doit tenir compte du comportement/viscosité de la résine employée en fonction de la température.

Pour des mesures de transport thermique, nous avons voulu transférer des feuilles de matériaux 2D sur des structures de silicium suspendues où la surface de contact est minime. Les techniques précédentes ne peuvent pas être utilisées dans ce cas. Pour résoudre ce problème, nous avons développé, avec Cléophanie Brochard, une technique unique permettant ce type de transfert en réduisant les tensions à zéro lors du soulèvement de la bulle. L'opération reste délicate mais un entraînement permet de réussir ce type de transfert de manière reproductible



**Figure 7 Technique de transfert de matériaux 2D fait par croissance CVD sur structure suspendue.**

Afin de déposer des matériaux 2D sur des structures présentant peu de surfaces de contact, il a fallu développer une technique de transfert molle. Pour cela une bulle de PDMS est découpée de telle manière que l'on se retrouve avec 4 quarts d'une bulle de PDMS dont les morceaux sont distants de 500µm à 1mm les uns des autres et que la zone centrale est vide. On transfère ensuite une fine couche de PPC sur cette structure. Il en résulte que la partie centrale du PPC est complètement suspendue. Nous venons ensuite déposer le film sur le substrat avec le matériau 2D, exfolié ou obtenu par CVD, pour le prendre avec le PPC. Le film est ensuite positionné et mis en contact avec la structure suspendue. L'échantillon est chauffé doucement jusqu'à 90°C. A cette température, le film de PPC fond aux points de rupture, loin du matériau 2D. Il en résulte un report sans stress du film de PPC et du 2D sur la structure. L'échantillon est finalement, soit nettoyé à l'acétone et au sécheur critique, soit chauffé à 350°C sous vide pour enlever complètement le PPC. Il ne reste que le 2D déposé sur la structure.

### 2.1.5 Automatisation

Les transferts et le développement des transferts de matériaux 2D demandent un temps considérable à tous les utilisateurs avec un taux de succès souvent assez mitigé, car l'usage reste artisanal, pour des structures de plus en plus complexifiées. De plus, la manipulation d'une station de transfert est complètement manuelle. Nous avons l'ambition de développer ce type de transfert.

## 2.2 Graphène épitaxié suspendu

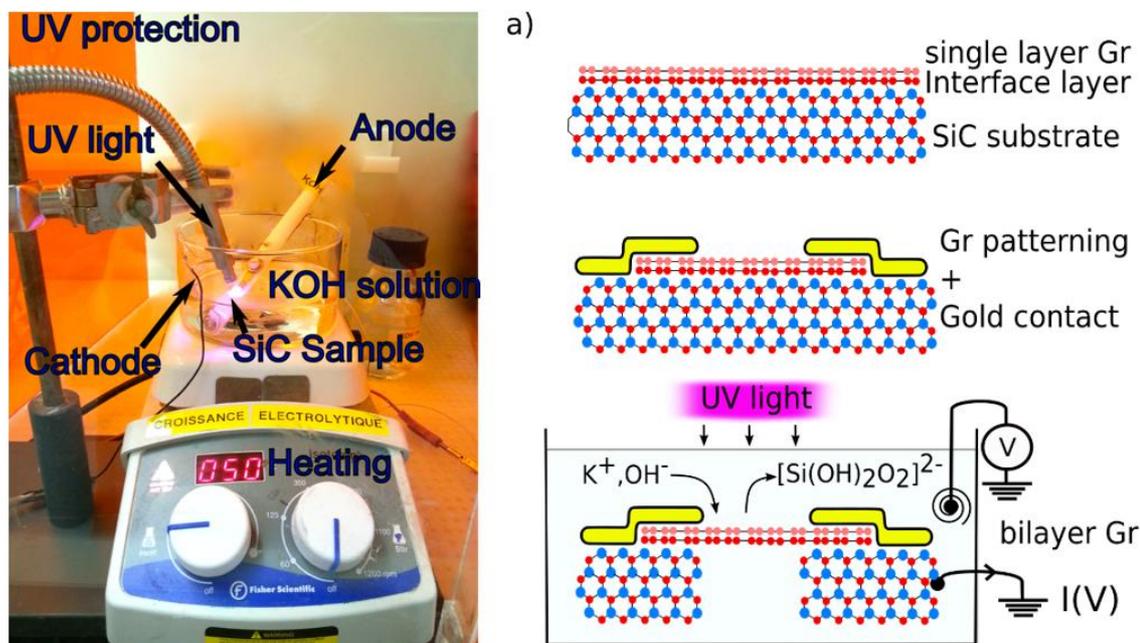
**Objectif ;** La première réalisation de graphène suspendu a été faite en 2007<sup>110,111</sup>, deux ans seulement après les premiers échantillons de barres de Hall en graphène. Il s'agissait en fait d'un exploit assez incroyable, et il est encore aujourd'hui représentatif de la qualité que l'on peut atteindre : de petites membranes monocouches de quelques microns de long qui sont suspendues et résonnent avec de bonnes propriétés nanomécaniques. Jusqu'à présent, les géométries proposées restent assez simples, sans structure spécifique dans la plupart des cas. Cependant, la nanostructuration de matériaux atomiquement minces en suspension est apparue récemment et a trouvé diverses applications : détection d'ADN en temps réel, filtrage de protons, de molécules ou d'eau, reproduction de neurones et synapses,<sup>112</sup> kirigami à l'échelle nanométrique utilisant du graphène pour obtenir des transistors étirables jusqu'à 240 % d'allongement, séparateur de faisceau d'ondes de matière pour les molécules à travers un matériau atomiquement mince<sup>113-116</sup>. Ces résultats peuvent être obtenus par lithographie et gravure du graphène, en plaçant le matériau 2D sur des réseaux de micropiliers préformés<sup>117,118</sup>, ou par flambage mécanique du substrat et de la membrane<sup>119</sup>. Il existe des motivations importantes pour développer des techniques de nanofabrication de matériaux 2D. Par exemple, le graphène nanostructuré à haute porosité permettra de combiner l'ingénierie du transport thermique et le matériau à haute conductivité thermique<sup>120</sup>. La nanostructuration peut être un moyen direct de contrôler le gradient de contrainte à l'échelle nanométrique. Il est bien connu qu'elle induit une forte variation de la structure de bande dans les matériaux 2D, ce qui permet de concevoir de nouveaux systèmes électroniques et optiques<sup>121</sup>.

Actuellement, il existe un goulot d'étranglement dans la complexité de la conception en raison du faible nombre d'échantillons, des problèmes statistiques et/ou des petits monodomains de graphène. Nous proposons ici une approche permettant une conception rapide et simple de graphène suspendu incluant des motifs de nanostructuration 2D basée sur la lithographie par faisceau d'électrons et le graphène épitaxial. Le graphène épitaxial permet d'avoir du graphène monodomaine à grande échelle et nombreux échantillons. Nous avons exploré les limites de la nanostructuration : un graphène quasi suspendu maintenu uniquement par un mince bras de graphène. Des motifs périodiques de nano-ouverture dans le graphène ou des barres à haut rapport d'aspect ont également été obtenus. Nous montrons spécifiquement, en configuration cantilever, que nous sommes capables de libérer la contrainte native existant dans le graphène épitaxial de 3 ordres de grandeur. Afin de dépasser la limite de l'effondrement des structures dans les matériaux en couches minces, nous avons créé des structures hybrides en couches ultraminces de graphène-SiC suspendues (<10 nm d'épaisseur) qui restent stables, même pour des motifs très particuliers comme un ancrage à ressort en zig-zag.

Afin d'étudier en profondeur les possibilités de ces dispositifs, nous avons réalisé une série d'expériences avec la spectroscopie  $\mu$ -Raman afin d'extraire les propriétés de transport thermique, de déformation et de dopage, et de les corrélérer à l'échelle nanométrique. La spectroscopie Raman est largement utilisée pour les nanomatériaux, comme le graphène, car c'est un outil polyvalent pour la déformation, le transport thermique, le dopage<sup>122,123</sup>. Elle

introduit les processus de Stokes ou Anti Stokes incluant les phonons, les photons et les processus de diffusion de paires électron-trou. Les résonances bien connues des phonons G, 2D et D, caractéristiques de la liaison carbone-carbone  $sp^2$ , de la dégénérescence de la vallée des cônes de Dirac K-K' et des défauts respectivement, ont été étudiées ici afin d'extraire les propriétés du graphène et notamment la déformation à l'échelle nanométrique.

## Résultats ;

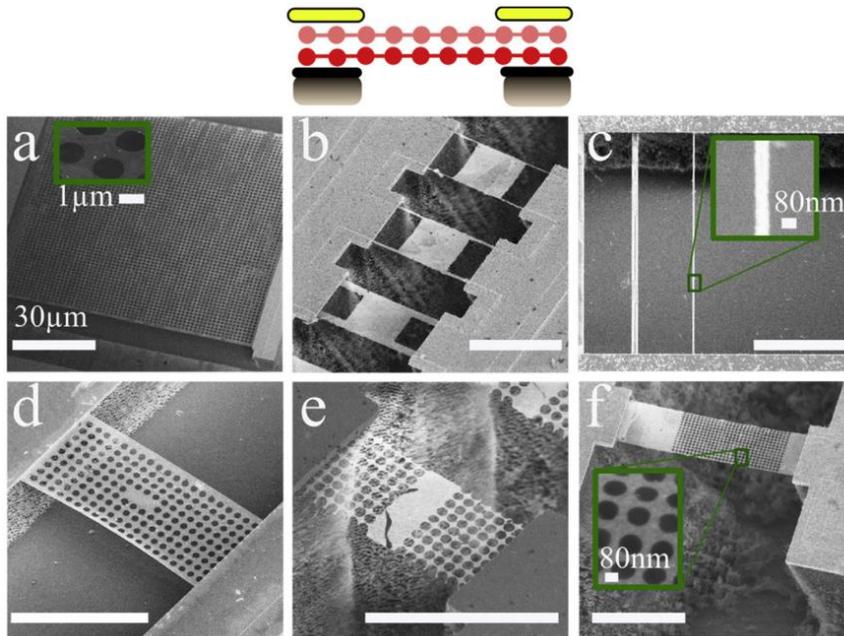


**Figure 8 : Gravure du graphène épitaxié** gauche) Processus de fabrication de l'échantillon de haut en bas : croissance d'une bicouche épitaxiale de graphène sur le substrat SiC, nanopatterning du graphène et des plots métalliques par faisceau d'électrons et gravure photo-électrochimique finale sous lumière UV pour libérer le graphène du substrat (droite) zoom sur le nanopont au milieu de la membrane ( $W=160$  nm,  $L=600$  nm). d) Schéma de la bicouche de graphène épitaxial suspendue doublement serrée, initialement sous compression.

### Fabrication de graphène suspendu nanostructuré.

Le graphène est épitaxié sur la face Si d'un SiC dopé n de haute qualité ( $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} < n < 2 \cdot 10^{18}$ ) à  $1500^\circ\text{C}$  dans un four. La croissance est orchestrée par Abdelkarim Ouerghi du groupe mat2D. Une étape d'hydrogénation est généralement ajoutée ensuite à  $800^\circ\text{C}$  pendant 10 min sous argon et hydrogène pour découpler la couche de graphène du substrat. Les marques d'alignement et les motifs de pré-contacts en Cr/Au ont été déposés par la technique de lithographie e-beam avec du PMMA directement sur SiC. Le graphène a été préalablement retiré en dessous par un plasma  $\text{O}_2$  RIE de 40s. La maille de graphène et les trous ont ensuite été gravés dans le graphène, toujours avec un plasma  $\text{O}_2$ . Des motifs de contact ont été déposés à la fin avec du Cr/Au sur le graphène et les pré-contacts. Toutes les structures de graphène ont été libérées dans un bain de KOH (0,8 % wt) pendant une gravure photoélectrochimique (PEC) de 2-8  $\mu\text{m}$  de SiC à température ambiante, sous exposition aux UV et avec un courant d'environ  $1 \text{ mA/cm}^2$ . La vitesse de gravure était de 1-1.5  $\mu\text{m}/\text{heure}$ . Une étape supplémentaire de gravure a été ajoutée par la suite, avec l'échantillon toujours dans le liquide et en augmentant le courant, jusqu'à ce

que le SiC soit complètement retiré du graphène. Cette étape est observable, après un certain temps de gravure, sous un microscope optique et des étapes supplémentaires de gravure sont effectuées si nécessaire. Nous avons mesuré la puissance UV à  $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$  sur l'échantillon. Le séchage final a été effectué avec un sécheur par point critique.



**Fig. 9. Nanostructuration du graphène :** En haut, schéma d'une bicouche de graphène suspendue, fixée des deux côtés par de l'or et du SiC. a-f) Images MEB de graphène suspendues avec différentes géométries de 20 nm à 200 nm. d représente la possibilité de créer une cavité phononique dans une membrane en graphène avec le laser Raman. c, d, e, f sont des exemples de trous et de barres fines dans une membrane en graphène qui est très propre. La porosité de la "zone des trous" de la structure e est d'environ 75%. a montre une membrane avec une longueur de côté de 100 mm et des motifs de trous de 1 mm. Toutes les échelles sont de  $5\ \mu\text{m}$ , sauf indication contraire.

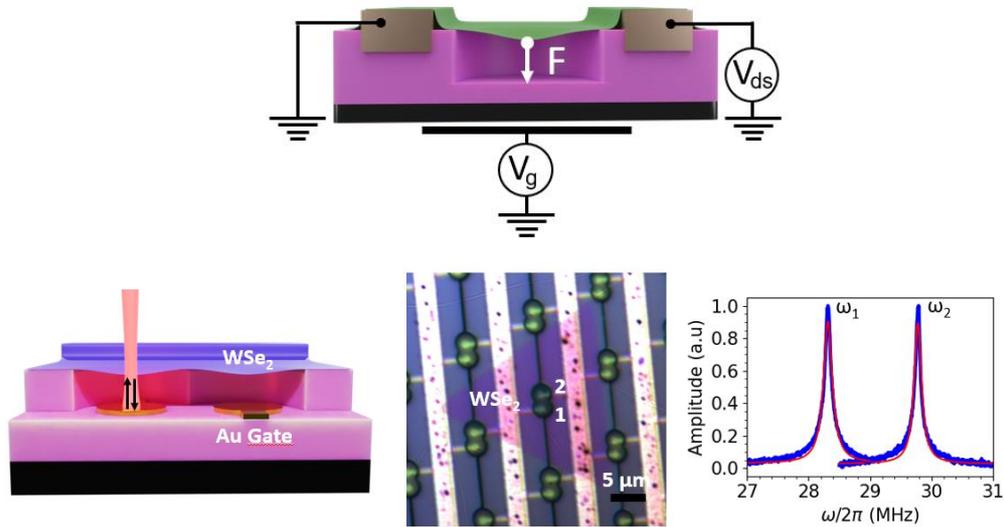
## 2.3 Grille électrostatique sur les 2D

**Résultats :** Nous avons acquis ces dernières années des techniques de transfert, parfois singulière, pour permettre de créer de nouveaux dispositifs 2D comme des diodes ou transistors, c'est-à-dire avec des grilles électrostatiques. La grille peut-être aussi bien le substrat lui-même ou des grilles localisés Chaque dispositif présenté en Figure 12 est élaboré à partir d'une méthode différente. Ces méthodes sont effectuées à l'aide d'une station de transfert (HQ graphène. Responsable Julien Chaste) en salle blanche C2N afin d'aligner spatialement les différentes couches entre elles avec tout type d'orientation. Nous savons transférer des matériaux 2D par exfoliation comme pour le boron nitride (hBN).

A titre d'illustration, nous avons utilisés les dispositifs en Figure 12 avec du PDMS et transferts secs pour le (a), du PMMA+transfert semi-sec+recuit sous vide pour le (b), et PPC-transfert semi-sec « amélioré » -sécheur critique pour le (c).

**Contribution :** Mise au point des techniques à l'aide des publications scientifiques, des collaborations (Université de Paris, Polytechnique, Institut Néel...).

**Actuellement :** Activité toujours en cours



**Fig. 10. Exemple de dispositif avec grilles électrostatique et multi contact :** En haut, schéma d'une membrane suspendue avec une configuration de transistor, avec source drain grille. En bas, un dispositif avec deux membranes suspendus couplés mécaniquement (par recouvrement des modes mécaniques) et contrôle électrostatique indépendant à l'aide de grille localisés en Or (au milieu) une image optique du dispositif et (à droite) les fréquence de résonance de chaque membrane

### 3 STRAINTRONIQUE DANS LES MATERIAUX 2D

La straintronique dans les matériaux 2D est la capacité de moduler et de contrôler les propriétés des matériaux 2D par l'ingénierie de la déformation à l'échelle macro et nanométrique.<sup>59-61</sup> Les matériaux 2D peuvent supporter une déformation de plus de 16 % dans le MoS<sub>2</sub><sup>65</sup> et la déformation dans les matériaux 2D a été générée par de multiples méthodes. La nano-ingénierie de la déformation est un outil parfait pour influencer fortement la structure de la bande cristalline des matériaux 2D ou des hétérostructures 2D à l'échelle nanométrique. Cela a été constaté en induisant une anisotropie cristalline par les déformations uniaxiales,<sup>124</sup> le stress peut contrôler le couplage entre les couches de van der Waals, ou même en déclencher des transitions de phase cristalline,<sup>46,125</sup> de forts gradients de stress peuvent simuler un champ magnétiques élevés.<sup>126</sup> Il en découle que la communauté a été prolifique dans l'invention de méthodes pour déformer les matériaux 2D. Les déformations dans les matériaux 2D sont induites par les désaccord de maille dans des hétérostructures latérales<sup>127,128</sup> ou l'orientation angulaire entre les couches dans les hétérostructures verticales,<sup>129</sup> par la nanostructuration directe,<sup>130,131</sup> Des méthode simples consistent à utiliser le substrat de support pour générer une déformation par flexion,<sup>56,62,68,124,132</sup> nanostructuration<sup>57,133,134</sup> 135-137 ou actionnement actif par des capacités interdigités,<sup>138-140</sup> ou même par le chauffage thermique.<sup>141</sup> Cependant une méthode qui reste radicale pour induire de fortes déformations et de forts gradients de stress consiste à indenter les membranes à l'aide d'une nano pointe.<sup>142</sup> Nous avons utilisé plusieurs de ces méthodes au cours de nos travaux pour créer et contrôler du stress dans les matériaux 2D.

En outre, l'ingénierie de la déformation dans les matériaux 2D a été orientée vers des applications optoélectroniques avec le réglage de la réponse d'absorbance/photoluminescence<sup>57,62-64</sup> ou la création de sources d'émission quantique à température quasi ambiante.<sup>136,143-146</sup> En raison de la forte dépendance de la structure de bande avec la déformation dans ces matériaux, l'énergie excitonique est modifiée de centaines de meV. Lorsque le gradient de déformation est suffisamment fort, les excitons peuvent se déplacer le long de l'échantillon, c'est-à-dire que les excitons ou les charges diffusent et dérivent sur quelques microns sans aucune polarisation électrique.<sup>56,68-70</sup> Cela a ouvert la voie à de récentes expériences sur la diffusion des excitons à basse température.<sup>71-73</sup> La straintronique permet le transport de charges sans champ électrique à température ambiante et constitue un nouveau type de dispositif potentiel.<sup>66,67</sup> Elle permet également d'explorer la physique des excitons « sombres » correspondant à des transitions interdites ou minoritaires à cause du couplage de vallée-spin dans les TMDs; comme ils ont un taux de désexcitation 10 fois plus long que les excitons brillants, ils ont plus de temps pour circuler et sont plus sensibles à ces phénomènes<sup>75,147</sup>.

#### 3.1 Ingénierie du stress dans le graphène epitaxié

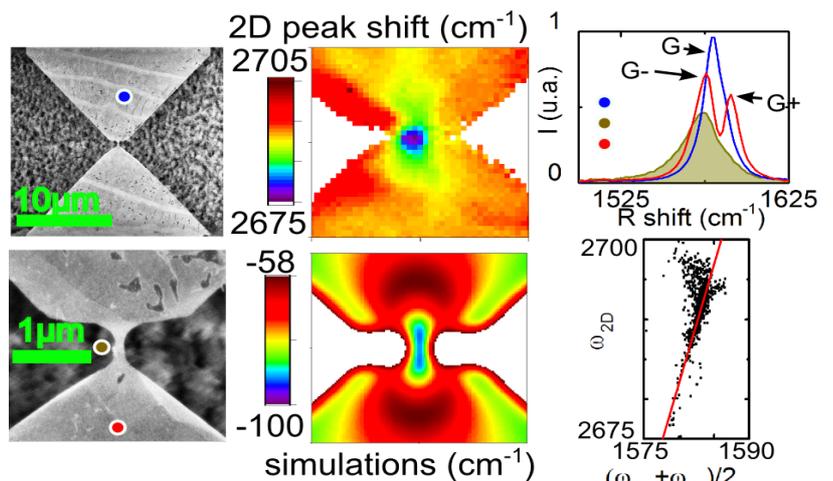
**Objectif ;** Les matériaux 2D sont très atypiques mécaniquement car ils ont des épaisseurs extrêmement fines mais des liaisons atomiques très fortes dans le plan. Il en découle de grandes limites d'élasticité (déformation maximale >15%) avec de grand module de Young comparable au diamant et en même temps des constantes de raideur très faible donc ils sont très mou<sup>148</sup>. C'est similaire à une feuille d'acier que l'on réduit en épaisseur, elle finit par devenir molle mais l'effet est ici amplifié au maximum. Le contrôle de la déformation dans les matériaux 2D par la nanostructuration ou d'autres méthodes permettra d'adapter les propriétés nanomécaniques de ces systèmes et d'enrichir largement ce domaine d'activité<sup>24,29</sup>.

Le MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> hBN, SnSe, GaSe... sont des matériaux lamellaires semi-conducteurs ou isolants et plus intéressants pour les problématiques optiques que l'équivalent 2D en carbone, le graphène (bande interdite directe, vallée de spin, émetteurs quantiques embarqués...). Récemment, la communauté a souligné la forte dépendance de ces effets optiques avec la déformation mécanique locale dans ces matériaux 2D. Typiquement, un allongement de 1 % correspond à un changement de résistivité de 1 % et à un changement de 45 meV de la band interdite du semi-conducteur 2D.<sup>56,149</sup> Il s'ensuit la création de pistes expérimentales pour de nouveaux dispositifs optiques comme des source de photons uniques<sup>150,151</sup>. Avant de se tourner vers ces applications dans les 2D semiconducteurs, une des premières étapes était de connaître les limites de la nanostructuration et du contrôle du stress dans le matériau 2D le plus connu et le plus intéressant mécaniquement ; le graphène.

**Résultats :** Le contrôle des contraintes statiques et des contraintes constitue un bloc de base, pour, plus tard, contrôler les vibrations et les phonons dans les 2D. L'ingénierie de la contrainte à l'échelle nanométrique (<10 nm) pour la nanomécanique définit, par extension, le comportement dynamique et les attentes de ces dispositifs. Pour connaître les limites de nanostructuration, nous avons nanostructuré du graphène monocristalin sur des très grandes distances (mm) et de très grande qualité obtenue par sublimation de substrat de SiC. La difficulté a consisté à développer une méthode de gravure du substrat sans dégrader les structures et le graphène.

Nous avons réalisé jusqu'à présent une concentration de contraintes jusqu'à 5% sur une nanoconstriction de graphène attachée à une structure de 40µm complètement suspendue (la figure 4 montre le cas d'une membrane de 20µm de longueur). Cet effet a été mesuré par détection optique, c'est-à-dire par micro spectroscopie Raman ou en photoluminescence pour les autres 2D.

**Contribution :** J'ai été à l'origine du projet, de la fabrication des dispositifs, des mesures, des simulations et de l'interprétation des résultats et de l'écriture. A. Ouerghi (Groupe mat2D) s'est occupé de la croissance du graphène épitaxié sur SiC.



**Figure 11** Concentrations de contraintes jusqu'à 4% sur une constriction dans une membrane de graphène suspendue. Ce résultat est établi par des analyses de spectroscopie Raman des résonances G et 2D.

**Actuellement** ; L'objectif est de reporter ces résultats et notre connaissance en la matière sur des matériaux 2D semiconducteurs pour créer des nouveaux dispositifs optoélectroniques. De nouveaux dispositifs, basés sur des microactuateurs sont en cours d'élaboration pour contrôler le stress dans les 2D comme le MoS<sub>2</sub>.

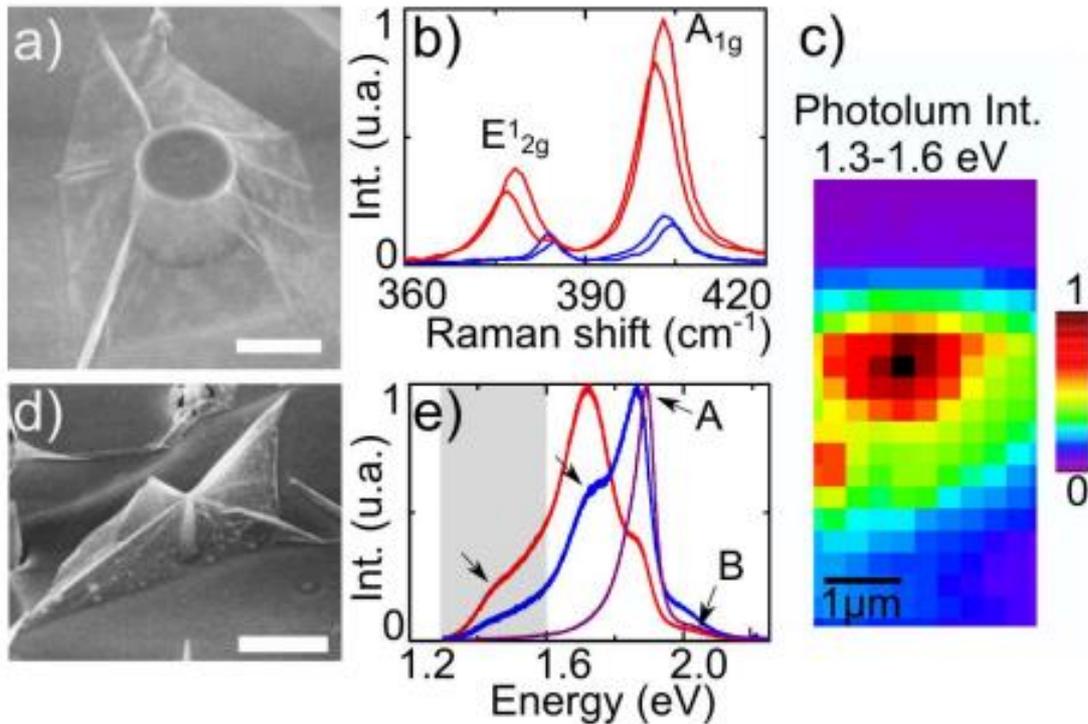
### 3.2 TMDs suspendus sur des piliers de SiO<sub>2</sub>

**Objectif** ; En parallèle de la nanostructuration du graphène, des points quantiques localisés et des émetteurs quantiques efficaces réalisés par nano-ingénierie de contrainte des TMDs<sup>152-155</sup> ont été mesurés en utilisant des réseaux de pics sur un substrat pour les matériaux 2D non suspendus. Les TMD sont des matériaux adaptés à de telles applications optiques en raison de leurs propriétés semi-conductrices avec différentes énergies de bande interdite et de la possibilité de régler finement leur dopage à travers les elongations. Lorsqu'une membrane TMD est déformée par des nanopiliers, la déformation influence fortement la structure de bande et permet ainsi la création de modes confinés pour l'électronique et l'optique (typiquement, 1% de déformation réduit la bande interdite d'environ 0,1 eV).<sup>156,157</sup>

**Résultats** : Dans cette optique, nous avons développé des systèmes composés de membranes MoS<sub>2</sub> suspendues déposées sur des réseaux de nanopiliers afin de trouver une corrélation entre la dimension de la nanostructure et les variations de déformation, de dopage et de température. Nous avons utilisé une monocouche déposée directement sur des réseaux de nanopiliers SiO<sub>2</sub>/Si agissant comme les pics d'un "tapis de fakir",<sup>58</sup> où la couche de MoS<sub>2</sub> elle-même est constituée de parties suspendues et non suspendues. Dans une configuration où les piliers sont largement séparés les uns des autres, il a été possible d'obtenir une structure de "tente" autour d'un ou plusieurs nanopiliers. La membrane 2D s'est conformée aux sommets des piliers, créant ainsi un gradient de déformation élevé le long de la tente. Ces structures permettent d'obtenir un fort effet piézo-phototronique dans les matériaux 2D et donnent lieu à des états atomiques artificiels au sein des membranes 2D.<sup>157</sup> Nous avons observé, par spectroscopie Raman, l'apparition de bandes interdites indirectes induites par une forte déformation (>1.5%) et une nanostructuration dans le MoS<sub>2</sub> monocouche. Nous avons réussi à séparer optiquement les effets de la déformation, du chauffage et du dopage en utilisant la spectroscopie Raman et à les contrôler en faisant varier la géométrie du dispositif lui-même. Nous avons mis en évidence une corrélation entre le comportement observé et le rapport d'aspect R/a du pilier de SiO<sub>2</sub> (où R est le rayon du pic et a, la longueur de séparation du pic).

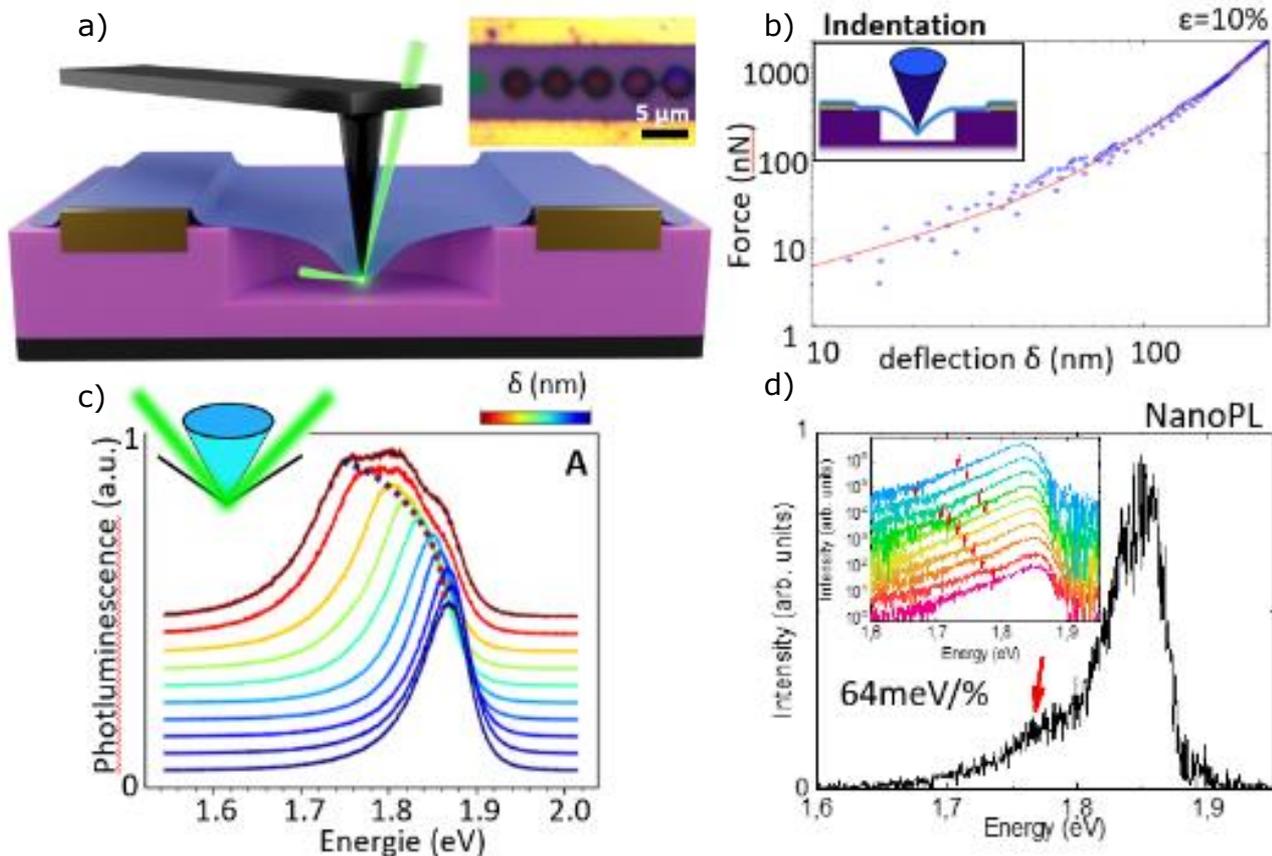
**Contribution** : J'ai été à l'origine du projet, de la fabrication des dispositifs, des mesures, des simulations et de l'interprétation des résultats et de l'écriture avec l'aide du reste du groupe mat2D et de Laurence Ferlazzo, ingénieure de recherche au C2N.

**Actuellement** ; L'objectif est de reporter ces résultats et notre connaissance en la matière sur des matériaux 2D semiconducteurs et des hétérostructures 2D sous indentation d'une pointe AFM et en milieu cryogénique.



**Figure 12 Stress induit de manière localisé dans les matériaux 2D.** a et d) Photos MEB d'une membrane monocouche de MoS<sub>2</sub> recouvrant un pilier de SiO<sub>2</sub>. b) Spectroscopie Raman entre la zone sous forte tension mécanique (rouge) et celle relaxé, loin de la structure (bleu). Le décalage du pic E<sup>1</sup><sub>2g</sub> indique une déformation locale de l'ordre de 2%. e) Mesure de photoluminescence an différents points le long de la structure. Les pics excitoniques principaux sont décalés vers les basses énergies avec un décalage de plus de 400meV. On voit l'apparition d'un pic vers 1.3eV qui correspond à une transition de gap indirect du matériau. Une cartographie de l'intensité de ce pic en c) montre qu'il apparait autour du pilier de SiO<sub>2</sub>.

### 3.3 Elongation de l'ordre de 10% sur des monocouches de WSSe, mesure TEPL et effet de diffusion et déplacement des charges et excitons par le stress



**Figure 13** Stress induit de manière localisé dans les matériaux 2D à l'aide d'une pointe AFM et mesuré par photoluminescence augmenté par pointe (TEPL) a) schéma du montage avec l'indentation d'une membrane en forme de tambour à l'aide d'une pointe AFM et mesure optique. En insert, l'image optique de l'échantillon. b) Calibration de la déflexion de la membrane et des déformations au bout de la pointe en fonction de la force appliquée. c) Evolution du spectre PL pour différentes valeurs de déflexion. Un décalage du pic vers les basses énergies est observé. En d) le signal TEPL avec la présence d'un petit pic (flèche rouge) apparaissant avec une dépendance de l'ordre de 64meV par % d'élongation. Cette variation correspond au signal PL émanant du bout de la pointe (82meV/%) selon les modèles DFT (coll. Marco Pala)

**Objectif ;** La plupart de ces travaux reposent sur l'indentation d'une pointe atomique d'un matériau 2D, qui est une technique aussi utilisée pour imprimer des motifs nanocontraints.<sup>71,158-160</sup> Cette approche est plus polyvalente et crée des contraintes bien plus grandes que pour le reste des méthodes. L'objectif fondamental de comprendre le mécanisme sous-jacent entre les propriétés mécaniques et optoélectroniques à l'échelle nanométrique nécessite un montage original. Il doit combiner une résolution spatiale à l'échelle nanométrique des différentes propriétés impliquées avec une bonne accordabilité en déformation. En combinant l'indentation de la pointe avec des mesures locales en champ proche du signal optique, il est possible d'atteindre ces objectifs.

L'imagerie à l'échelle nanométrique des propriétés mécaniques peut être obtenue par l'amplification en champ proche du signal de photoluminescence à la pointe.<sup>67,161</sup> Pour un matériau 2D déposé sur une bulle circulaire de 70 nm ou plus, la déformation est localisée à la périphérie des nanobulles individuelles.<sup>161</sup> Afin de concentrer la déformation au sommet de la pointe, il est important de minimiser les dimensions latérales. Notre système consiste en une pointe de force atomique métallique en contact avec une membrane suspendue d'un matériau 2D. Elle applique une force locale calibrée sur la membrane et crée une structure de "tente" dans le matériau 2D avec une distribution circulaire de la déformation. En combinaison avec des mesures optiques par laser, nous extrayons le signal typique de photoluminescence en champ lointain (FF) et le signal de photoluminescence renforcée par la pointe (TEPL). Nos mesures tiennent compte de la diffusion et du déplacement des excitons le long de la structure vers la zone fortement stressée créant un effet d'entonnoir au sommet de la nanopointe avec une densité d'excitons plus importante à cet endroit.

**Résultats :** La straintronique dans les matériaux 2D est la modulation et le contrôle des propriétés électroniques 2D par l'ingénierie de la déformation à l'échelle macro et nanométrique. Nous avons réalisé des mesures de nano-photoluminescence (TEPL), en collaboration avec Horiba, à l'aide d'un microscope à force atomique couplé à un système optique pour extraire localement la réponse optique d'une membrane monocouche WSSe suspendue en fonction de la déformation créée par une pointe métallique jusqu'à une déformation locale de 10%. Dans un premier temps, nous déduisons le signal de photoluminescence associé au matériau 2D situé directement sous la pointe. Nos données expérimentales sont ensuite confrontées à un premier modèle incluant la déformation, la distribution des contraintes, et l'évolution de la structure de bande du semi-conducteur WSSe. Cependant, nos mesures mettent également en évidence un signal TEPL supplémentaire, dont l'énergie varie encore plus fortement avec la déformation, 64 meV/%. Nous relierons l'amplification de ce signal à un effet de diffusion des excitons, que nous incluons dans un modèle plus complet. Nos résultats démontrent la capacité des mesures TEPL à explorer et à modéliser la physique locale des matériaux semi-conducteurs 2D soumis à des contraintes mécaniques extrêmes. Des modèles développés en interne puis à l'aide d'Alistair Rowe, de PMC, ont permis de démontrer nos propos et de discuter des phénomènes sous-jacents à la diffusion des excitons.<sup>162,163</sup>

**Contribution :** J'ai été à l'origine du concept, la fabrication des dispositifs avec l'aide d'Anis Chiout pour les transferts. De la mise en place de la collaboration avec Horiba avec A. Ouerghi. J'ai participé aux mesures, aux simulations et à l'interprétation des résultats et de l'écriture.

**Actuellement ;** L'objectif est de reporter ces résultats et notre connaissance en la matière sur des matériaux 2D semiconducteurs et des hétérostructures 2D sous indentation d'une pointe AFM et en milieu cryogénique. L'article est en cours de soumission

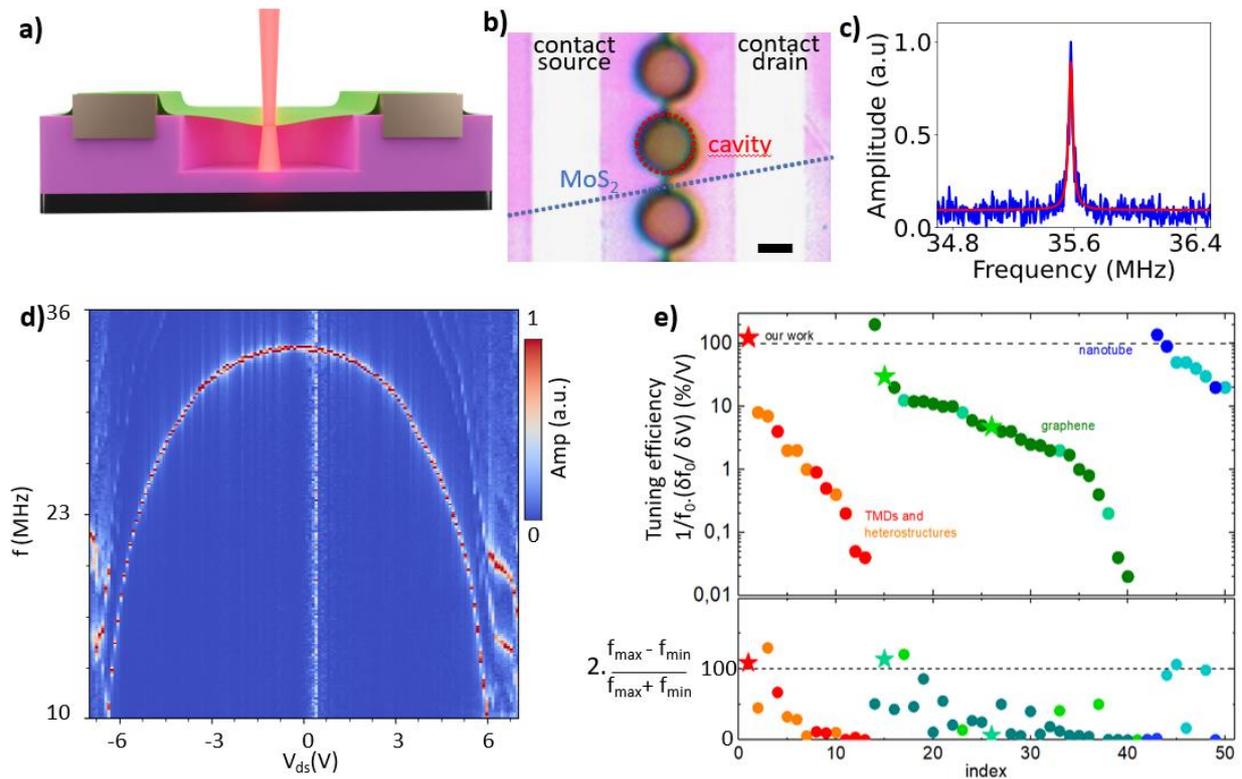
### 3.4 Accordabilité du stress en chauffant par effet Joule

La fréquence d'un instrument de musique, comme une corde de guitare, est accordable sur plus d'une octave, c'est-à-dire un rapport de deux entre la fréquence maximale et minimale. Elle se définit comme  $f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , dans laquelle k est la constante de rappel et m la masse du résonateur. Pour être intégrée avec succès dans des dispositifs ou des capteurs, la fréquence du résonateur

doit être accordée aux modes des autres composants. Lorsque les dimensions sont réduites à des tailles nanométriques, un accord aussi précis est difficile à réaliser in-situ. Il existe donc une demande pour des techniques simples et robustes permettant d'accorder des résonances mécaniques à l'échelle nanométrique, et pour des nanorésonateurs pouvant être accordés sur une large fenêtre de fréquence. Parmi les différents nanorésonateurs, les nanotubes de carbone et les matériaux bidimensionnels (2D) ont démontré les meilleures performances pour l'accord mécanique des fréquences, notamment le graphène, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), les hétérostructures 2D<sup>76-87</sup>, le graphène<sup>89,164,165,140,166-170,141,171-180,91,181-186</sup> et les nanotubes.<sup>187-193</sup> Nous passons en revue plus de 50 articles présentant différentes méthodes de modulation de la fréquence des modes de vibration à l'aide d'une simple tension. Certains détiennent des records en matière de détection de masse<sup>88</sup> ou de force<sup>89,90</sup>, ce qui les rend très intéressantes pour des applications ou des dispositifs, mais aucun n'a encore réussi à ajuster efficacement la fréquence sur une grande fenêtre, c'est-à-dire plus d'une octave.

Lorsqu'il est combiné à la nanomécanique 2D, le transport thermique devient tout à fait passionnant, car les matériaux présentant un large panel de conductivités thermiques<sup>99,101</sup> et une anisotropie extrême<sup>103</sup>, sont réunis avec des techniques permettant de caractériser leurs propriétés intrinsèques<sup>46</sup> et des mesures thermiques avec une sensibilité à la température meilleure que les techniques de spectroscopie Raman standard<sup>87</sup>. Il existe également des applications simples de dispositifs, comme le montre une membrane de graphène monocouche utilisée comme bolomètre rapide (capteur de chaleur) avec une précision de l'ordre du pW / Hz<sup>0,5</sup>, comparable aux meilleurs détecteurs actuels.<sup>91</sup> Il convient de noter que les matériaux 2D ont également radicalement modifié notre compréhension du transport thermique à faible dimensionnalité, prouvant que les modèles conventionnels établis pour les cristaux 3D conventionnels ne s'appliquent plus à l'échelle nanométrique.<sup>53,194,195 54,98</sup>

Nous concevons ici un résonateur nanomécanique accordé thermiquement, qui se situe à l'interface entre le transport thermique dans les matériaux 2D et la nanomécanique, avec un accent sur l'actionnement électrothermique des vibrations mécaniques et leur accord en fréquence.



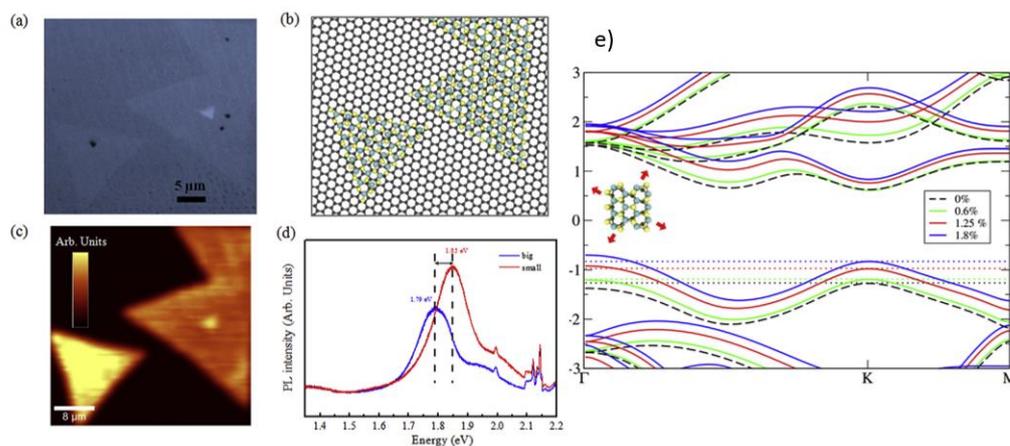
**Figure 14 - Le chauffage par effet Joule a induit un accord des vibrations.** (a) Schéma de la membrane MoS<sub>2</sub> suspendue dans une configuration de transistor à grille arrière, contactée latéralement par deux électrodes en or (b) Image de l'échantillon par microscopie optique. Les lignes en pointillés servent de guide à l'œil pour localiser la cavité et le cristal de MoS<sub>2</sub>, la barre d'échelle est de 2 μm (c) Réponse mécanique de la membrane assemblée au voisinage de 35,6 MHz, telle que mesurée par notre technique optique. Le facteur de qualité à température ambiante est  $Q = 1040$ . (d) Variation de la fréquence en fonction de  $V_{ds}$  ( $V_g = 1V$ ). Elle montre une énorme accordabilité de la fréquence de 34 à 10 MHz pour une variation de  $V_{ds}$  de 7V. Un fort adoucissement de la fréquence est observé. (e) Valeurs de l'efficacité d'accord en fréquence  $Tf_V$  and  $Tf_A$  pour notre travail (indice=1) et d'autres références sur les TMDs et les hétérostructures 2D.

### 3.5 Ingénierie du stress par le couplage intercouches entre matériaux 2D

**Objectif** ; L'objectif est de maîtriser la fabrication d'hétérostructures 2D et le lien entre structures de bandes, angle et stress dans les matériaux 2D. A partir d'une meilleure compréhension des phénomènes fondamentaux de couplage intercouches des matériaux 2D, nous voulons savoir s'il est possible de contrôler et d'ingénierie les échantillons, à l'avance et dans quelles limites.<sup>8,129</sup>

Les hétérostructures verticales MoS<sub>2</sub>/graphène atomiquement fines sont des candidats prometteurs pour les technologies nanoélectroniques et optoélectroniques. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques et électroniques d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> dopée n sur des hétérostructures vdW bicouches de graphène dopé p. Nous démontrons une déformation non uniforme entre deux angles d'orientation différents du MoS<sub>2</sub> sur le dessus du graphène épitaxial bicouche. Une baisse significative du mode E<sub>2g</sub><sup>1</sup>, une légère baisse du mode A<sub>1g</sub><sup>1</sup>, ainsi qu'un décalage et une extinction de la photoluminescence sont observés entre deux monocouches de MoS<sub>2</sub> orientées différemment par rapport au graphène ; ceci pourrait être principalement attribué à la transition induite par la contrainte de la bande interdite directe à la bande interdite indirecte dans la monocouche de MoS<sub>2</sub>. De plus, nos calculs théoriques sur les monocouches de MoS<sub>2</sub> différemment orientées sont en parfait accord avec le comportement observé expérimentalement des feuilles de MoS<sub>2</sub> orientées différemment sur le graphène épitaxial bicouche. Par conséquent, nos résultats montrent que l'ingénierie de la bande interdite induite par la déformation des monocouches de MoS<sub>2</sub> dépend de l'angle d'orientation entre les couches empilées. Ces résultats pourraient constituer un nouveau moyen intéressant de tirer parti des possibilités du MoS<sub>2</sub> et d'exploiter en profondeur les capacités des hétérostructures de van der Waals MoS<sub>2</sub>/graphène.

Une publications plus récentes du groupe reprend ce concept dans les hétérostructures pour l'étendre à la dépendance du couplage strain mécanique et couplage spin-orbite<sup>8,129</sup>



**Figure 15 – Relation entre figure de Moiré, angle et élongation planaire dans les matériaux 2D mesuré par l'optique et la photoémission.** (a) Image optique des monocouches/bicouches de MoS<sub>2</sub> transférées sur le substrat de graphène épitaxial, (b) Structure schématique en 3D des monocouches de MoS<sub>2</sub> sur un substrat de graphène sur SiC; (c) Cartographie d'intensité typique de micro-photoluminescence des hétérostructures monocouche à base de MoS<sub>2</sub>/graphène épitaxial, (d) Spectres de photoluminescence correspondant aux grandes (courbe bleue) et petites (courbe rouge) triangles de MoS<sub>2</sub> sur le graphène avec des orientations différentes. (e) Structures de bande calculée du MoS<sub>2</sub> monocouche sous différents niveaux de contrainte biaxiale uniforme.

**Contribution :** Dans ce travail initié par Abdelkarim Ouerghi, j'ai contribué aux mesures PL et Raman et à la compréhension globale de l'analyse.

**Actuellement ;** Nous fabriquons de multiples hétérostructures et nous sommes plus à même de prédire le comportement des structures à partir de ce travail et des mesures de spectroscopie Raman et PL.

## 4 COUPLAGE MECANIQUE

### 4.1 Static deflection of a circular membrane

196-201

**Objectif ;** Il a fallu définir et surtout reprendre, au propre, les différents modèles décrivant les déformations statiques puis les modes de vibrations mécaniques d'une membrane 2D. En effet, Nous avons dû implémenter, dans la description de la fréquence de vibration, des termes supplémentaires comme la dilatation thermique ou l'effet due à des transitions de phase et donc des elongations dans le plan de la membrane. Les modèles existants sont soit simplifiés et ne peuvent pas prendre en compte ses termes supplémentaires (mais les modèles sont à minima corrects) ou soit sont incomplets, soit simplement faux.

Nous considérons une plaque très mince, entièrement clampée, dans la limite de la membrane et négligeons la rigidité en flexion de notre résonateur 2D. En coordonnées circulaires, la forme statique  $w(r)$  d'un résonateur à tambour complètement clampé est supposée être une forme parabolique ;

$$w(r) = z \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1)$$

Avec  $z$  la déviation à  $r=0$  et  $R$  le rayon de la membrane

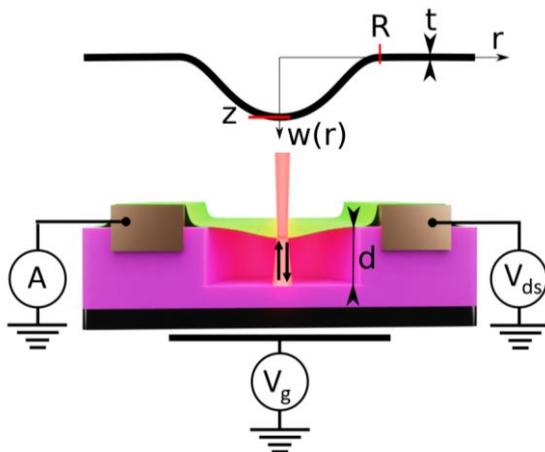


Figure 16 – Schéma du modèle de membrane 2D

L'énergie élastique  $U_{el}$  est la somme de l'énergie de flexion  $U_b$  et de l'énergie potentielle  $U_T$  qui provenant de sa tension. Dans notre cas, nous avons déjà démontré que notre membrane est

dans la limite de la tension. Nous n'avons considéré que l'énergie de déformation par unité de volume, définie comme suit <sup>199,202,203</sup>;

$$dU_{el} \approx dU_T = \sum_{i=r,\theta} \sum_{j=r,\theta} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (2)$$

La géométrie en forme de tambour a une symétrie centrale. Nous considérons  $w$  la déviation latérale,  $u$  le déplacement radial et  $\varepsilon_{r,\theta}$  la déformation radiale et angulaire et nous pouvons écrire ;

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr}(r) dr &= \varepsilon_r(r) dr = \frac{\partial u}{\partial r} \cdot dr + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial r} \right)^2 \cdot dr \text{ et } \varepsilon_{\theta\theta}(r) = \varepsilon_\theta \\ &= \frac{u}{r} \text{ and } \varepsilon_{r\theta} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Ici,  $\partial u / \partial r$  est l'allongement radial. Dans notre cas, nous remplaçons ce terme par les termes de déformation-contrainte radiale initiale  $\varepsilon_0 - \sigma_0$  qui sont considérés comme uniforme le long de l'échantillon.  $2\pi R \cdot \varepsilon_0 = \iint \varepsilon_0 r dr d\theta$ . D'après la loi de Hooke, si la déformation tangentielle est supposée égale à 0, on a  $\sigma_r - \sigma_0 = \frac{Et}{(1-\nu^2)} \varepsilon_r$  avec  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $E$  le module d'Young. Finalement, cela donne

$$U_{el} = \frac{1}{2} \frac{Et}{(1-\nu^2)} \int_0^{2\pi} \int_0^R \left( \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial r} \right)^2 \right)^2 r dr d\theta \quad (4)$$

En d'autres termes ;

$$U_{el} = \frac{2\pi Et z^4}{3(1-\nu^2)R^2} + \frac{\pi E \varepsilon_0 t z^2}{(1-\nu^2)} + \frac{\pi Et \varepsilon_0^2 R^2}{2(1-\nu^2)} \quad (5)$$

$$U_{el} = \frac{\pi Et}{(1-\nu^2)} \cdot \left( \frac{2z^4}{3 \cdot R^2} + \varepsilon_0 z^2 + \frac{\varepsilon_0^2 R^2}{2} \right) \quad (6)$$

$$U_{el} = \frac{\pi Et}{(1-\nu^2)} \cdot z^2 \left( \frac{2z^2}{3 \cdot R^2} + \varepsilon_0 \right) + \frac{\pi Et}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{\varepsilon_0^2 R^2}{2} \quad (7)$$

Le deuxième terme est l'énergie initiale  $U_{init}$  résultant de la contrainte initiale ;  $U_{init} = 1/2 \int \sigma_0 \varepsilon_0 r dr d\theta$ .

Si l'on définit le stress total  $T$  pour un petit angle  $d\theta$  appliqué à la membrane comme la somme des stress initiaux et du stress due à la déflexion de la membrane pour le même angle, on a ;<sup>199</sup>

$$T(z) = T_0 + T_D(z) = T_0 + \varepsilon_D(z) \frac{Et}{(1-\nu^2)} \quad (8)$$

$$T(z) = T_0 + \frac{Et}{(1-\nu^2)} \frac{1}{R} \int_0^R \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\partial w}{\partial r} \right)^2 dr = T_0 + \frac{2}{3} \frac{Et}{(1-\nu^2)} \frac{z^2}{R^2} \quad (9)$$

Si on intègre  $T$  sur tous les angles  $\int_0^{2\pi} d\theta$ , et multiplie par  $z^2 \cdot t/2$ , On retrouve le premier terme dans  $U_{el}$ , c'est à dire ;

$$U_{el} = \frac{1}{2} \cdot z^2 \cdot 2\pi \cdot T(z) \cdot + U_{init} \quad (10)$$

Cette notation sera importante pour la description dynamique de notre membrane.

Nous notons également que, avec une notation similaire et une symétrie centrale, l'énergie de flexion est définie comme suit <sup>200</sup>;

$$U_B = \frac{1}{24} \frac{Et^3}{(1-\nu^2)} \int_0^{2\pi} \int_0^R \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} \right)^2 r dr d\theta \quad (11)$$

Il est également intéressant de décrire l'énergie électrostatique  $U_C = 1/2 C_g V_g^2$  ) et de développer le terme de capacité pour les petites déviations tel que  $C_g = C_0 + C'z + C''z^2/2$  où  $C' = dC_g/dz$  et  $C'' = d^2C_g/dz^2$ . Alors la force électrostatique est

$$\begin{aligned} U_C &= \frac{1}{2} C_0 V_g^2 + \frac{1}{2} C' z V_g^2 + \frac{1}{4} C'' z^2 V_g^2 = \frac{1}{2} V_g^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \iint \left( \frac{1}{d^1} + \frac{w}{d^2} + \frac{w^2}{d^3} \right) r dr d\theta \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_0 \pi R^2}{d^1} \right) V_g^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_0 \pi R^2}{2d^2} \right) z V_g^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{\epsilon_0 2\pi R^2}{3d^3} \right) z^2 V_g^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Nous pouvons remarquer le signe moins apparaissant dans la force résultante  $F_C = dU_C/dz = -1/2 dC_g/dz V_g^2$  ) car nous devons appliquer une tension fixe  $V_g$  avec une batterie externe <sup>204,205</sup> et nous devons considérer le travail virtuel effectué sur la source de charge  $U_b = -C_g V_g^2$  quand on décrit l'énergie stockée dans le condensateur. On peut aussi déduire, par dérivation, l'énergie, travaillant à charge constante,  $U_C = 1/2 q^2 / C_g$ .

La position d'équilibre  $z$  est définie par le minimum d'énergie avec  $\partial(U_{el} + U_C)/\partial z = 0$ .

$$\frac{8\pi Et}{3(1-\nu^2)R^2} z^3 + \left( \frac{2\pi E \epsilon_0 t}{(1-\nu^2)} - \frac{1}{2} C'' V_g^2 \right) z - \frac{1}{2} C' V_g^2 = 0 \quad (13)$$

C'est une équation polynomiale de la forme  $z^3 + az + b = 0$  avec des solutions définies par la méthode de Cardan ;

$$z = \left( (-b - \sqrt{\Delta})/2 \right)^{1/3} + \left( (-b + \sqrt{\Delta})/2 \right)^{1/3} \text{ et avec } \Delta = b^2 + 4a^3/27 \quad (14)$$

Cette relation définit une relation entre  $z$  et  $V_g$ . Elle est valable dans un régime où la force capacitive  $V_g$  n'est pas négligeable ( $V_g$  élevé) ou lorsque cette déformation initiale a elle-même induit une certaine déflexion. A faible  $V_g$  et pour une déformation dans le plan  $\epsilon_r = \partial u / \partial r$ , on est dans un régime sans déflexion ( $w=z=0$ ) et  $U_{el} = \pi E t \epsilon_0 R^2 / 2(1-\nu^2)$ .

Il faut noter qu'une modification du stress dans le plan ne modifiera pas la position d'équilibre et ne créera pas de déflexion. Par contre elle agira sur la fréquence de vibration. Une vibration est une déflexion oscillante ( $w \neq 0$ ) et une tension statique peut venir modifier cette fréquence de résonance.

### Déflexion en dynamique de la membrane

Dans cette section, nous transformerons  $w \rightarrow w + w_{AC}$  et  $F_C \rightarrow F_C + F_{AC}$ . Cependant, nous supposerons également que  $T_M(z)$  et  $\sigma_R$  sont constants car la contribution d'une petite oscillation autour de la position d'équilibre à la contrainte convergera vers 0 dans un potentiel harmonique

symétrique. L'équation 10 montre que notre système est équivalent à un ressort qui peut vibrer. La principale différence réside dans la constante du ressort lui-même qui dépend de l'amplitude de la déviation.

L'équation du mouvement dans ce cas, est;<sup>201</sup>

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = -\kappa \nabla^4 w + T \nabla^2 w + \frac{F_c}{\pi R^2} \quad (15)$$

En coordonnées polaires,  $\nabla^2$  is  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}$ ,  $\rho$  est la densité de masse 2D et  $\kappa$  est la rigidité en flexion. Nous savons que le terme de flexion est négligeable dans notre cas<sup>29</sup>. Comme prévu, cette équation donne le même résultat pour  $z$ ,  $T_M$  et  $F_C$  et confirme notre description de l'oscillateur harmonique soumis à une force  $F_C$ . En ce qui concerne la contrepartie dynamique, la forme du mode d'une membrane circulaire peut être exprimée en utilisant  $J_0$ , la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0<sup>206</sup>. En considérant les conditions limites de clampage sur la circonférence, la forme de mode de la résonance est :

$$w_{AC}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta z_n \cdot J_0 \left( \lambda_n \frac{r}{R} \right) e^{-i\omega_n t} \quad (16)$$

Où  $\delta z_n$  est l'élongation dynamique d'amplitude complexe au centre. Pour le mode fondamental  $\lambda_0 = 2.405..$

Lors de la vibration de cette membrane, la fréquence d'oscillation  $f_0$  peut être décrite par un oscillateur harmonique avec une constante de ressort  $k$  et une masse effective  $m$  ;

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad (17)$$

La constante de ressort peut être obtenue par la dérivation au second ordre de l'énergie potentielle totale, avec la contribution élastique  $U_{el}$  et électrostatique  $U_c$  et la masse effective peut être obtenue à partir de l'expression de l'énergie cinétique  $U_{cin}$

$$U_{cin} = \frac{1}{2} m_{eff} \delta z^2 \quad (18)$$

Et aussi

$$U_{cin} = \frac{\rho}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^R w(r)^2 r dr d\theta = 2\pi \frac{\rho}{2} \int_0^R \left( \delta z \cdot J_0 \left( 2.405 \frac{r}{R} \right) \right)^2 r dr \quad (19)$$

$$U_{cin} = 0.136\pi\rho R^2 \delta z^2$$

Cela donne:

$$m_{eff} = 0.271\rho\pi R^2 \quad (20)$$

La constante de raideur est définie par  $k = \partial^2(U_{el} + U_c)/\partial z^2$ , On peut dériver la constante de raideur si on prend l'équation 10 et 13;

$$U_{el} = \frac{1}{2} \cdot z^2 \cdot 2\pi \cdot T(z) + U_{init} \quad (21)$$

Cela donne  $k = T_0 + \frac{12}{3} \frac{Et}{(1-\nu^2)} \frac{z^2}{R^2} - \frac{1}{2} C'' V_g^2 = T_2$  avec une tension renormalisée  $T_2$ , par rapport à  $T$ , qui prend en compte la dépendance  $z$  de  $T$  et le terme de ramollissement capacitif. Nous pouvons écrire la fréquence de résonance du mode fondamental comme suit

$$f_0 = \frac{2.405}{2\pi R} \sqrt{\frac{T_2}{\rho}} \quad (22)$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2.405^2 \left( T_0 + \frac{12}{3} \frac{E}{(1-\nu^2)} \frac{z^2}{R^2} \right)}{R^2 \rho} - \frac{\epsilon_0 V_g^2}{0.271 \times 3 \cdot d^3 \cdot \rho}} \quad (23)$$

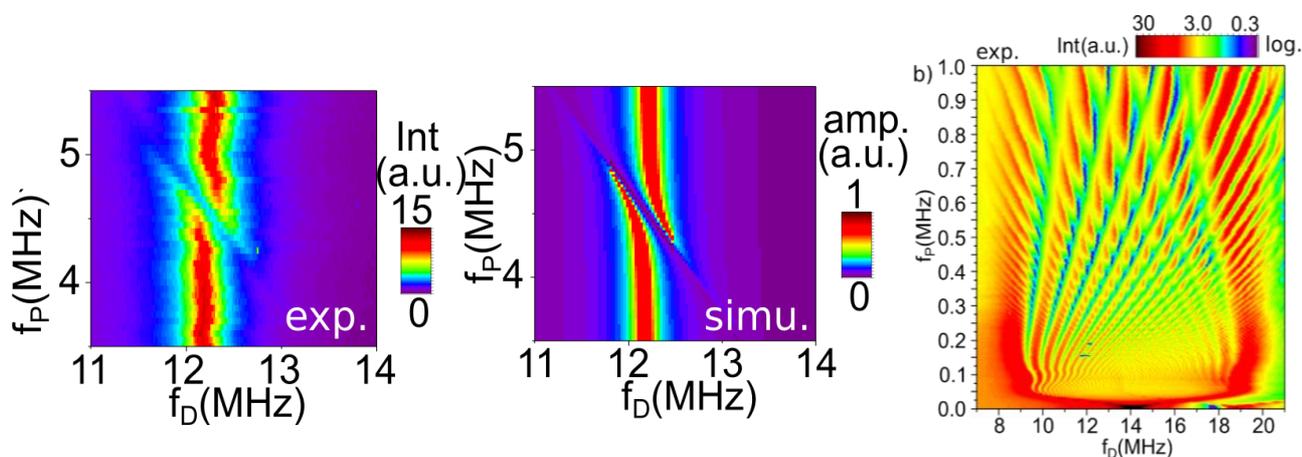
Si nous intégrons dans cette équation, la flexion de la membrane, définie dans l'équation 11, nous obtenons une expression comme ;

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{2.405^4 \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \frac{1}{R^4 \rho} + 2.405^2 \frac{T_0}{R^2 \rho} + 2.405^2 \frac{12}{3} \frac{Et}{(1-\nu^2)} \frac{z^2}{R^4 \rho} - 1.23 \frac{\epsilon_0 V_g^2}{d^3 \rho}} \quad (24)$$

Avec  $z$  définie par l'équation 14.

**Conclusion ;** L'équation 24 à l'élégance de montrer qu'une elongation dans le plan de la membrane ne tient qu'à un seul terme, les autres étant relié à la déflexion ou à la rigidité de flexion. La démonstration montre aussi de manière claire, comment peut-on faire apparaitre le terme de capacitive softening.

## 4.1 Couplage intermode et intramode et peigne de fréquence mécanique <sup>9</sup>



**Figure 17 : Couplage mécanique** (Gauche) Couplage mécanique cohérent, intermodes, entre deux modes à  $f_1 = 12,2$  MHz et  $f_2 = 16,7$  MHz, en fonction de la fréquence de pompage  $f_P$  et de la fréquence de pilotage  $f_D$ . (Centre) La simulation correspondante du couplage intermodes. (Droite) Couplage intramodes entre le mode principal et les harmoniques de la pompe sur plus d'une octave. La plus grande particularité de ces résultats est le nombre très élevé d'harmoniques du signal de pompe à prendre en compte afin de reproduire l'expérience.

**Objectif ;** Parmi toutes les différentes classes de résonateurs mécaniques, les nanotubes de carbone et les membranes constituées de matériaux 2D se distinguent par des masses ( $m$ ) et des constantes de rigidité très faibles ( $k$ ). Cette spécificité a été utilisée pour développer les meilleurs détecteurs externes de masse et de force. Dans ces résonateurs, la loi de Hooke qui définit la relation entre force et allongement,  $F=k.\Delta x$ , possède une constante élastique fortement accordable. Avec une simple tension de grille, de tels systèmes peuvent atteindre une tunabilité de fréquence très efficace, de l'ordre de  $\sim 100\%$  (quelques MHz / V) pour une résonance principale dans les dizaines de MHz, tandis que la tunabilité d'autres résonateurs typiques est d'environ 1% de fréquence. En exploitant cette forte tunabilité à de multiples résonances mécaniques, il est possible de créer des systèmes mécaniques avec un couplage fort et cohérent entre plusieurs résonances. Un objectif à atteindre concernant les vibrations et les phonons est d'obtenir l'analogie mécanique du peigne de fréquence optique où le signal résultant est une somme de résonances périodiques séparées par la fréquence de pompe paramétrique sur une large bande passante (i.e. plus d'une octave). Jusqu'à présent, les observations se sont limitées au couplage avec les premières harmoniques du signal de pompe ( $M=4$ ).

**Résultats ;** Dans ce travail, nous avons proposé de mesurer des vibrations mécaniques avec une excitation électrique standard et une détection optique sur une monocouche suspendue de  $\text{MoS}_2$ . A température ambiante, nous étudions un fort couplage paramétrique entre deux modes mécaniques différents à  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , et entre la vibration principale autour de 14 MHz et une fréquence de pompe paramétrique à  $\omega_P$ . Nous montrons en particulier la génération d'un nombre élevé de bandes latérales à des fréquences  $\omega \pm m \omega_P$ . Cela s'accompagne d'un peigne de fréquence à large bande spectrale (jusqu'à 100 harmoniques), permettant une manipulation cohérente des phonons. En raison de la nature de nos résonateurs, à partir de matériau 2D, nous obtenons un couplage efficace entre deux modes mécaniques, puis entre un mode mécanique unique et un grand nombre d'harmoniques du signal de pompe, jusqu'à  $M = 100$ .

**Contribution ;** J'ai été à l'origine du projet, de la fabrication des dispositifs, des mesures, des simulations et de l'interprétation des résultats et de l'écriture.

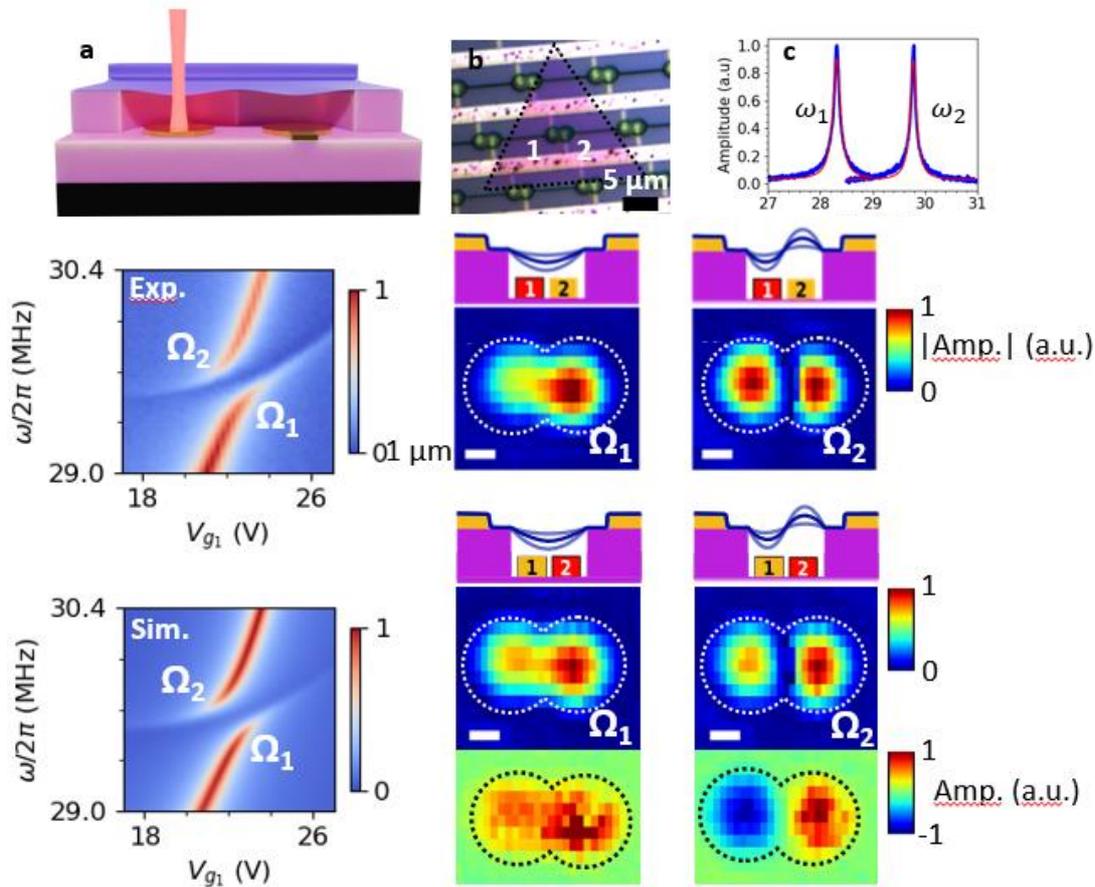
## 4.2 Cartographie d'un couplage fort entre 2 membranes mécaniques

**Objectif ;** Après avoir étudié les couplages de modes localisés dans une même membrane 2D, nous avons essayé de coupler deux mode mécaniques délocalisés sur deux membranes.

**Résultats ;** L'ingénierie des modes mécaniques et des couplages cohérents dans les nanorésonateurs ont reçu une forte attention ces dernières années dans le cadre de la manipulation d'information. Deux tambours suspendus peuvent être couplés mécaniquement par un pont mécanique, un support commun ou par la superposition de leurs modes mécaniques. Les résonateurs mécaniques 2D<sup>207</sup> et autres nanotubes sont intéressants pour leurs faibles masses, faibles constantes de raideur et des fréquences de résonance accordables sur plus d'une octave mais aussi pour la possibilité de contrôler efficacement le couplage entre deux membranes 2D<sup>169,208-211</sup> ou fils 1D.<sup>212,213</sup> Avec l'avantage que le couplage est cohérent même à l'ambiante. Dans notre étude, nous avons cartographié le couplage de 2 tambours de 3R-WSe<sub>2</sub>, individuellement couplés à des grilles locales et possédant un recouvrement des modes de plus de 10%. Dans cette configuration de couplage, en accordant largement le couplage entre les modes, il est possible de transiter d'un système considérant deux membranes séparées et des modes localisés autour de chaque tambour à une situation où le couplage est extrêmement fort et où les deux modes sont délocalisés le long du système plus large formé par l'union des deux tambours. A l'extrême, pour un couplage parfait, on converge vers un résonateur plus grand possédant des modes harmoniques,  $n=1,2,\dots$ . Nous avons pu varier le couplage jusqu'à 5% des fréquences de résonances à l'aide de simples tensions de grilles.

**Contribution ;** J'ai été à l'origine du projet, Ce travail est le travail de mon doctorant anis Chiout et de moi-même. Le WSe<sub>2</sub>, obtenu par CVD, provient du groupe (Fabrice Oehler)

**Actuellement :** Publication en cour d'écriture. De futurs géométries, déjà fabriqués, vont être étudiées pour améliorer encore plus les facteurs de couplage avec de multiples résonateurs. Un cryostat à circuit fermé d'hélium nous permet actuellement d'effectuer ces mesures à basses température (3 à 300K),



**Figure 18 : Caractérisation des nanodrums WSe<sub>2</sub>.** (a) Configuration opto-électromécanique utilisant deux grilles locales pour exciter, électriquement et individuellement, deux nanotambours 2D. Les nanotambours sont couplés par recouvrement des fonctions d'onde. Un laser rouge mesure les vibrations. (b) Image optique de l'échantillon. Le cristal de WSe<sub>2</sub> est violet sur l'image. Les nanotambours sont étiquetés 1 pour celui de gauche et 2 pour celui de droite. (c) La fréquence de résonance des deux résonateurs. **Couplage entre 2 les modes mécaniques** (d) Mesure expérimentale de l'anti-croisement dans la région de couplage conduisant à un couplage  $g = 255\text{kHz}$ . (e). Simulation de l'anti-croisement (f) Forme du mode vibratoire  $\omega_1$  du nanotambour 1 sous excitation sur  $V_{g1}$ . (g) Forme du mode vibratoire  $\omega_2$  du nanotambour 2 sous excitation sur  $V_{g2}$ . (h) et (i) sont les cartographies du mode en dessous de l'anti-croisement (I) et du mode au-dessus (II) respectivement. La grille utilisée pour l'actionnement sur ces modes n'affecte pas leurs formes. Les modes en (f) et (g) sont localisés et les modes en (h) et (i) sont délocalisés. Barre d'échelle :  $1\ \mu\text{m}$ . Le croquis des figures (f) à (i) représente la forme du mode avec la grille d'excitation indiquée en rouge.

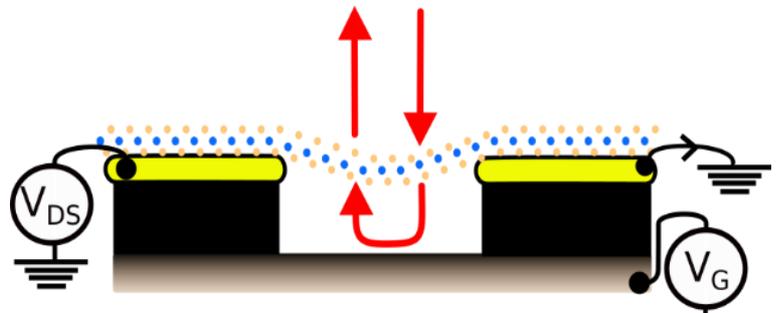
## 5 DETECTION OPTOMECHANIQUE ET MATIERE CONDENSEE

**Le projet propose d'utiliser l'excellente sensibilité aux forces des systèmes mécaniques faites de matériaux 2D pour sonder et mettre en avant les diverses propriétés intéressantes de ces mêmes matériaux 2D.**

Les semiconducteurs 2D à métaux de transitions dichalcogénures (TMDs), comme le MoS<sub>2</sub>, permettent d'innover dans le domaine des transistors électroniques<sup>214,215</sup> ou des diodes en optoélectronique à travers des effets fondamentaux comme la supraconductivité ou la "valleytronic". De plus des propriétés importantes comme les forts énergies excitoniques, le fort couplage spin-orbite et la valeur de la bande interdite peuvent être fortement modulés par des simple stress mécaniques<sup>150,149,216</sup>. Il est maintenant clair que la nature des 2D et la large diversité des TMDs sont au cœur d'applications hybridant différents propriétés comme la ferroélectricité et la piezélectricité<sup>217</sup>, des photodiodes efficaces et la piezophotonique<sup>149,218,219</sup>, les ondes de densité de charge et les dispositifs à mémoires de charge<sup>220</sup>, la mécanique et l'émission de photons uniques<sup>150-221</sup>, la compressibilité électronique et les vibrations mécaniques<sup>204</sup>. Pour résumer, la capacité des matériaux d'épaisseur monoatomiques pour concaténer de multiple et intéressantes propriétés dans un seul composant représente une opportunité unique pour créer des nouveaux dispositifs à l'interface entre l'optoélectronique et la nanomécanique.

**Dans ce contexte, des outils nouveaux, atypiques, avec un large spectre d'application, sont nécessaires pour appréhender et sonder toute cette diversité. Parce que les vibrations mécaniques sont sensibles aux forces et donc à de nombreux phénomènes physiques externes comme intrinsèques, la nanomécanique est un moyen élégant pour explorer profondément les comportements intrigants des dichalcogénures de métaux de transition 2D (TMD).**

Les systèmes mécaniques ont été au cœur de récentes découvertes en physiques, de la détection des ondes gravitationnelles<sup>222</sup> au record de sensibilité de masse<sup>223</sup> et de force<sup>224</sup>. C'est une sonde récente de phénomènes de la matière condensée et de la mécanique quantique<sup>225-204</sup>. Par exemple, avec le record de sensibilité de masse (dans le yoctogramme soit la masse d'un proton) avec un nanotube de carbone suspendu, ce qui a ouvert des expériences en matière condensé et physique des surfaces<sup>226,227</sup>. La mécanique permet de détecter et mieux comprendre des transitions de phase superfluides<sup>225,227</sup>, la compressibilité électronique<sup>204</sup>, ou la diffusivité thermique<sup>228</sup> et d'autres types de transition de phase. Depuis 2007<sup>110,229</sup>, l'émergence des membranes suspendues épaisses d'un seul atome, avec d'énormes rapport d'aspect géométriques, a amené une nouvelle vision sur les nanorésonateurs mécaniques avec de faibles masses et surtout de faibles constantes de raideur<sup>148</sup>, une haute résistance à l'élongation, une forte tunabilité de la fréquence de résonance et des effets non



**Figure 19 : Schéma de notre membrane 2D suspendue et de la plateforme opto-électro-mécanique.**

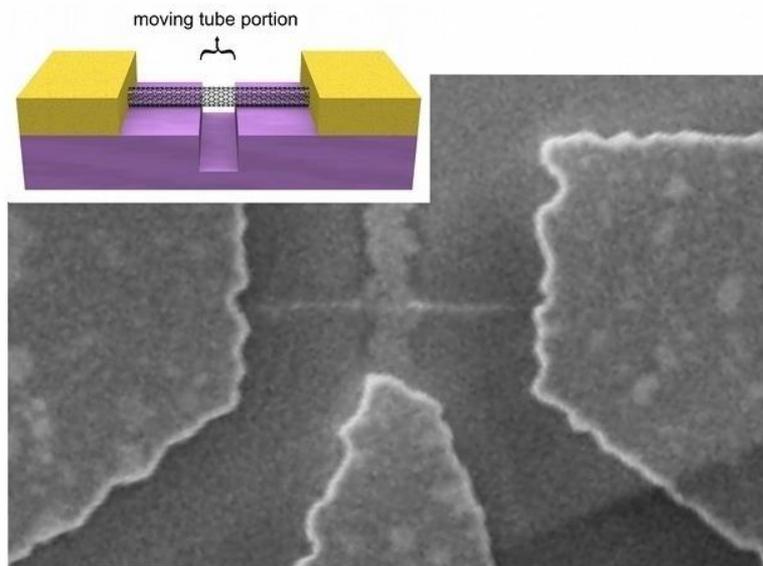
linéaires importants<sup>41</sup>. La nanomécanique représente une sonde directe des propriétés du MoS<sub>2</sub>, mentionnés précédemment. Par exemple, une transition de phase peut créer un stress ou un ramollissement de la membrane, des accumulations de charge ou de nouveaux canaux de dissipation dans le système. Chacun est directement transduit dans une modification de la vibration mécanique et mesurable.

## 5.1 Détection de masse de l'ordre du Yoctogramme

A l'aide d'une balance dont le principe est centré autour de la vibration de courts nanotubes de carbone, nous avons mesuré des masses aussi minuscules qu'un yoctogramme. Moins de la masse d'un proton, un yoctogramme équivaut à un milliardième de milliardième de milliardième de gramme ( $1 \text{ yg} = 10^{-27} \text{ kg}$ ).

Les balances les plus sensibles précédemment étaient capables de mesurer des masses à une centaine de yoctogrammes près. Elles s'appuient sur la vibration des nanotubes lorsqu'une masse leur repose dessus. En effet, il suffit de calculer la variation de fréquence de vibration de ces nanotubes, avant et après le dépôt de la masse, pour en déduire la masse de la particule ou de la molécule reposant sur ces derniers.

Nous avons pu mesurer des masses encore plus petites, en utilisant des nanotubes plus courts. La résolution s'en est trouvée améliorée, à basse température. L'équipement a été placé dans des conditions proches du vide, pour minimiser les interférences avec d'autres atomes, en prenant bien soin d'éliminer les derniers atomes égarés en augmentant la température des nanotubes, perturbant ainsi toutes liaisons potentielles avec d'autres atomes. Nous avons démontré que la sensibilité de notre résonateur atteint la masse d'un proton unique (soit 1,7 yoctogrammes). Ensuite, le capteur a été en mesure de peser des atomes de xénon de l'ordre de  $10^{-21}$  grammes. C'est ainsi la première balance capable de détecter un seul proton, qui pèse 1,7 yoctogramme.

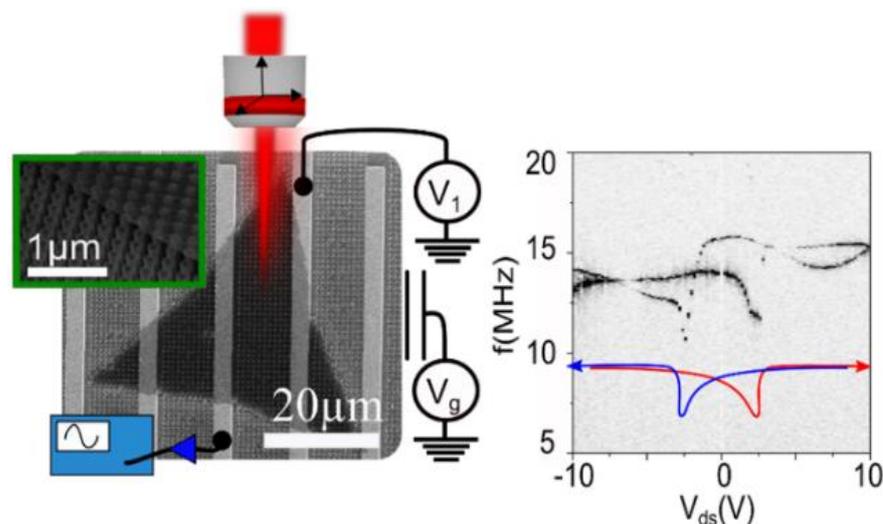


**Figure 10 – Schematic and MEB image of a suspended nanotube** which is contacted by two metallic contacts and one nearby gate. The nanotube is suspended over a trench with a width of 140nm.

Une telle balance pourrait aider à distinguer les différents éléments dans un échantillon, certains ne différant que de quelques protons. Elle pourrait également aider à identifier des différences de poids de l'ordre du proton au niveau moléculaire, pouvant être marqueur d'une maladie, facilitant potentiellement certains diagnostics.

## 5.2 Détection d'une transition de phase cristalline par la nanomécanique (ANR deus Nano)

**Objectif ;** Dans ce travail <sup>230</sup>, nous avons sondé par nanomécanique les propriétés memristives d'un monofeuillet de MoS<sub>2</sub> monocristallin suspendu qui présente une densité élevée de défauts avec des lacunes de soufre S<sub>V</sub> (10-18%, déterminé dans un précédent travail). Notre travail <sup>230</sup> a porté sur le polymorphisme des TMDs<sup>231</sup>, et des transitions de phase cristalline entre des phases semiconductrices (2H) ou des phase métalliques (1T) ou topologiques (1T').



**Figure 21; Signature très forte sur la résonance mécanique d'une transition de phase cristalline d'une monocouche de MoS<sub>2</sub> suspendue (C2N)**

**Résultats ;** Notre dispositif d'optoélectronique (équivalent à une photodiode) présente plusieurs aspects atypiques dont des photocourants persistants (PPC) liés aux dopants S<sub>V</sub> et leurs diffusions lentes sur quelques micromètres.

Surtout, ce phénomène de diffusion induit un scénario totalement différent lorsqu'il est sondé à l'échelle nanométrique et donc plus rapide. Nos résultats révèlent que les lacunes S ont une diffusivité dans le plan plus rapide et élevée, et qu'elles peuvent favoriser la nucléation de la phase octaédrale 1T' par rapport à la phase hexagonale 2H semiconductrice. Avec une simple tension et une excitation optique, nous sommes capables de contrôler la dérive des défauts S<sub>V</sub> sur des échelles nanométriques. La conséquence principale est l'apparition d'un effet memristif (ou hystérétique) dans les mesures de courant de l'échantillon. Ces résultats sont confirmés par les calculs d'énergie totale des premiers principes, effectués à travers des collaborations internationales. Ils montrent que l'excitation optique peut améliorer considérablement la diffusion des défauts S<sub>V</sub> et accélérer la transition de phase de la phase 2H à celle 1T'.

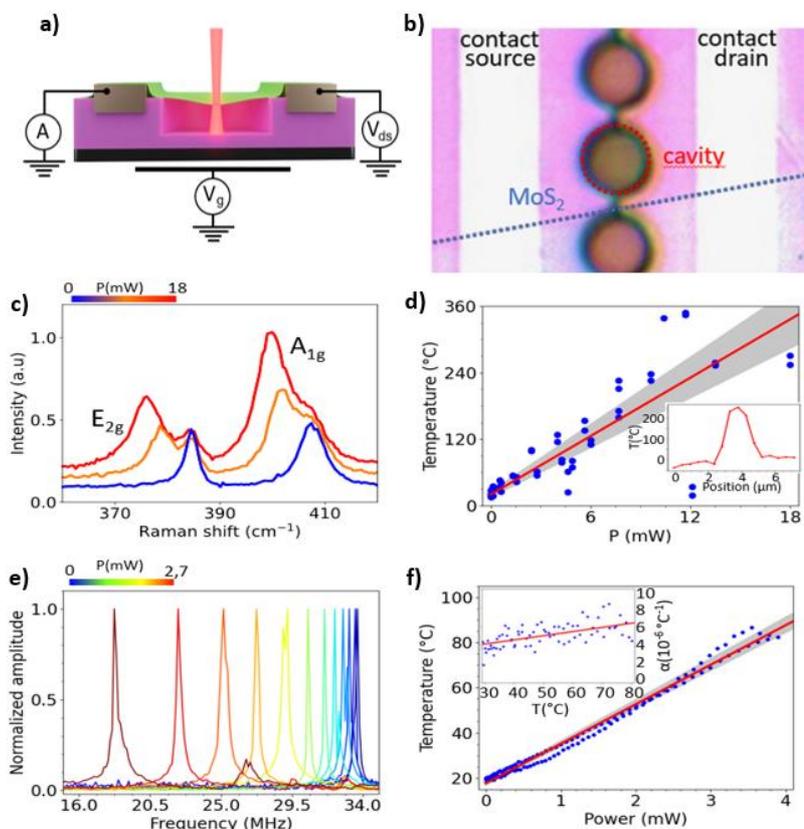
Mais jusqu'à présent aucune preuve expérimentale n'était venue confirmer ce lien de cause à effet entre les défauts de soufre, la transition de phase du MoS<sub>2</sub> et l'effet memristif. Puisque la

transition de phase induit une dilatation de l'ordre de 3% du MoS<sub>2</sub>, nous nous sommes servis de la nanomécanique comme sonde très sensible de cette transition. Pour cela nous avons monitorer la fréquence de résonance en fonction des tensions de polarisation. Et en effet, nous avons mesuré un très fort ramollissement de la membrane, avec la fréquence de résonance qui chute d'un facteur 2.7 dans certain cas. Cette signature correspond, sans ambiguïté, à la transition d'une très petite partie du matériau seulement de l'ordre du pourcent. De plus nous retrouvons l'effet hystérétique en fonction de la polarisation  $V_{ds}$ , propre à l'effet memristif, nous permettant de corrélérer les défauts de soufre dans le matériau à la transition de phase 1T'-2H et à l'effet memristif électronique.

**Contribution ;** J'ai été à l'origine du projet (ANR Jeune chercheur), de la fabrication des dispositifs, des mesures, de l'interprétation des résultats et de l'écriture du manuscrit.

**Actuellement :** Avec le doctorant Anis Chiout, nous sommes actuellement en train de mesurer d'autres types de matériaux 2D dont un ternaire WSSe, qui possède une polarisation dans le plan (hors plan) quand il est monocouche (multicouche), induisant des propriétés piezoélectriques intéressantes. L'achat d'un cryostat sans hélium va nous permettre de sonder d'autres types de transition de phase avec la nanomécanique à plus basse température.

## 5.1 Détection de fluctuations de température<sup>232</sup>



**Figure 22; Mesure du transport thermique** (a) Schéma de la membrane MoS<sub>2</sub> suspendue dans une configuration de transistor, contactée latéralement par deux électrodes en or (b) Image optique de l'échantillon. Les lignes en pointillés servent à localiser la cavité et le cristal de MoS<sub>2</sub>, la barre d'échelle est de 2  $\mu\text{m}$  (c) Spectroscopie Raman de la membrane MoS<sub>2</sub> à différentes puissances de chauffage électrique ( $P$ ). Ligne bleue : aucune tension n'est appliquée, la membrane n'est pas chauffée. Orange et rouge : nous avons appliqué différentes polarisations source-drain et obtenu une puissance de chauffage de  $P = 8\text{mW}$  et  $P = 19\text{mW}$ . (d) Température, obtenue par Raman, du matériau 2D en fonction de la puissance appliquée. La ligne rouge est un ajustement linéaire de la courbe et la zone grise l'incertitude de la pente. En insert, la distribution spatiale de la température mesurée par Raman lors d'un chauffage par effet Joule de 1mW le long du centre d'une membrane MoS<sub>2</sub> à 3.5  $\mu\text{m}$  le long de l'axe x (e) Fréquence de résonance de la membrane MoS<sub>2</sub> à différentes puissances de chauffage par effet Joule ( $P$ ). Ligne bleue : aucune polarisation appliquée, la membrane n'est pas chauffée de  $P=0\text{mW}$  à  $P = 2.7\text{mW}$  ( $V_g = 1\text{V}$ ). (f) Température de la membrane en fonction de la puissance appliquée extraite de la résonance mécanique de la membrane. En insert, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  extrait en fonction de la température. La pente donne la conductivité thermique de l'ordre de  $50\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Objectif;** Lorsqu'il est combiné à la nanomécanique dans les matériaux 2D, le transport thermique devient tout à fait passionnant, car des matériaux présentant un large panel de conductivités thermiques<sup>99,101</sup> et une anisotropie extrême<sup>103</sup>, sont réunis avec une techniques pouvant caractériser leurs propriétés intrinsèques<sup>46</sup> et effectuer des mesures de transport thermique avec une sensibilité à la température meilleure que les techniques standard de spectroscopie Raman.<sup>87</sup> Il existe également des applications simples en matière de dispositifs, comme avec une membrane de graphène monocouche utilisée comme bolomètre rapide (capteur de chaleur). La précision d'un tel dispositif est de l'ordre de  $890\text{fW/Hz}^{0.5}$ , comparable aux meilleurs détecteurs actuels.<sup>91,233,234</sup>

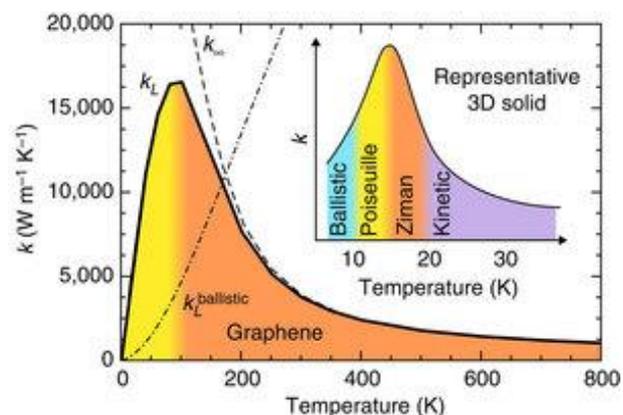
**Résultats:** Nous avons fabriqué une plateforme nano-opto-électro-mécanique (NOEM)<sup>46</sup> fonctionnant sous vide ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$ mbar) et à température ambiante, combinant des excitations électriques et des mesures optiques d'une membrane  $\text{MoS}_2$  suspendue. L'échantillon est constitué d'un substrat  $\text{SiO}_2$  pré-structuré avec une cavité et des électrodes, Nous recouvrons l'ensemble, par transfert avec un multicouche de  $\text{MoS}_2$ . La figure 22 montre un schéma de l'échantillon.

Cette configuration, de type transistor, nous permet de chauffer le matériaux 2D par effet Joule. Le chauffage par effet Joule est la meilleure solution et la plus simple pour obtenir un flux thermique calibré.<sup>98,99</sup>

Nous déduisons la variation de la température par rapport au pouvoir calorifique de la membrane  $dT/dP = 17.5\text{K/mW}$ . La conductivité thermique résultante  $k$  du matériau 2D est  $k = 50\text{ W.m}^{-1}/\text{K}^{-1}$  ce qui correspond à des valeurs mesurées auparavant sur nos matériaux 2D et similaire et des valeurs typiques de conductivité thermique dans le  $\text{MoS}_2$  en suspension.<sup>58</sup> La pente de la variation de la fréquence de vibration mécanique est approximativement  $df_0/dP = 5.26\text{MHz/mW}$ . Afin d'extraire la sensibilité à la température de notre dispositif, nous fixons la fréquence du signal d'attaque à mi-amplitude de la résonance mécanique, c'est-à-dire lorsque la pente de réponse  $\partial V_{out}/\partial f$  est maximale, et nous mesurons la tension de sortie  $V_{out}$  pendant un long moment. Nous avons mesuré l'écart d'Allan (« Allan deviation ») de la fréquence en fonction du temps d'intégration.<sup>223</sup> Nous avons mesuré le bruit de la tension de sortie  $\delta V_{out}$  lorsque la fréquence d'entraînement est fixée à la moitié de l'amplitude maximale de la résonance  $f_0$ . Le bruit en température est  $\delta T = \delta V_{out} \cdot (dT/df_0) \cdot (df_0/dV_{out})$ . En convertissant le bruit de fréquence en bruit de température, **on obtient un bruit de température de  $20\text{mK/Hz}^{0.5}$** . A titre de comparaison, la résolution en température avec les mesures Raman est de l'ordre de 20K pour quelques secondes d'intégration par signal.

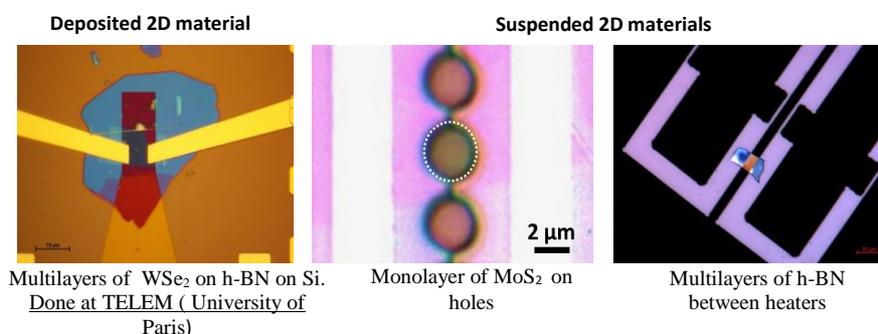
## 6 TRANSPORT THERMIQUE DANS LES MATERIAUX 2D

L'étude du transport thermique reçoit actuellement beaucoup d'attention, étant un défi majeur avec de nombreuses implications technologiques et fondamentales. Par exemple, au cours de la dernière décennie, des efforts importants ont été consacrés au développement de nouveaux dispositifs thermoélectriques pour le recyclage de l'énergie ainsi qu'aux matériaux à utiliser pour la dissipation thermique en nanoélectronique. Cependant, A l'échelle nanométrique, les règles régissant le transport des phonons s'écartent des normes classiques définies par le régime thermique telles que la loi de Fourier et la diffusion d'Umklapp. Ces questions sont intéressantes pour la nanoélectronique post CMOS, afin de réduire les pertes dues au chauffage Joule,<sup>102</sup> ou alors, pour les capteurs de lumière et de chaleur puisque l'une des applications prometteuses du graphène est la réalisation de bolomètres fonctionnant à température ambiante.<sup>91</sup>



**Figure 23** les systèmes 2D et le graphène montrent de nouveaux régimes d'interaction pour décrire le transport de phonons<sup>33</sup>.

Un exemple frappant est le transport de chaleur à travers des matériaux 2D ou Van der Waals. Le graphène, ou graphite mince, est le conducteur thermique le plus connu ( $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).<sup>99</sup> qui est partiellement lié à un long libre parcours moyen (mfp) pour les phonons. Aux autres extrêmes, des matériaux 2D à très faible conductivité thermique ont également été prédits, comme l' $\text{InP}_3$  ( $0,64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>100</sup> ou le  $\text{TlSe}$  ( $0,08 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>101</sup> à température ambiante ou supérieure. De plus, ces matériaux 2D, du fait de l'interaction de Van der Waals, sont fortement anisotropes. La conductivité verticale dans une hétérostructure peut être réduite à  $0,009 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,<sup>103</sup> se comportant comme un parfait isolateur thermique, lorsque la conductivité latérale est similaire au graphène, c'est-à-dire avec près de cinq ordres de différence.



**Figure 24** Nos échantillons de matériaux 2D pour des mesures thermiques avec chauffage par effet Joule

Mais le point le plus important reste la nature du transport thermique dans les matériaux 2D. Les développements les plus récents montrent que, même à température ambiante pour les

dimensions d'échantillons typiquement étudiées, le comportement des caloporteurs (phonons) n'est ni diffusif (comme dans les cristaux 3D massifs macroscopiques conventionnels) ni balistique (comme parfois observé dans les systèmes 1D à température cryogénique).<sup>53,194</sup>. Cela est dû au fait qu'une partie importante de la chaleur est transportée par des excitations collectives de phonons qui ne peuvent pas être considérées comme des phonons à particule unique<sup>195, 53,194, 54</sup>. Expérimentalement, ce régime a été abordé à travers la mesure du deuxième son<sup>54</sup> et des minima de Knudsen<sup>98</sup>. On s'attend à ce que les propriétés anormales de transport thermique du graphène soient observables dans d'autres matériaux 2D tels que le MoS<sub>2</sub>.<sup>53,194</sup>. La conséquence la plus triviale de ces découvertes est que, pour les échantillons atteignant l'échelle du micron, la géométrie et les dimensions de l'échantillon affectent fortement la conduction thermique<sup>195,235</sup> en raison des longs libres parcours moyen des phonons. Ces études, encore embryonnaires, vont permettre de développer de futurs composants thermiques logiques analogues aux composants électroniques tels que des redresseurs thermiques, des diodes thermiques ou encore des portes logiques.<sup>236-241</sup>

Toute cette physique nécessite de nouveaux outils théoriques ainsi que de nouvelles sondes des propriétés thermiques.

Cette partie est faite en collaboration avec l'institut Néel (Laetitia Marty et Nedjma Bendiab) et l'équipe Telem à l'université de Paris cité (Maria Luisa Della Rocca) dans le cadre de projet ANR.

## 6.1 Modèle de diffusion des phonons dans les matériaux 2D

Nous essayons de détailler ici un peu les principes derrière le transport des phonons dans les matériaux 2D, en essayant de résumer le modèle décrit dans l'article<sup>242</sup> (Role of hydrodynamic viscosity on phonon transport in suspended graphene)

### Les phonons dans les nanostructures et la relation de dispersion des Phonons ;

Les phonons dans les solides cristallins sont des excitations élémentaires avec un quantum d'énergie  $\hbar\omega(q)$  ( $\hbar$  est la constante de Planck et  $\omega$  est la fréquence de vibration des phonons) provenant des oscillations harmoniques collectives des atomes autour de leurs positions d'équilibre au vecteur d'onde  $q$ . L'énergie des modes normaux est définie comme suit

$$U = (n_q^0 + 1/2) \cdot \hbar\omega$$

avec  $n_q^0$  la distribution de Bose Einstein  $n_q^0 = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du réseau. L'énergie du réseau, pour  $N$  modes ou oscillateurs harmoniques, s'écrit :

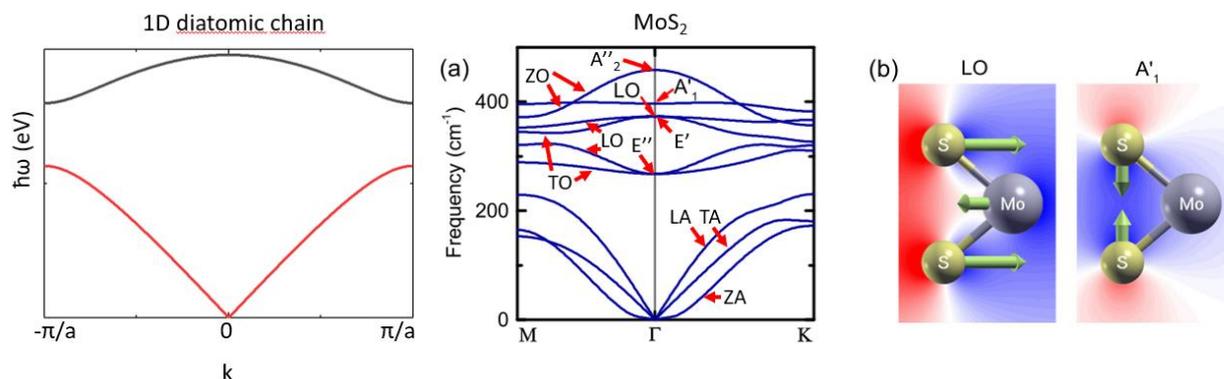
$$U = \sum_{q=N} \frac{\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} + \frac{\hbar\omega}{2} = N \left( \frac{\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} + \frac{\hbar\omega}{2} \right).$$

C'est le modèle d'énergie utilisé dans le model d'einstein avec des modes quantifiés ( $\omega(q) = \omega$ ).

Dans le cas d'une chaîne 1D monoatomique séparé d'une distance  $a$ , le potentiel s'écrit  $U = \sum \frac{1}{2} g [u_n - u_{n+1}]^2$ .  $u$  est le déplacement par rapport à l'équilibre. La loi de Hooke définit une

force appliquée à un atome comme  $F = dU/du = g \cdot (u_{n+1} - u_n) + g \cdot (u_{n-1} - u_n)$ . Avec les conditions limites de Born von Karman appliqué à l'équation du mouvement  $F = m \cdot d^2u_n/dt^2$ , une solution de type  $u = A \cdot e^{i(qna - \omega t)}$  peut être envisagé et donne une relation de dispersion tel que  $\omega = \sqrt{2g \cdot (1 - \cos(qa)) / m} = 2\sqrt{g/m} |\sin(qa/2)|$ .

Dans le cas d'une chaîne 1D diatomique, de même masse  $m$ , mais les constantes de raideur sont alternées entre  $g_1$  et  $g_2$ , nous devons différencier les atomes alternativement 1 et 2 et les déplacement  $u_1$  et  $u_2$ . Il est possible de refaire le même raisonnement que précédemment pour écrire les 2 équations du mouvement et de définir des solutions du type ondulatoire  $u_{1,2} = A_{1,2} \cdot e^{i(qna - \omega t)}$ . La solution de relation de dispersion s'écrit alors  $\omega^2 = 1/m \cdot (g_1 + g_2 \pm \sqrt{g_1^2 + g_2^2 + 2g_1g_2 \cdot \cos(qa)})$ . Il y a maintenant deux branches de dispersion, la branche des phonons optiques et la branche des phonons acoustiques.



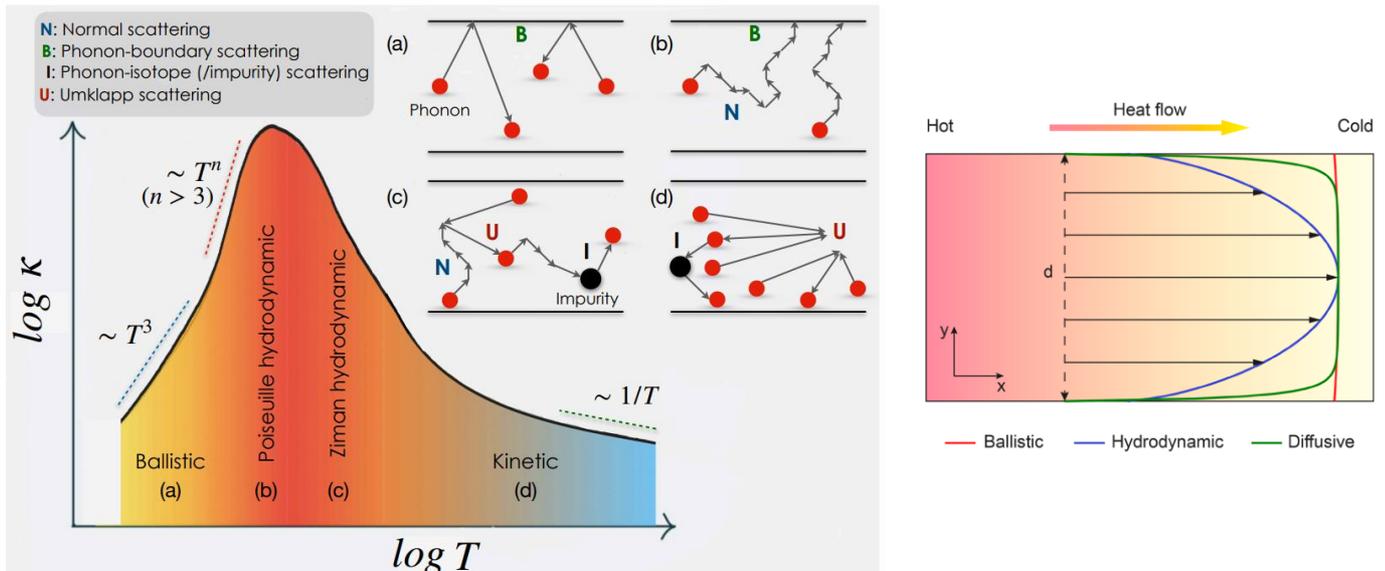
**Figure 25 Relation de dispersion** dans la zone de Brillouin pour une chaîne diatomique 1D et pour une monocouche de MoS<sub>2</sub> avec les principales vibrations atomiques correspondantes LO et A'<sub>1</sub> typiquement mesurées par spectroscopie Raman (MoS<sub>2</sub>; voir ref <sup>243</sup>)

On remarque que la relation de dispersion d'une telle structure simplifiée contient déjà la plupart des éléments nécessaires pour décrire la relation de dispersion d'un matériau 2D. La différence majeure est la prise en compte, dans le matériau 2D, de degrés de libertés supplémentaires des atomes, comme ceux qui décrivent les modes LO ou A'<sub>g</sub>

### De l'importance des interactions dans le transport thermique

La chaleur dans les matériaux est véhiculée par des particules comme les phonons, les photons (par radiation), les électrons (à basses température), ou les molécules en chimie. Cependant la contribution due à la diffusion des phonons domine le transport de chaleur à température ambiante dans la plupart des matériaux. La loi de Fourier, qui relie le flux de chaleur  $\dot{Q}$  et la différence de température  $\Delta T$  le long d'un échantillon à travers la conductivité thermique  $\dot{Q} = -k\Delta T$ , décrit généralement très bien ce phénomène. Pour comprendre l'équation de la chaleur, il faut donc pouvoir décrire les interactions entre phonons, ce à quoi nous nous attelons ici.

**No phonons interaction/balistic regime :** A très basse température, les interactions entre phonons diminuent fortement jusqu'à disparaître. Les libre parcours moyen des phonons sont alors très grand, plus grand que la taille des échantillons. Un phonon, émis sur un contact A se propage le long d'un échantillon jusqu'à un contact B sans interagir aucunement et se dissipe dans le contact B, c'est le transport balistique de la chaleur à travers les phonons. Ceci a été mis en évidence expérimentalement <sup>244</sup>.



**Figure 26 Les différents types de diffusion des phonons** <sup>245</sup>. Schéma représentatif des différents régimes de transport pour le flux de chaleur le long d'un échantillon de matériaux 2D. ref <sup>246</sup>

**Umklapp scattering** : A plus haute température, on rentre dans le régime habituel classique où les interactions entre phonons existent et dominent la description du transport de la chaleur. Le mécanisme principal associé est la diffusion à trois phonons, et en régime diffusif, on parle de processus Umklapp (U-scattering) qui est une diffusion qui ne conserve pas la quantité de mouvement des phonons initiaux. Si l'addition des deux vecteurs d'onde des phonons initiaux  $k_i+k_j$  est plus grande que la zone de Brillouin de périodicité  $K$ , autrement dit que la longueur d'onde de la vibration obtenue est plus petite que l'écart en deux atomes du réseau, le vecteur d'onde du phonon émis sera alors  $k_f$  avec  $k_f=k_i+k_j+K$  ; le phonon émis n'a pas conservé la quantité de mouvement des phonons initiaux, elle peut même leur être opposée. La vibration est alors opposée en direction. Ces diffusions augmentent lorsque la température augmente et plus ces interactions sont importantes, plus la conductivité diminue.

**Normal scattering events**: Cependant, il existe le terme de diffusion Normale (N-scattering), qui reste souvent négligée, et qui conserve la quantité de mouvement des phonons lors de l'interaction entre les 2 phonons incidents  $k_f=k_i+k_j$ . Ceci est justifié par le fait qu'il n'apparaît quasiment jamais expérimentalement sauf à très basse températures dans les matériaux 3D. Récemment l'apparition des matériaux 2D, d'épaisseur atomiquement fine, comme le graphène ou le nitrure de bore hexagonal (hBN) a permis de revoir la balance entre ces deux interactions. Le N-scattering domine dans le graphène, même à température ambiante, permettant d'explorer ce type particulier de diffusion et l'apparition de phénomènes comme le second son, l'anomalie de Knudsen... En fait, dans ce régime la notion même, non locale, de conductivité thermique est balayée et on se retrouve avec une nouvelle définition locale de la conductivité thermique et une loi de Fourier à définir en chaque point de l'espace. Ce régime de transport est assimilé au régime de Poiseuille des phonons dans le 2D. Alors que les diffusions inélastiques de la diffusion Umklapp sont à l'origine du gradient de température et de la résistance thermique, dans la diffusion normale, la résistance thermique est due à des effets de viscosité des phonons. Cet effet apparaît quand les phonons ont une vitesse avec un gradient spatial dues aux bords de l'échantillon. Dans le régime de Poiseuille, la vitesse de déplacement des phonons est maximum au milieu de l'échantillon et minimum aux bords. La quantité de mouvement va donc être moins importante sur les bords qu'au centre de l'échantillon. Nous avons donc un gradient

de quantité de mouvement qui va apparaître perpendiculairement au mouvement de propagation des phonons, de même pour la conductivité thermique. Il n'y a pas de dissipation de quantité de mouvement due au N-scattering mais les autres diffusions peuvent contribuer, la résistance thermique apparaît, par exemple, suite aux diffusions sur les bords de l'échantillon.

**Other inelastic interactions :** Les autres mécanismes qui peuvent contribuer au transport des phonons sont : La diffusion résistive due aux imperfections aux bords de l'échantillon. Si un phonon arrive avec un angle  $\theta$  sur une interface. Une autre diffusion résistive provient de l'interaction avec des impuretés tel que les atomes isotopes à celui dominant le réseau <sup>194</sup>. Ces deux diffusions ne conservent pas la quantité de mouvement des phonons initiaux et sont dénommées généralement sous l'indication R-scattering.

### Conductivité thermique et Loi de Fourier <sup>247,248</sup>

Si on reprend la Loi de Fourier avec un gradient de température selon la direction  $x$ ,  $\dot{Q} = -k \partial T / \partial x$ , le flux de chaleur peut être exprimé en termes de flux de particules qui portent chacune une énergie  $U_{q,i} = \sum_i U(q) = \sum_i (n_{i,q} + 1/2) \cdot \hbar \omega(q)$  pour le mode  $i$  comme (par la suite, on indexe avec  $q$  pour simplifier la notation)

$$\dot{Q} = -k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{V} \sum_{q,i} v_{x,q,i} \hbar \omega(q) n_{i,q} = \frac{1}{\Omega N} \sum_i \iiint v_{x,q,i} \hbar \omega(q) n_{i,q} \frac{L^3}{2\pi} dq$$

$v_{x,q,i} = d\omega/dq|_x$  est la vitesse des particules selon l'axe  $x$ .  $\Omega$  est le volume de la cellule unité ou zone de Brillouin et  $N$  le nombre discret de point sur le moment  $q$  dans ce volume.

Pour résoudre cette équation, il manque de connaître les distributions de phonons après perturbation,  $n_{i,q}$  en position et moment.

### Equation de Peierls Boltzman (PBE)

Les densités de population de phonons peuvent être introduite par l'équation de Peierls – Boltzmann du transport (PBE).

$$\frac{dn_q}{dt} = \frac{\partial n_q}{\partial t} + \vec{v}_q \cdot \overrightarrow{\nabla} n_q = \frac{\partial n_q}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial n_q}{\partial T} \cdot \vec{v}_q \cdot \overrightarrow{\nabla} T = S_q$$

$S_q$  est un terme de source qui correspond aux collisions  $\partial f / \partial t|_{coll}$  dans l'équation de Boltzmann. Pour décrire très succinctement ce terme de source et donner les éléments de base, on considère l'interaction simple d'un phonon sur un centre diffuseur. Si on appelle  $P_{q,q'}$  la probabilité de transition spontanée d'un phonon de moment  $q$  vers un phonon de moment  $q'$ , la probabilité de transition d'un phonon sur une branche de  $q$  vers  $q'$  s'écrit  $P_{q,q'} \cdot n_q (1 + n_{q'})$ . On note que si l'interaction est réversible ( $P_{q,q'} = P_{q',q}$ ). Le terme de source s'écrit alors

$$S_q = 1/2 \sum_{q,q'} P_{q,q'} \cdot (n_q - n_{q'})$$

La description complète de ce terme source est bien plus complexe à décrire quand on prend en compte la matrice de diffusion complète pour les interactions à trois phonons, mais elle peut être calculé en perturbation, à partir de la règle d'or de Fermi. <sup>195,249</sup>

Si on ne prend en compte que les termes d'excitation des phonons par rapport à l'équilibre, (c'est-à-dire pour les approximations de SMA et Callaway, décrits ci-dessous),<sup>242</sup> l'équation PBE peut donc se simplifier, en régime stationnaire comme :<sup>242</sup>

$$\frac{\partial n_q^0}{\partial T} \cdot \vec{v}_q \cdot \vec{\nabla} T = \sum_{q'} P_{q,q'} \cdot (n_{q'} - n_{q'}^0)$$

### Approximations

Une des simplifications les plus courantes consiste à éliminer tous les termes de couplage entre phonons, c'est-à-dire à mettre à 0 tous les termes non diagonaux de la matrice  $P_{q,q'}$ . C'est l'approximation des single mode relaxation time (SMRT ou SMA). Cette approximation est connue pour marcher dans le cas de la diffusion Umklapp, c'est-à-dire pour décrire le transport thermique dans la plupart des matériaux à l'ambiante qui sont de type résistif, mais ne marche pas vraiment dans le cas de diffusion normales, c'est-à-dire pour les matériaux 2D autour de 100K. Dans ce dernier cas, on préfèrera la simplification de Callaway qui conserve la quantité de mouvement et prend en compte, dans la densité de phonons, un déplacement collectif des phonons avec une vitesse de groupe dans la direction  $x$ ,  $\vec{u}(x, t)$ . Des calculs ont été effectués dans le cadre de la solution exacte de la PBE dans les matériaux 2D et ont mis en exergue la contributions des excitations collectives des phonons et des phonons de basse énergie dans la description de la conductivité thermique dans les 2D.

### Simplification en modes de phonons indépendants (SMA)

Chaque phonon à un temps de relaxation  $\tau$  et ne dépend pas des autres modes. On décrit la perturbation dues aux collisions en tenant compte, à l'ordre 1, du temps de relaxation des particules  $\tau$  selon :  $\frac{\partial n_q}{\partial T} \cdot \vec{v}_q \cdot \vec{\nabla} T = \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{coll} = -\frac{(n - n_q^0)}{\tau}$ .

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = n_q^0 + \tau \cdot \frac{dn}{dT} \vec{v} \cdot \nabla T$$

Dans une première approximation,<sup>249</sup> la gradient de température de la densité de phonons perturbé est remplacé par le gradient de température de la densité de phonons à l'équilibre.

$$\frac{\partial n_q}{\partial T} \sim \frac{\partial n_q^0}{\partial T} = \frac{\hbar\omega(q)}{k_B T^2} n_q^0 (n_q^0 + 1)$$

Et  $n_q^0$  est la distribution de phonon à l'équilibre, soit la distribution de Bose-Einstein

$$n_q^0 = \frac{1}{e^{\hbar\omega(q)/k_B T} - 1}$$

On peut étendre pour le second terme de diffusion, la valeur autour de l'équilibre avec une perturbation au premier ordre

$$n_q = n_q^0 + n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \tau \cdot v_{x,q,i} \hbar\omega(q)$$

On reprend la définition du flux thermique<sup>249</sup>

$$\dot{Q} = -k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{\Omega N} \sum_{q,i} v_{x,q,i} \hbar\omega(q) n_{i,q} = \frac{1}{\Omega N} \sum_i \iiint v_{x,q,i} \hbar\omega(q) n_{i,q} \frac{L^3}{2\pi} dq$$

$$k = \frac{\hbar^2}{\Omega N k_B T^2} \sum_{q,i} n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot v_{x,q,i}^2 \omega_{q,i}^2 \tau$$

### Simplification de Callaway

Une méthode pour tenir compte des interactions Normal des phonons est d'intégrer les déplacements de groupes, avec une vitesse de groupe  $u$ , des phonons dans la zone de Brillouin et d'utiliser la simplification de Callaway :<sup>194,242</sup>

$$\frac{\partial n_q}{\partial T} \cdot \vec{v}_q \cdot \vec{\nabla} T = - \frac{(n - n_q^{disp})}{\tau_{Normal}} - \frac{(n - n_q^0)}{\tau_{Umklapp}}$$

Avec  $n_q^{disp}$  la distribution de Bose einstein décalée par les déplacements de phonons et définie comme :

$$n_q^{disp} = \frac{1}{e^{(\hbar\omega(q) - q_x u_x) / k_B(T + \Delta T)} - 1}$$

$\Delta T$  est la différence de température par rapport à l'équilibre et  $q_x u_x$  le moment et la vitesse de groupe selon une direction  $x$  des phonons.

Dans une première approximation,<sup>249</sup> le gradient de température de la densité de phonons perturbé est remplacé par le gradient de température de la densité de phonons à l'équilibre.

$$\frac{\partial n_q}{\partial T} \sim \frac{\partial n_q^{disp}}{\partial T}$$

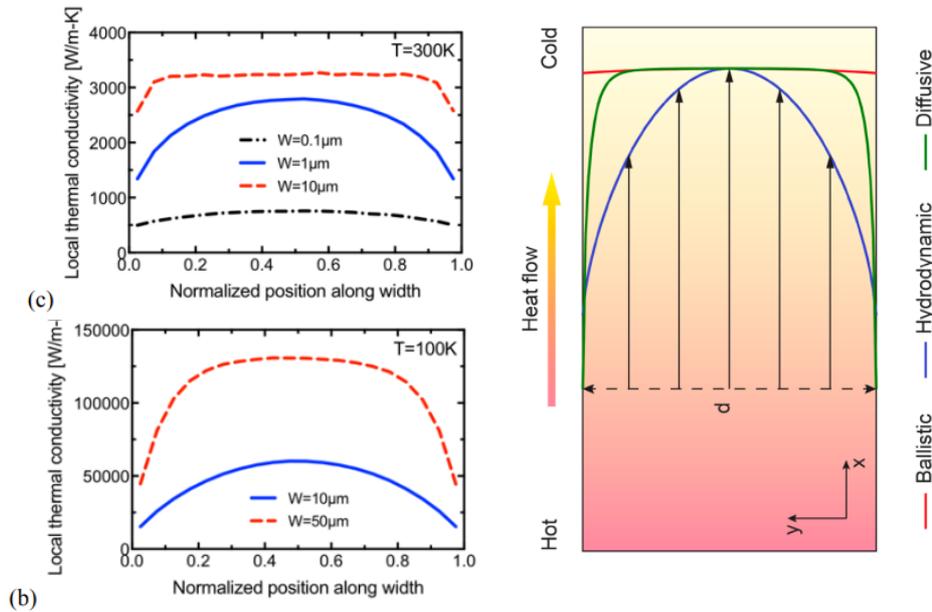
En linéarisant le terme  $n_q^{disp}$ , on peut obtenir ;<sup>242</sup>

$$n_q^{disp} = n_q^0 + n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot \frac{\hbar}{k_B T} \left( \frac{\omega(q)}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + q_x u_x \right)$$

Il est possible de récrire la conductivité thermique dans un ruban de matériaux 2D de largeur  $W$ , si on néglige la diffusion Umklapp et que l'on considère la vitesse de groupe nulle aux bords :<sup>242</sup>

$$k = \frac{W^2}{\mu_{ph}} \cdot \frac{\hbar^2}{48\pi^2 k_B T^2} \sum_{q,i} n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot v_{x,q,i} \omega_{q,i} \cdot q_x$$

Dans cette équation,  $\mu_{ph}$  est la viscosité des phonons définie comme  $\frac{dT}{dx} = \mu_{ph} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}$  et  $\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0$

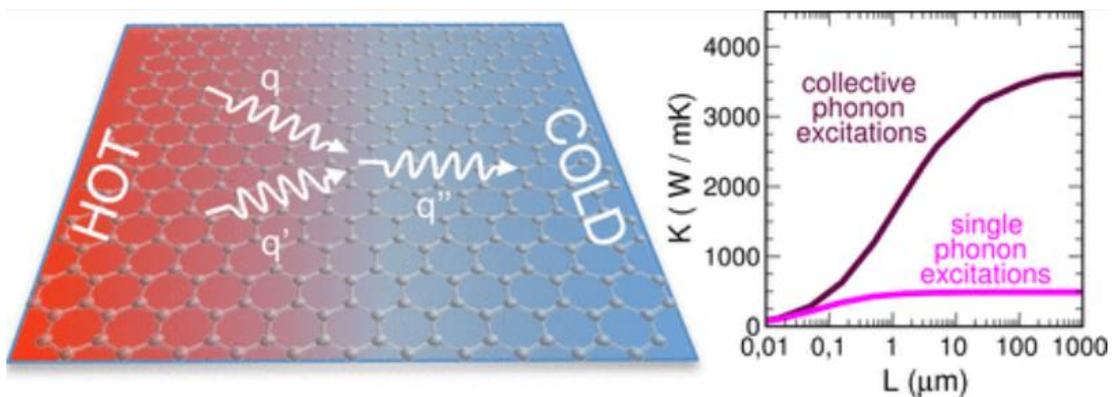


**Figure 28** (pris de la référence « role of hydrodynamic viscosity on phonons transport in suspended graphene ») Profil de la conductivité thermique le long d'un ruban de graphène en fonction de la position, de la largeur  $W$  du ruban et de la température. BTE avec approximation de Callaway

**Exact solution of the BTE and collective phonons excitations**

Dans la grande majorité des cas, à cause de difficultés techniques associé à l'équation de Boltzmann, il est très compliqué de trouver les solutions exactes. Cependant, pour tenir compte de l'ensemble des interactions à plusieurs phonons, il faut tenir compte de la matrice de diffusion complète.<sup>195,249</sup> La densité de population de phonons s'écrit dans ce cas à partir de la déviation de la population de phonons  $f^{EX}(q)$  par rapport à l'équilibre  $n_q^0$

$$n_q = n_q^0 + n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} f^{EX}(q)$$



**Figure 29** (pris de la référence « Fugallo, G., Cepellotti, A., Paulatto, L., Lazzeri, M., Marzari, N., & Mauri, F. (2014). Thermal conductivity of graphene and graphite: collective excitations and mean free paths. Nano letters, 14(11), 6109-6114.») Conductivité thermique en fonction de la taille de l'échantillon dans le model SMA et dans le modèle exact. Les phonons de basse énergie contribuent énormément à la conductivité lorsque les interactions collectives sont prises en compte

Et la conductivité thermique se définit comme

$$k = \frac{\hbar^2}{\Omega N k_B T^2} \sum_{q,i} n_q^0 \cdot (n_q^0 + 1) \cdot v_{x,q,i} \omega_{q,i} f^{EX}(q)$$

Dans les matériaux 2D, l'effet des excitations collectives semble dominant, surtout en prenant en compte la contribution des phonons de basses énergies ou de grandes longueurs d'onde. Dans la référence,<sup>250</sup> la conductivité thermique du graphène est tracé en fonction de la taille de l'échantillon et cette conductivité augmente très fortement pour des longueurs d'échantillon dépassant les 100  $\mu\text{m}$ .

### Relation entre conductivité et capacitance thermique (dans le cadre de la SMA)

Ceci nous permet de réécrire le flux puis la conductivité thermique selon l'axe x

$$\dot{Q} = \sum_i \iiint d\omega d\theta v_x \hbar \omega \left( n_q^0 + \tau \cdot \frac{dn}{dT} \vec{v} \cdot \nabla T \right) \frac{D(\omega)}{4\pi}$$

Avec  $\nabla T = \frac{dT}{dx}$

$$k = \sum_i \iiint d\omega d\theta \sin \theta \cos^2 \theta v_x^2 \hbar \omega \tau \cdot \frac{dn_q^0}{dT} \frac{1}{4\pi}$$

$$k = \sum_i \frac{1}{2} v_x^2 \tau \cdot \hbar \omega \frac{dn_q^0}{dT} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta$$

On retrouve l'équation cinétique des phonons

$$k = \frac{1}{3} C_V v_{ph} \Lambda_{ph}$$

avec la capacité calorifique  $C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \left. \frac{d(n_q^0 \cdot \hbar \omega)}{dT} \right|_V$  et  $\Lambda_{ph} = \tau \cdot v_{ph}$  le libre parcours moyen de phonons.

### Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est la capacité d'un corps à augmenter en température sous l'effet d'un apport d'énergie, et s'écrit

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \left. \frac{d(n_q^0 \cdot \hbar \omega)}{dT} \right|_V = \int_{BZ} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar \omega(q)}{e^{\hbar \omega(q)/k_B T} - 1} \right) \frac{dq_N}{(2\pi)^N}$$

ou bien

$$C_V = \int_{BZ} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} \right) D(\omega) d\omega$$

Avec  $D(\omega)$  la densité d'état  $D(\omega)_{3D} = \frac{V}{(2\pi)^2} k^2 \cdot \left( \frac{d\omega}{dq} \right)^{-1}$  pour le modèle en 3D

Si on prend en compte l'assomption de Debye d'une relation de dispersion linéaire  $\omega = vk$  qui est valable pour la branche acoustique et le changement de variable  $x = \hbar \omega/k_B T$ ,  $C_V$  s'écrit comme ;

$$C_V = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 v^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$\theta_D$  étant la température de Debye.

Dans la limite où  $T \rightarrow 0$  et  $x \rightarrow \infty$ , on peut décrire la chaleur spécifique comme

$$C_V = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 v^3}$$

Selon le model d'Einstein, chaque mode est décrit à une fréquence  $\omega$  quantifié d'un phonon dans un puit de potentiel (aucune dispersion)

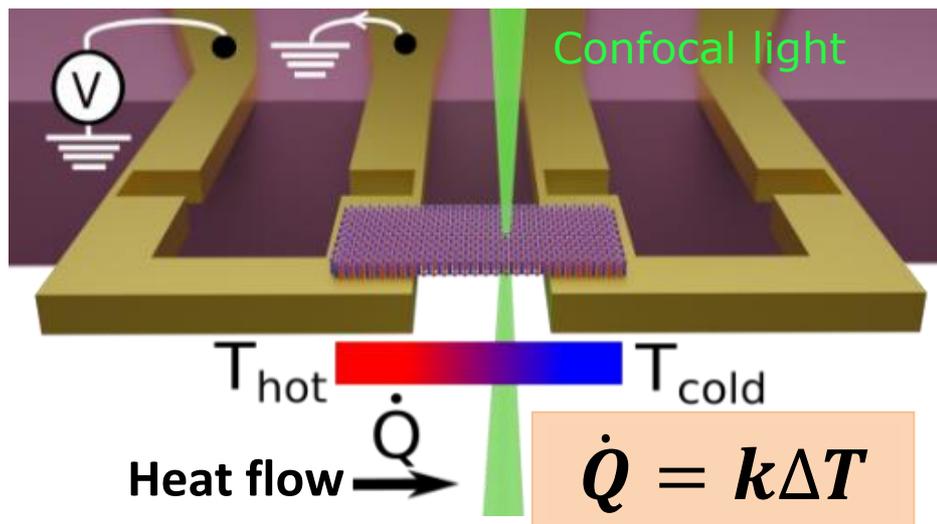
$$C_V = dU/dT|_V = \sum_N \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} \right) = N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

Une relation existe entre les différents types de temps de diffusion  $\tau_{i,\lambda}$ , le temps de diffusion moyen  $\langle \tau_i \rangle$ , et la chaleur spécifique pour chaque mode ( $C_{V,\lambda} \approx C_V/N$ ) avec : <sup>245</sup>

$$\langle \tau_i^{-1} \rangle = \frac{\sum_{\lambda} C_{V,\lambda} \cdot \tau_{i,\lambda}^{-1}}{\sum_{\lambda} C_{V,\lambda}} \tau_{i,\lambda}$$

## 6.2 Le régime hydrodynamique des phonons dans les 2D suspendus par spectroscopie Raman/ Chauffage par effet Joule (ANR Anethum et Labex Macqaqu)

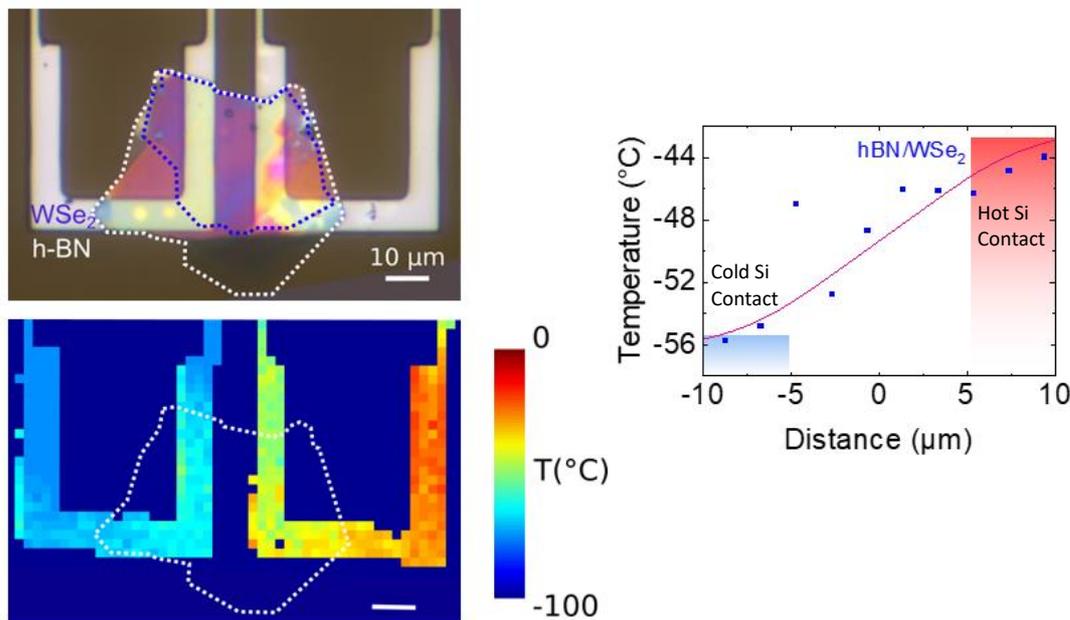
**Objectifs :** Le transport thermique dans les matériaux de basses dimensions diverge du régime classique de diffusion de la chaleur. Comme les caloriporateurs sont usuellement des phonons, le transport de chaleur est régi principalement par les interactions entre phonons ainsi que le rapport entre la taille de l'échantillon et le libre parcours moyen des phonons (mfp). Dans le cas des matériaux 2D, les interactions sont réduites de facto car contraintes au plan bidimensionnel et les mfp sont de l'ordre du micron. Il faut surtout noter que, contrairement au régime classique, la contribution au transport liée aux interactions collectives entre phonons est très importante dans les 2D et que les modèles doivent aussi tenir compte des phonons de longue portée, ceci jusqu'au millimètre<sup>195</sup>. Il en résulte que, même à température ambiante, le régime dominant le transport des phonons s'apparente à un régime hydrodynamique<sup>53,98,99,194</sup> et que la conductivité thermique dépend de la taille du système, en contradiction avec les notions classiques.



**Figure 30 :** (gauche) Schéma de la plateforme de déformation/chauffage où deux résistances chauffantes en Silicium indépendants peuvent appliquer un gradient de chaleur calibré ( $>600\text{K}$ ) le long d'un nanomatériau 2D suspendu. Des méthodes optiques, telles que la spectroscopie Raman, la photoluminescence ou l'optomécanique, sont utilisées pour effectuer des mesures thermiques et déterminer la conductivité thermique de l'échantillon à partir de la loi de Fourier reliant le flux de chaleur et la différence de température entre les deux contacts. Une des électrodes est utilisée pour chauffer par effet Joule l'un des bords de l'échantillon ( $T_{\text{hot}}$ ), l'autre microheater sert d'impédance thermique de référence. La mesure des températures le long de cette impédance permet de connaître le flux thermique dans cette impédance. Les deux impédances étant en série, le flux de chaleur traversant l'hétérostructure est le même.

**Résultats :** Pour approcher cette physique non conventionnelle, de nouveaux outils de caractérisations sont nécessaires, c'est ce que nous proposons de faire (Figure 30). Une mesure électrique permet de bien calibrer le système, en chauffant une source de chaleur par effet Joule avec précision, et souvent d'appliquer un flux de chaleur homogène le long d'une barre de matériaux mince<sup>99</sup>. Malheureusement seule la conductivité thermique globale de l'échantillon est accessible par cette technique car la mesure électrique n'est possible qu'en un nombre de points limités. Pour pallier au manque d'information sur la distribution des températures le long de l'échantillon, nous avons combiné ce système avec une mesure optique par spectroscopie Raman qui permet d'effectuer des cartographies thermiques. Nous avons voulu mesurer les propriétés thermiques d'une feuille fine de h-BN isotope, un isolant électrique et très bon conducteur thermique.<sup>251,252</sup> Il est alors déposé entre deux barres suspendues de silicium proches de quelques microns (Figure 31). Pour le microheater, des constriction permettent de chauffer indépendamment chaque barre, jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  sous vide, pour quelques volts de tensions appliqués. Pour déposer les matériaux 2D entre les deux microheater, nous avons mis en place un nouveau protocole de transfert de matériaux 2D expliqué dans le chapitre 2. L'échantillon est placé dans une cellule sous vide et des cartographies Raman sont effectués. Une méthodologie a été mise en place pour parfaire la calibration du système et extraire les flux de chaleur et les profils de température le long de la structure (Si et h-BN, Figure 31). Un résultat préliminaire nous permet de voir une répartition de la température qui n'est pas homogène le long de la section du h-BN. Nous avons réussi à mesurer le gradient de

température le long de nos échantillons suspendus et de déterminer des conductivités thermiques dans du hBN isotopique supérieure à  $2200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (provenance de J.Edgar, université du Kansas).



**Figure 31** (droite). Nous avons déposé une hétérostructure de hBN isotope (100 nm) et de  $\text{WSe}_2$  (3 monofeuillets) sur des électrodes chauffantes. L'électrode de droite est chauffée en appliquant un courant électrique, par l'effet Joule et l'électrode de droite sert d'impédance thermique de référence en silicium pour nous permettre de mesurer le flux de chaleur à travers l'hétérostructure 2D. En bas, nous avons mesuré la cartographie de température du Silicium permettant une calibration précise du système (gauche) Nous avons mesuré les températures de l'hétérostructure de  $\text{WSe}_2/\text{hBN}$  le long de la partie suspendu

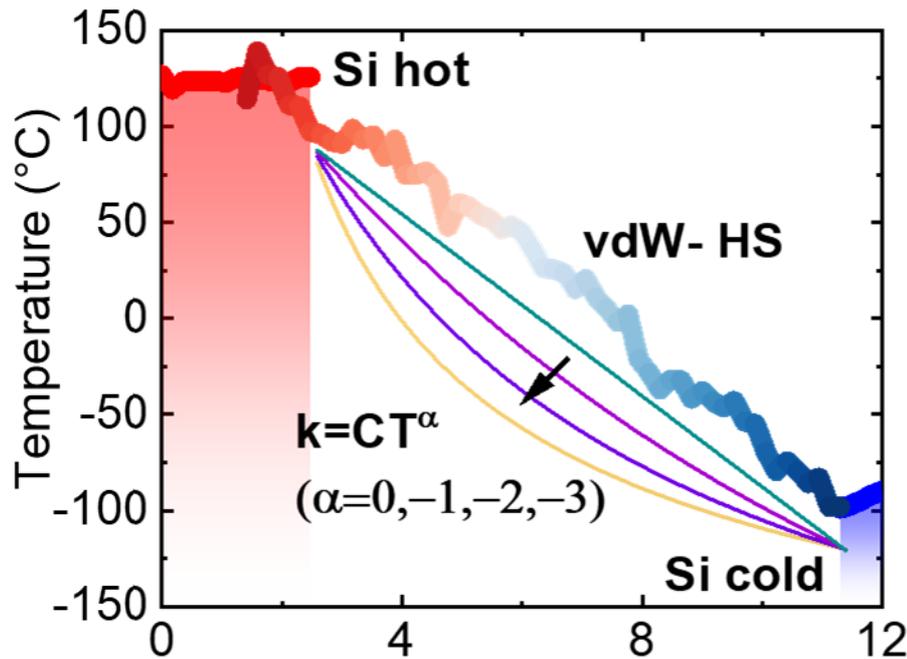
Cet échantillon en particulier n'a pas permis d'appliquer de grand gradient de température, c'est pourquoi, dans un deuxième temps, nous nous sommes focalisés sur un échantillon plus petit et plus minces ( $10\mu\text{m}$  de large et  $20\text{nm}$  d'épaisseur) (Figure 32). De manière remarquables, les données sont issues des données brutes des positions des pics Raman et simplement converties en température à l'aide des calibrations en température obtenus sur le même échantillon, c'est à dire sans correction aucune.

Avec cet échantillon, nous observons que :

- 1) Les contacts thermiques sont bons car les températures du  $\text{WSe}_2$ , hBN et du silicium sont les mêmes au niveau des contacts.
- 2) Un stress mécanique, due à la flexion et dilatation des poutres de silicium ou du matériaux 2D avec la température aurait engendré un décalage global constant sur la partie suspendue. Toute signature de stress peut être écarté car il n'y a pas de décalage entre les positions des pics de  $\text{WSe}_2$  sur la partie suspendue, le  $\text{WSe}_2$  sur la partie non suspendu (montré en Figure 33) et le Si.
- 3) Le gradient de température le long de l'échantillon est de l'ordre de  $250^\circ\text{C}$ , ce qui est vraiment conséquent par rapport aux techniques précédentes<sup>253,254</sup>
- 4) La dépendance de la température le long de l'échantillon est quasiment linéaire et peut être comparé au régime de diffusion de la chaleur issue de la loi de Fourier.

Cette dépendance est tracée pour différentes puissances reliant la température et la conductivité thermique.

Il en résulte que nous sommes capables de mesurer des profils de température le long d'hétérostructures de type van der Waals matériaux 2D. Il faut noter que pour l'électronique, une expérience équivalente consiste à mesurer le potentiel le long d'un dispositif, ce qui est rarement possible car cela nécessite d'avoir une sonde en contact, calibrée, nano et locale du potentiel le long d'un échantillon, ce qui reste difficile. Cela peut être le cas pour des mesures de microscopie sous sonde Kelvin (KPFM) par exemple. Ici une simple mesure optique nous permet d'obtenir ce profil.

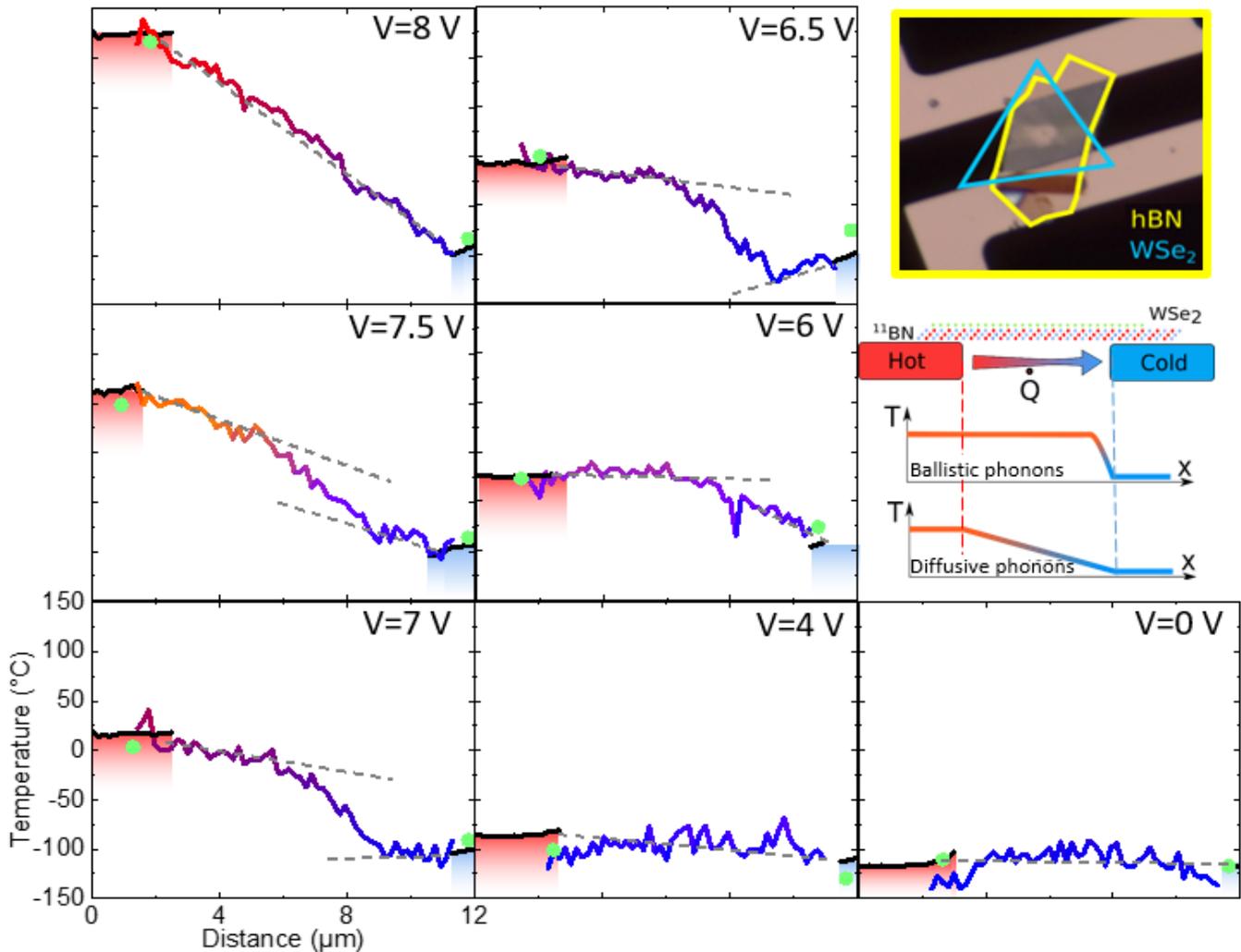


**Figure 32** (droite). Nous avons mesuré le gradient de température le long d'un échantillon de hBN suffisamment petit pour obtenir un fort gradient de température (235°C sur 8μm) le long du hBN. Les données sont directement extraites des données brutes des positions des pics Raman et convertis en température par la calibration de la dépendance de ces pics en fonction de la température. Sur cette mesure, nous observons que les températures du 2D et du Silicium (partie bleue et rouge à gauche et à droite) sont alignées, ce qui indique que les contacts thermiques sont négligeables, entre le Si et le hBN et entre le hBN et le WSe<sub>2</sub>, et que le stress de la partie suspendue (contribution constante sur la partie suspendue) est négligeable. Pour un tel gradient la dépendance est quasi linéaire avec la distance et correspond au régime classique de diffusion de la chaleur décrit par la loi de Fourier  $\dot{Q} = k\Delta T$ . Nous avons tracé la dépendance de température pour différentes relations entre la conductivité thermique et la température

$$k = CT^\alpha \text{ dans le régime de la loi de Fourier selon } T = \left( \frac{z}{L} T_c^{\alpha+1} + \left( 1 + \frac{z}{L} \right) T_h^{\alpha+1} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}}$$

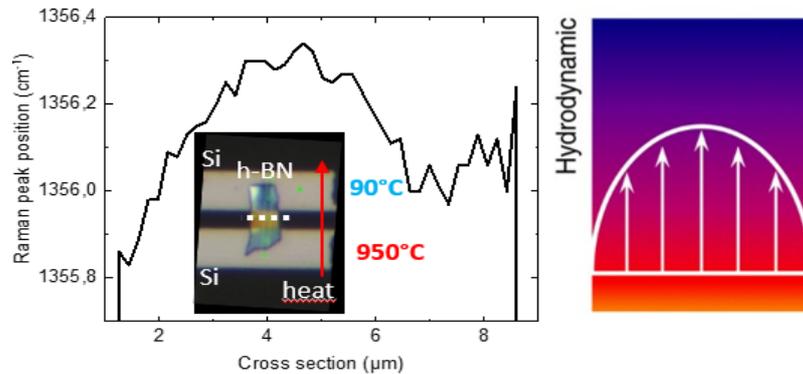
A l'extrémité, sous un régime de faibles interactions électronique ou phononique, nous sommes dans le régime de transport balistique et le potentiel ou la température doit rester constante le long de l'échantillon puis chuter au niveau des contacts, c'est-à-dire du bain thermique. Pour atteindre ce régime, le libre parcours moyen doit atteindre celui de l'échantillon, c'est-à-dire 8μm à température ambiante, ce qui reste hautement improbable à ce stade.

Pour la mesure de la Figure 32, nous avons mis le gradient de température au maximum avec une tension appliquée proche de 8V. Pour un chauffage par Effet Joule intermédiaire nous avons aussi mesuré les profils de température sur cet échantillon. Le profil change fortement avec le gradient de température appliqué. Pour des tensions de l'ordre de 4V, nous observons de fortes non linéarités dans le profil de température, ce qui nous indique que nous sommes proche du modèle de régime hydrodynamique car cela est à priori contraire à une définition de la conductivité constante le long de l'échantillon.



**Figure 33.** Différents gradients de température le long de l'échantillon pour différentes températures de l'électrode chaude. En noir la température du Silicium, en vert, la température du WSe<sub>2</sub> au niveau des électrodes. Pour V=8V, nous obtenons une dépendance quasi linéaire de la température. Pour V=0V

Sur un autre échantillon, nous avons mesuré les profils de température le long de l'axe transverse et nous avons obtenu aussi un profil non constant, comme attendu par la loi de Fourier. Les interactions de phonons dues à la spécularité sur les bords ou aux défauts par les bords ne modifiant le transport thermique que sur une échelle réduite près des bords de l'échantillon, bien loin des quelques microns observés sur cette mesure. Le parallèle entre ce profil de température et le régime hydrodynamique est facile à faire considérant que le profil de la conductivité thermique le long de l'échantillon est parabolique dans ces conditions.



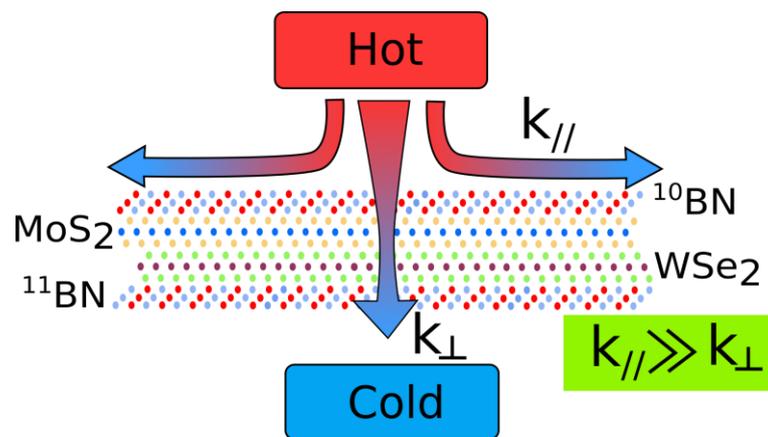
**Figure 34** Mesure de la position du pic Raman du h-BN (et donc du profil de température) le long de la section centrale, sur la partie suspendue d'un feuillet de hBN. Chacune des deux électrodes de Silicium est chauffée de manière indépendante, permettant l'application d'un flux de chaleur homogène sur le h-BN. Le profil de température obtenu est non constant le long de la section, ce qui est en désaccord avec une conductivité thermique constante le long de l'échantillon comme le stipule la définition de la conductivité. On note que la spécularité des phonons sur les bords ou les interactions de phonons sur les bords sont des phénomènes qui restent confinés à moins d'1 μm des bords de l'échantillon.

**Contribution :** La fabrication des structures Silicium font partis d'une collaboration récente avec Federico Panciera du C2N. Avec Cléophanie Brochard, doctorante, nous avons développé un nouveau transfert de hBN pour cette expérience, adapté la cellule sous vide et développé une méthodologie de calibration.

**Actuellement :** Des mesures vont être effectuées sur des structures plus adéquates pour essayer d'amplifier l'effet observé et de converger vers la confirmation de la signature d'un régime hydrodynamique dans nos matériaux 2D pour le transport thermique. Une modélisation des mesures reportés ici est fortement souhaitable et un aspect en cours

### 6.3 Dépendance angulaire du transport thermique vertical

**Objectif : L'ingénierie du transport de la chaleur reste un point clé dans les dispositifs miniaturisés.** Les circuits intégrés et les stratégies de gestion thermique nécessitent des matériaux à forte anisotropie thermique, par exemple pour les répartiteurs de chaleur qui peuvent éliminer les points chauds le long de la direction de l'axe rapide et fournir une isolation thermique le long de l'axe lent.<sup>93,94</sup> Les matériaux 2D ont une anisotropie thermique record de 900, avec une marge d'amélioration.<sup>95-97</sup> La chaleur et les hétérostructures de van der Waals (vdW-HS) présentent un intérêt théorique et expérimental pour manipuler et comprendre l'effet de différents ordres ou angles d'empilement sur la conductivité thermique d'une hétérostructure 2D afin d'améliorer et de régler cette anisotropie.

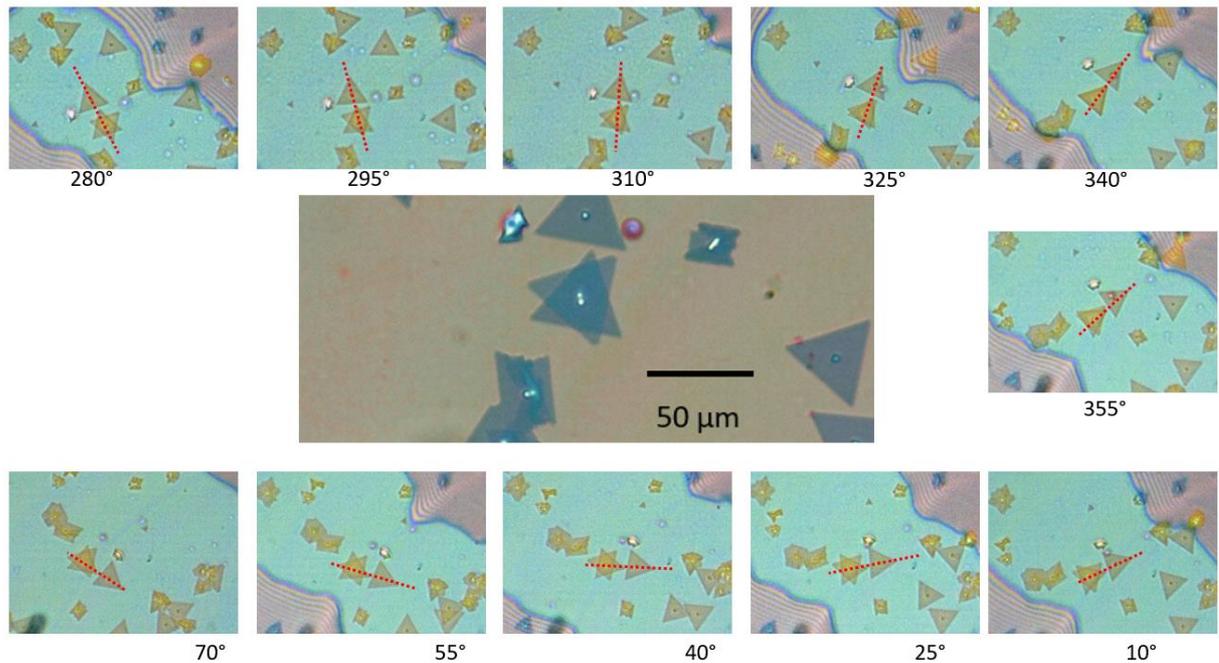


**Figure 35 :** Schéma représentant les flux de chaleur dans les matériaux 2D en présence d'une source de chaleur (rouge). La dissipation s'effectue principalement dans le plan de l'Hétérostructure,  $k_{\text{inplane 2D}}$  et non à la verticale,  $k_{\text{outofplane}}$ , car les conductivités thermiques dans le plan et hors plan sont très fortement anisotrope.

**Certaines considérations :** Ce phénomène de transport thermique anisotropique peut être exploiter directement dans les répartiteur de chaleur, sur des composants sur puce qui chauffent trop, afin de mieux dissiper la chaleur<sup>95-97</sup> latéralement. Dans une question d'écoresponsabilité, la question se pose alors de mettre en place une telle solution car elle permet de s'affranchir seulement, au premier regard, de la limite de puissance appliqué à certains composants et qui donc vont pouvoir consommer plus d'énergie. Avec un deuxième regard sur cette question, on peut envisager de mieux récupérer cette chaleur dissipée et perdue, grâce au 2D, et de la diriger vers un convertisseur thermo électrique qui génère de l'électricité dans une autre partie de l'échantillon. Il n'existe pas encore de convertisseur dans nos structures mais cela est possible.

Plus concrètement, l'encapsulation par des 2D de transistors, ou de cellules photovoltaïques va réduire la température des composants. Les performances de ces composants sont directement liées à leurs températures (pente sous seuil et limite thermoionique des transistors MOSFET d'exactly 63 mV par décade à 300 K, limitation de l'efficacité d'un panneau solaire en été due à la température...). Par conséquent, réduire la température de ces composants améliore les performances et réduit leurs consommations. Dans ce cas, il est toujours préférable de réduire les hausses de température et mieux dissiper la chaleur.

**Résultat :** Nous avons utilisé une méthode pour mesurer la conductivité thermique transverse des matériaux 2D, ou plus exactement d'hétérostructures van der Waals, la section précédente étant plutôt dédiée à des mesures de conductivité thermique dans le plan. Nous avons procédé par étape. Dans un premier temps, nous avons réussi à tourner des feuillets de WSe<sub>2</sub> les uns par rapport aux autres. Sur la Figure 36, nous collons et détachons ensemble deux feuilles de WSe<sub>2</sub> successivement en tournant l'angle entre chaque feuille à chaque décollage. Nous avons réussi à faire 10 rotations successives avec les mêmes structures. Nous avons essayé plusieurs structures avec du hBN, WSe<sub>2</sub> ou MoS<sub>2</sub> et avons sondé des possibles modifications de la Photoluminescence et spectre Raman en fonction de l'angle entre les deux feuilles.<sup>255-258</sup>

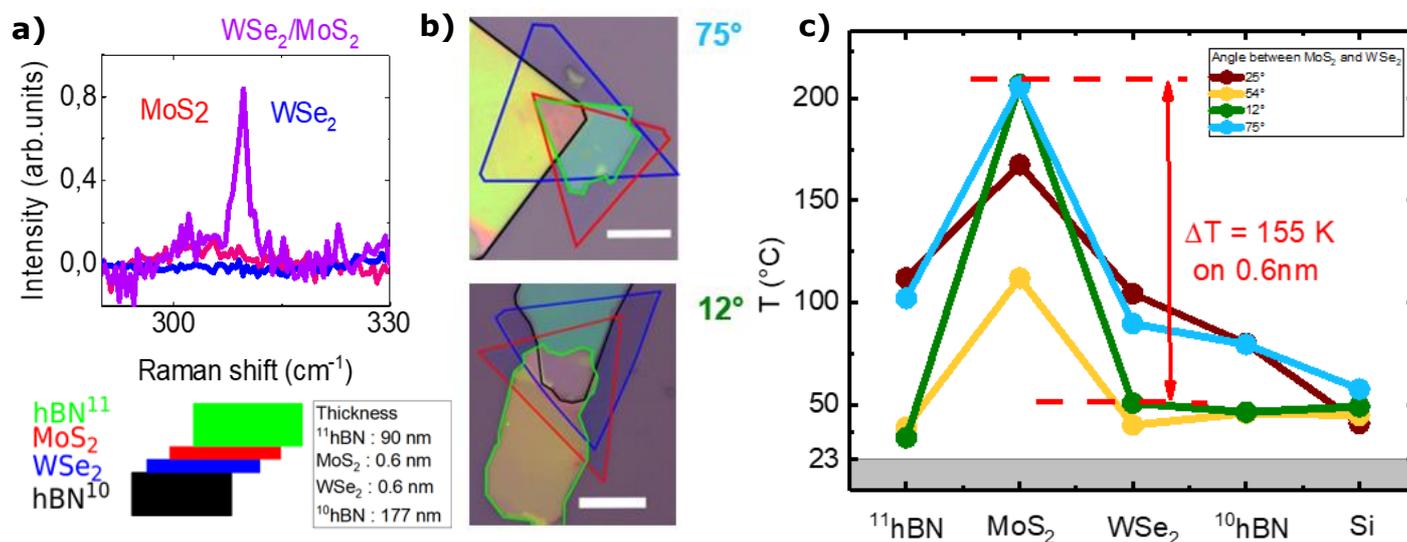


**Figure 36 : Différentes rotations entre deux multicouches de WSe<sub>2</sub> sur plus de 200 degrés.** L'axe de rotation est aligné avec le centre des deux multi feuillets. Les axes pointillés en rouge représentent l'orientation du feuillet supérieur. La rotation s'effectue à l'aide d'une station de transfert basique « fait-maison » montée sur le spectromètre Raman. Des mesures de transport thermiques verticales avec chauffage optique, en fonctions de l'angle, sont en cours d'analyse.

Dans un deuxième temps l'objectif est d'observer un effet sur les phonons ou les excitons de l'angle et en particulier de voir si la conductivité thermique verticale, ou le gradient de température dans l'axe hors plan, ou plus exactement l'impédance à l'interface des deux 2D, change avec l'angle. Nous avons dans ce cas réaliser des hétérostructures WSe<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> monolayer encapsulés dans des épaisseurs de hBN (chacune avec un isotope et une signature Raman différente). Les spectres et positions des pics raman ont été enregistrées pour chaque hétérostructure avec différentes puissances de laser et deux objectifs différents.<sup>259-262</sup> Des analyses des données plus précises sont en cour mais des mesures préliminaires permettent de tracer les températures de chaque couche pour 4 angles différents entre le WSe<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>. **Nous observons que le MoS<sub>2</sub> est fortement chauffé par rapport aux autres matériaux 2D un très grand gradient de température de l'ordre de 150 degrés Celsius pour une épaisseur de 0.6nm.**

Il faut noter que la surface de contact est de l'ordre de la taille du spot laser c'est-à-dire de l'ordre du micromètre. De manière intéressante, les impédances d'interface qui sont attendus

semblent correspondre aux résultats précédents,<sup>263</sup> la différence ici est le chauffage laser qui est bien plus conséquent (un facteur 10).



**Figure 37 : Transport thermique verticale sur des hétérostructures vdW-HS.** Nous avons fabriqué des hétérostructures de MoS<sub>2</sub> sur WSe<sub>2</sub> monolayer encapsulé dans du hBN. La signature Raman d'un mode à 309 cm<sup>-1</sup>, uniquement présent dans les bicouches de MoS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> nous indique que le couplage est excellent entre les 2 TMDs b) Nous avons étudié 4 structures similaires avec 4 angles différents entre les 2 TMDs. c) Quand une forte puissance laser (~20 mW, 532 nm) est envoyée sur l'échantillon, la mesure de la position des pics Raman nous indique le gradient de température le long de chaque couche du vdW-HS. Nous avons mesuré un effet de l'angle. Surtout, nous avons obtenu un gradient vertical de l'ordre de 155 K entre les 2 TMDs, distants de seulement 0.6 nm sur une aire de l'ordre de celle du laser, soit de l'ordre du micron carré. Les analyses préliminaires permettent de retrouver des valeurs typiques pour les conductances à l'interface.<sup>259</sup> La différence est que la structure résiste à des gradients de températures bien plus élevés dans notre cas.

**Actuellement :** L'analyse des données est toujours en cours sur cette partie qui devrait donner cours à une publication dans le cadre de la thèse de Cléophanie Brochard

## 6.1 Mesure de la conductivité thermique dans les 2D par l'optomécanique VS Raman (ANR Anethum et Labex Macquau)

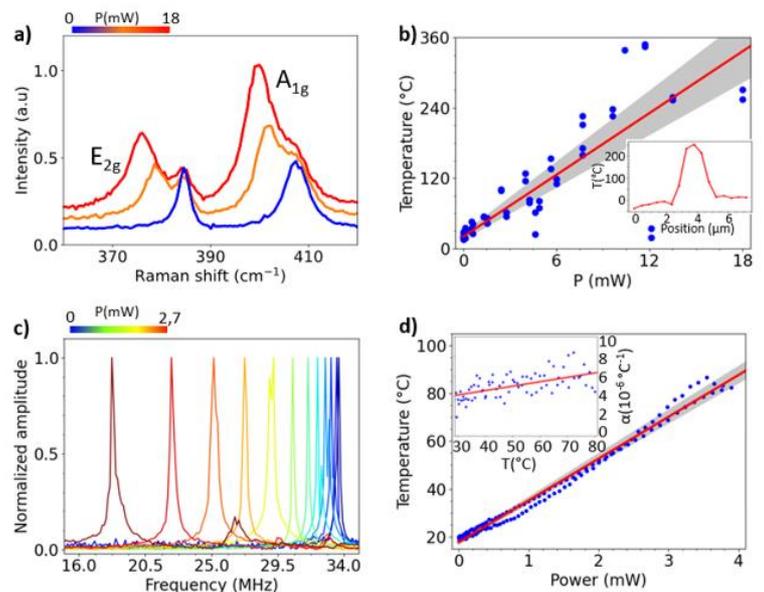
**Objectif :** Il est évident que les modes de vibrations sont aussi sensibles à la température, ne serait-ce que par la dilatation thermique du matériau et l'anharmonicité du potentiel cristallin. Il a été démontré très récemment<sup>264</sup> que de tels systèmes permettent de mesurer la conductivité thermique et la chaleur spécifique de tels matériaux à l'aide des techniques de la spectroscopie Raman, mais avec une bien plus grande efficacité. Une membrane monocouche de graphène peut aussi être utilisée comme détecteur de chaleur très rapide (bolomètre) avec une très grande précision de l'ordre du pW/Hz<sup>0.5</sup> et comparable aux meilleurs détecteurs actuels<sup>91</sup>. Ceci est intéressant quand on sait que les nanomatériaux à basse dimensionnalité comme les matériaux 2D, ont radicalement modifié notre compréhension du transport thermique, que les modèles établis pour les cristaux massifs conventionnels ne s'appliquent plus et de nouvelles approches

s'imposent. Les modèles thermiques associés aux matériaux 2D n'en sont qu'à leurs débuts. Et les mesures concernant des hétérostructures 2D amènent des degrés de liberté supplémentaires

**Résultats : Publication accepté.**<sup>232</sup> Nous avons effectué des mesures cartographiées des modes de résonances en fonction du chauffage par effet Joule. Nous avons établi qu'il est possible de chauffer par effet Joule une membrane de MoS<sub>2</sub> suspendu (Mesure Raman) et aussi de voir une réduction très forte de la fréquence de résonance mécanique en fonction du chauffage et donc nous avons une très bonne sensibilité de la fréquence en fonction de la température. La sensibilité en température, sur du bruit par exemple, est inférieure au mK pour les mesures mécaniques. Par comparaison, Les mesures Raman permettent de mesurer la température avec une précision typique de l'ordre de la dizaine de Kelvin. On peut donc espérer de mesurer les effets thermiques bien plus précisément que pour les méthodes traditionnelles. L'intérêt d'une telle méthode, mélangeant le chauffage électrique et la mesure thermique est de permettre d'établir une calibration très poussée du système et de facteur comme la conductivité thermique ou chaleur spécifique. La mesure mécanique implique une sensibilité rarement obtenue sur les mesures de transport thermique dans les matériaux 2D. Et où l'anisotropie du transport thermique peut être artificiellement augmentée selon l'empilement des semiconducteurs 2D.<sup>265</sup> L'objectif est de créer des membranes relativement large (>10 $\mu$ m).

**Contribution :** Mise en place du montage optomécanique, mesures, échantillons, analyses et interprétations des résultats effectuées avec le doctorant Anis Chiout

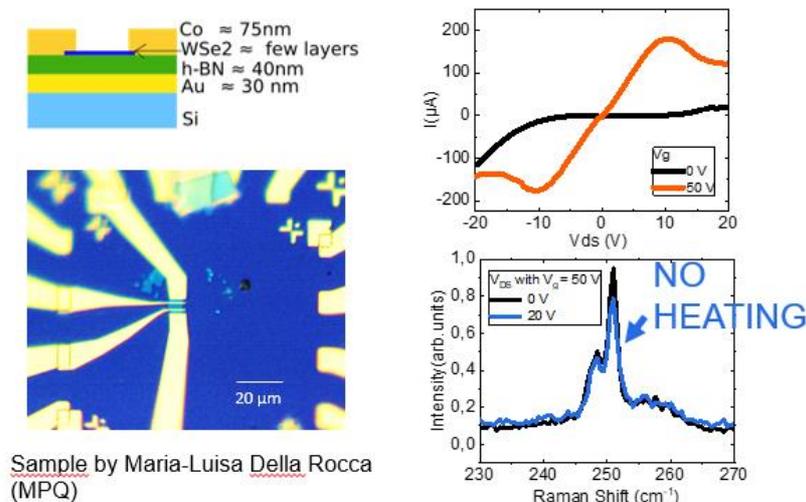
**Actuellement :** Installation d'un cryostat à hélium fermée dans le courant de l'année. Nous allons procéder à appliquer les connaissances obtenues avec les échantillons précédents mais sur des systèmes plus complexes comme des hétérostructures 2D. Nous voulons construire une hétérostructure 2D très large (> 10 $\mu$ m) qui permette d'augmenter l'anisotropie de la conductivité thermique dans les matériaux 2D.



**Figure 38** (a) Mesure des spectres Raman en fonction de la polarisation électrique  $V_{ds}$  et du chauffage par effet Joule (c) Mesure de la résonance mécanique en fonction de la même Puissance Joule. Température de la membrane en fonction de la puissance appliquée extraite des spectres Raman (b) et de la résonance mécanique de la membrane (d). En insert, le coefficient de dilatation thermique extrait  $\alpha$  en fonction de la température.

## 6.2 Mesure du rendement thermoélectrique dans les hétérostructures 2D par spectroscopie Raman/électronique (ANR 2DHeco)

**Objectifs :** Le projet vise à développer de nouveaux dispositifs pour améliorer l'efficacité de conversion d'énergie de nouveaux matériaux thermoélectriques (TE) à l'échelle nanométrique, ouvrant la voie à la thermoélectricité basée sur les hétérostructures de van der Waals. La récupération de la chaleur perdue est une préoccupation sociétale majeure de ce siècle qui concentre d'importants efforts de recherche. La conversion d'énergie des nanogénérateurs se produit lorsqu'une différence de température à travers un matériau crée un potentiel électrique. Le rendement  $ZT$  est le paramètre pertinent que les chercheurs peinent à améliorer,  $ZT = S^2 \sigma T / k$ , avec  $S$  le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $k$  la conductivité thermique et  $T$  la température. Les valeurs de  $ZT \gg 1$  sont typiquement recherchées pour qu'un matériau TE soit exploitable dans les applications et c'est le cas pour des matériaux de basses dimensions.<sup>266-270</sup> Les matériaux TE actifs doivent avoir une faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée, ce qui est un comportement antonymique dans les matériaux courants en raison de la loi de Wiedemann-Franz mais cela peut être réalisé dans des systèmes nanostructurés<sup>271,272</sup> comme les matériaux 2D. Des valeurs élevées de  $ZT$  ont été prédites dans la nanostructure de graphène<sup>273</sup> et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) ont révélé des coefficients Seebeck élevés<sup>274</sup>. Des nanofeuillets de  $\text{SnS}_2$  ont révélé par exemple une corrélation négative entre les conductivités électrique et thermique, hautement souhaitable pour les applications TE.<sup>275</sup>



**Figure 40** Potentiel chauffage par effet Joule d'une feuille de WSe<sub>2</sub> déposé sur du hBN. Nous avons mesuré des courbes  $I(V_{ds})$  pour différentes tensions de grille  $V_g$  de notre transistor. Malgré la puissance électrique émise, des mesures de spectroscopie Raman, prises en simultanés, ont permis de déterminer l'absence de chauffage du WSe<sub>2</sub>, contrairement à une situation où le 2D est totalement suspendu

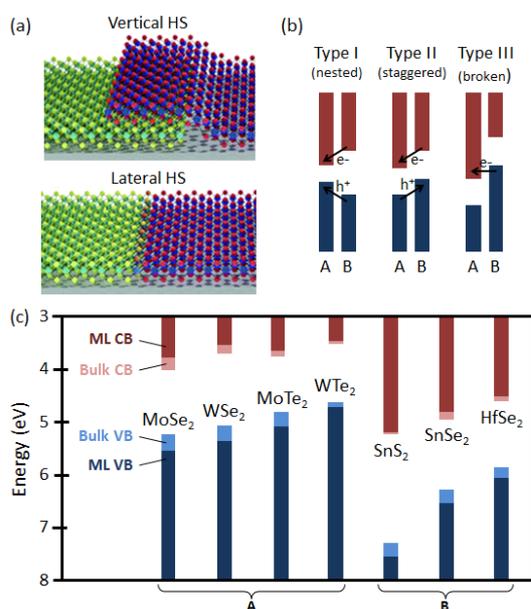
**Résultats :** Dans ce projet, la partie qui nous concernait fortement était dédiée aux mesures de spectroscopie Raman sur les dispositifs établis à MPQ. Du coup, nous nous sommes intéressés à mesurer la température le long d'un échantillon en présence de forte puissance électrique. Malheureusement, même si les puissances soumises sont typiques dans ce genre de dispositifs, ici plusieurs couches de WSe<sub>2</sub> contacté avec de l'or, il n'a pas pu être mis en évidence un chauffage de l'échantillon.

**Contribution :** Cartographie  $\mu$ -raman sur du  $\text{WSe}_2$  en fonction des puissances électroniques avec la doctorante Cléophanie Brochard. Nous avons mis en place un montage fonctionnel d'une cellule sous vide à température variable (70K-900K) et faites pour des mesures électroniques. Collaboration avec Horiba pour les mesures de photocourant

**Actuellement :** 2<sup>ème</sup> campagne de mesures de la conductivité thermique sur du  $\text{WSe}_2$  sur du hBN

## 7 STRUCTURE DE BANDE DES MATERIAUX 2D ET DISPOSITIFS

Un sujet plus général au groupe mat 2D, et dans lequel je suis activement impliqué, vise la conception rationnelle, l'élaboration et la caractérisation complète de nouvelles hétérostructures basées principalement sur des dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) 2D pour des applications (opto)électroniques. Plus précisément, nos objectifs sont : (1) de synthétiser des matériaux 2D ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ...) par CVD ou épitaxie et les combiner; (2) étudier/caractériser expérimentalement les propriétés électroniques, optiques à l'aide d'une palette d'outils avancés (y compris des techniques de pointe basées sur le TEM, le synchrotron et l'optique). (3) Mesurer les propriétés optoélectroniques ou mécaniques de dispositifs réels.



**Fig. 41.** (a) Schéma des hétérostructures verticales et latérales. (b) Les 3 types d'alignement de bande (c) Alignement des bandes pour les TMDC en volume et en monocouches.

adaptées en contrôlant le nombre de couches, la contrainte, les environnements de champ diélectrique et électrique, ce qui offre des opportunités intéressantes pour le développement de nouveaux dispositifs.<sup>278,279</sup> En raison du faible écrantage électrostatique des matériaux ultrafins et de l'absence de courbure de bande aux hétéro-interfaces, les vdW-HS des TMDC constituent une plate-forme unique pour construire des dispositifs accordables,<sup>281,282</sup> dont les performances sont notamment régies par l'alignement des bandes (type I,II,III), l'angle entre les plans, la déformation mécanique, le dopage et le polymorphisme :

- **En termes d'alignement de bande (type I,II,III).** Le type I confine les porteurs dans le matériau de plus petit gap, comme requis dans les LED et les lasers. Le type II favorise la séparation des porteurs et peut être utilisé pour une optoélectronique rapide et une photocatalyse efficace.<sup>283</sup> Le type III peut être appliqué aux transistors tunnel échappant à la limite thermo-ionique de 60 mV/dec des MOSFET.<sup>215</sup>

- Concernant **l'angle entre plans**, le couplage entre monocouches est maximal lorsque les couches sont alignées. Une monocouche, qui est un semi-conducteur à bande interdite

L'isolement du graphène en 2004 a été rapidement suivi par la (re)découverte d'une grande famille de matériaux bidimensionnels (2D). La disponibilité de cristaux lamellaires (de Van der Waals) et la diversité de leurs propriétés électroniques, optoélectroniques et chimiques/catalytiques ont suscité une activité de recherche fondamentale et appliquée exceptionnelle dans le monde entier.<sup>276-279</sup> Plus important encore, les matériaux 2D peuvent être combinés entre eux pour former des hétérostructures 2D<sup>277,280</sup> permettant une flexibilité sans précédent pour l'ingénierie de structure de bande à la demande. Le grand nombre de matériaux 2D, leur large spectre de propriétés spécifiques et les possibilités illimitées de les combiner en hétérostructures à la fois latérales et verticales ouvrent de nouvelles voies en science des matériaux.

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs 2D (bande interdite, mobilité des porteurs, dopage...) peuvent être

directe peut basculer en une bande interdite indirecte lorsqu'elle est mise en œuvre dans une hétéro-bicouche telle que  $\text{WSe}_2/\text{SnS}_2$ <sup>21</sup>, comme cela a été mesuré notamment au C2N.10 Même la supraconductivité a été observée dans des empilements de bicouches de graphène tournés par un « angle magique » de  $\sim 1,1^\circ$ ,<sup>11 55</sup> et la supraconductivité a également été mesurée dans des TMDC avec une technique similaire.

- Un autre point clé est le **polymorphisme** de la plupart des TMDC qui transitent, par dopage, déformation mécanique ou méthodes de synthèse, de la phase semi-conductrice hexagonale 2H (naturelle en  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) en un octaèdre métallique 1T (naturel en  $\text{TaTe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ) ou topologiquement phase 1T' désordonnée, modifiant complètement la structure électronique du matériau 2D.

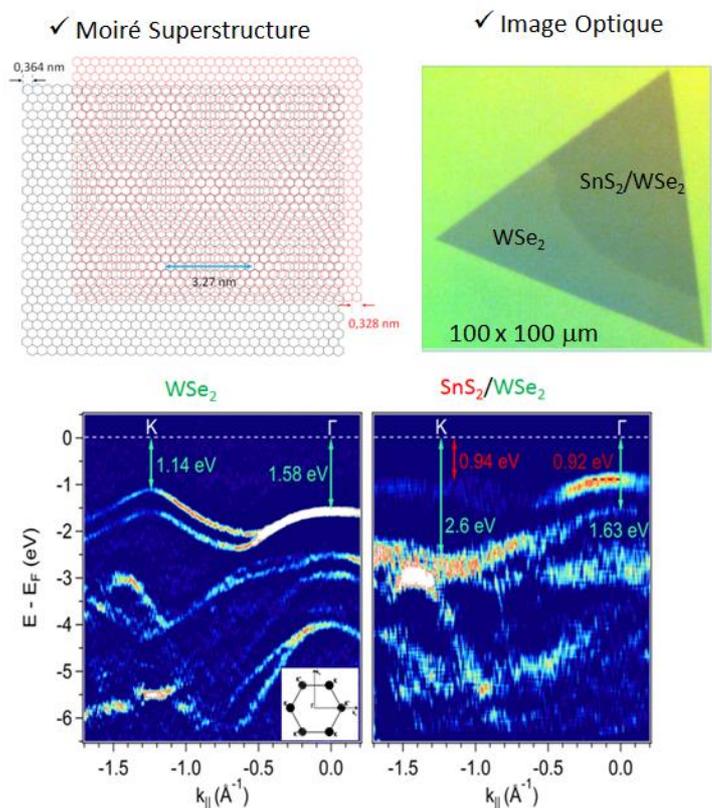
Ici j'ai simplement choisi deux exemples pour illustrer cette activité

## 7.1 Hybridation et interaction électronique de $\text{SnS}_2$ - $\text{WSe}_2$ (ANR 2D on demand)

**Objectif ;** Le but d'étudier l'hybridation deux plans de matériaux semi-conducteurs MX (GaSe) ou  $\text{MX}_2$  ( $\text{MoS}_2$ ) dans des hétérostructures van der Waals (vdW), c'est de fusionner les excellentes propriétés optiques de ces matériaux. Le 1ML  $\text{SnS}_2$  – 1 ML  $\text{WSe}_2$  provient de la croissance par vapeur chimique sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> dont les centres de nucléation sont aléatoirement répartis sur la surface du substrat<sup>284</sup>. Due aux symétries internes du  $\text{WSe}_2$ , la croissance s'effectue alors sous la forme de triangle. Nous avons réalisé des mesures de structures de bandes ARPES, afin de connaître l'effet la couche de  $\text{SnS}_2$  sur la structure de bande de  $\text{WSe}_2$ .<sup>21</sup>

**Résultats :** Les résultats sont présentés dans la Figure 11. On constate une transition du haut de la valence (@K point) pour  $\text{WSe}_2$  à Gamma point pour la structure de  $\text{WSe}_2$  capé  $\text{SnS}_2$ . Cette transition peut être induite par un superpotentiel pour les angles bien définis (phénomène de moirés) (figure 11). Ce qui induit un fort couplage électronique entre les deux monocouches.

**Contribution :** Je me suis particulièrement intéressé à étudier la photoluminescence et les spectres Raman pour mieux corréliser les propriétés optiques aux structures de bandes.



**Figure 42** (a) Structure de bande du  $\text{SnS}_2/\text{WSe}_2$  K obtenue par nano-ARPES ( $h = 100$  eV). VBM @ K pour  $\text{WSe}_2$  et VBM @  $\Gamma$  pour  $\text{SnS}_2/\text{WSe}_2$  : ARPES et théorie confirment la présence d'une transition gap direct-indirect induits par un super-potentiel.

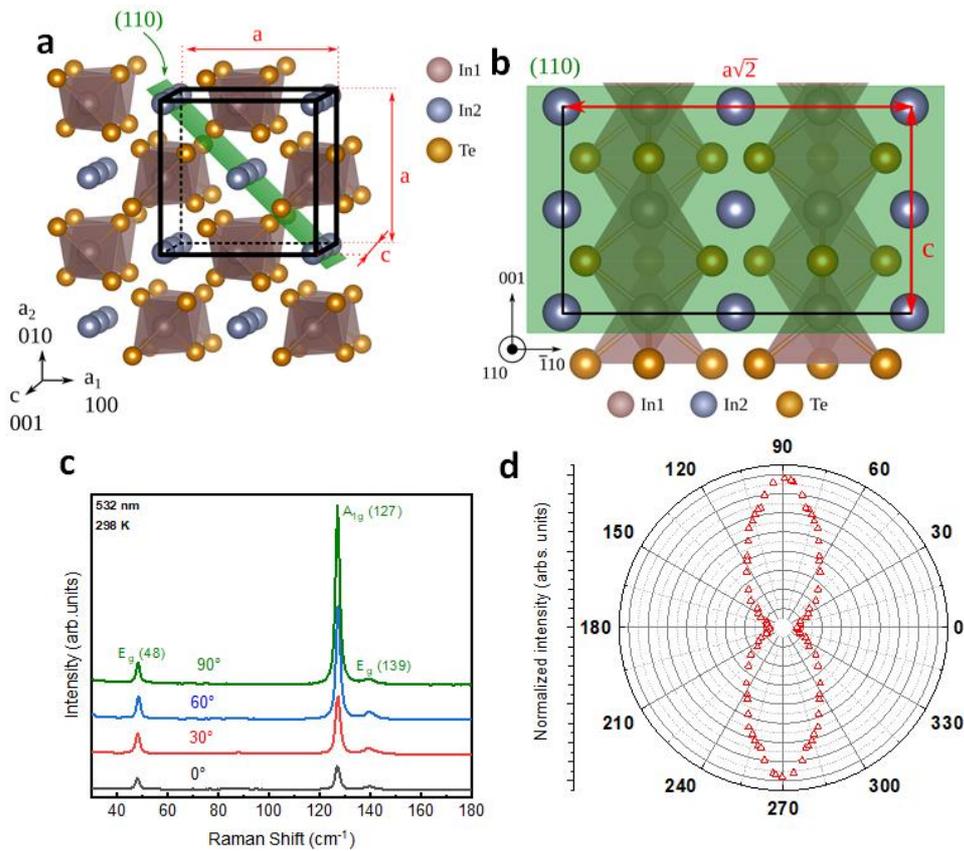
**Actuellement** : Des techniques de transfert sec adaptées aux matériaux larges obtenus par CVD sont en train d'être développées dans le groupe Mat2d. Ces méthodes nouvelles augmentent largement la qualité globale des structures. Nous voulons aussi créer des hétérostructures consistant à encapsuler des matériaux obtenus par CVD avec des feuillets de hBN.

## 7.2 Forte anisotropie dans l'InTe

**Objectif** : Les monochalcogénures métalliques (MX, M=Ga, In ; X=S, Se, Te) offrent une grande variété de propriétés électroniques en fonction de la composition chimique, du nombre de couches et de l'ordre d'empilement. Le matériau InTe possède une structure de chaînes 1D, d'où découlent des propriétés intrigantes. Une détermination expérimentale précise de la structure électronique sur le caractère 1D de l'InTe est nécessaire pour une meilleure compréhension des propriétés et des applications des dispositifs potentiels.

**Résultats** : Dans cette étude, en combinant la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) et les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous démontrons la stabilité de l'InTe dans la structure cristalline tétragonale, avec un caractère semi-conducteur et un dopage intrinsèque de type p. Le maximum de la bande de valence s'avère être le maximum de l'InTe. Le maximum de la bande de valence se situe au point M à haute symétrie avec une vallée elliptique élevée, manifestant une masse effective importante près du niveau de Fermi. Les masses effectives longitudinale et transversale de la vallée M sont mesurées à  $0,2 m_0$  et  $2 m_0$ , respectivement. Plus précisément, nous observons que la masse effective des porteurs de trous est environ 10 fois plus importante le long de la direction de la chaîne que dans la direction perpendiculaire. Il est remarquable que l'anisotropie dans le plan de la masse effective obtenue à partir de l'expérience et des calculs théoriques soit en bon accord. Ces observations indiquent un fort caractère unidirectionnel de la structure de bande électronique, ce qui rend l'InTe intéressant pour les applications électroniques et thermoélectriques.

**Contribution** : Nous avons monté sur le Raman un nouvel outil, et mis en place une procédure, afin d'effectuer des rotations de l'échantillon en gardant l'axe du laser aligné avec l'axe de rotation. Ceci permet des mesures automatiques de Raman sous angle. De plus nous avons installé une option de mesures à basses fréquences pour mesurer les modes Raman à  $3\text{cm}^{-1}$  du laser, ce qui est très intéressant pour des matériaux comme l'InTe ou pour mesurer des modes interlayers.



**Figure 43: Structure cristalline et propriétés structurales de l'InTe :** (a) Structure cristalline d'un cristal d'InTe tétragonale I4/mcm, montrant deux atomes d'In non équivalents ( $\text{In}^{1+}$  en bleu,  $\text{In}^{3+}$  en brun) et le plan de clivage privilégié (110) (couleur verte). (b) Arrangement atomique local du plan (110), montrant une forte anisotropie structurale entre les deux directions du plan, avec des chaînes infinies liées de manière covalente le long de l'axe c et une faible interaction le long de [1-10]. (c) Spectres Raman de l'InTe dépendant de la polarisation avec différents angles d'orientation dans le plan  $\theta$ . Pour le mode  $A_{1g}$ , seuls les atomes Te se déplacent dans le plan xy, tandis que pour le mode  $E_g$ , les atomes  $\text{In}^{3+}$  et Te vibrent le long du plan xy et dans la direction z, respectivement. Dans les deux modes, les atomes  $\text{In}^{1+}$  ne présentent aucun déplacement. (d) Tracé polaire de l'intensité de la raie Raman  $A_{1g}$  en fonction de l'angle dans le plan  $\theta$ .  $\Theta = 0$  et  $90^\circ$  indique la direction de l'axe a et de l'axe c respectivement.

## 8 ENCADREMENT, ANIMATION ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

### Organisation de colloques-conférences :

GDR Meca Q 2018 Paris , France (105 participants):

<https://mecacolloq2018.sciencesconf.org/>

GDR Meca Q 2017 Paris , France (70 participants):

<https://mecacolloq2017.sciencesconf.org/>

GDR Meca Q 2019 Palaiseau , France (93 participants):

<https://mecacolloq2019.sciencesconf.org/>

NanoTN 2020 Marrakech , Maroc (80 participants): <https://nanotn2020.sciencesconf.org/>

**Responsabilités collectives pour la communauté :** Expertise de projets ANR, Expertise scientifique pour l'OMNT (2015-2017), Comité scientifique du GDR Graphene and co. (2016-2020)

### Encadrement-enseignement :

#### **Encadrement de stagiaires Master 2:**

1. Mr. Serge Sondha (2014) (100%)
2. Mlle. Amina Saadani (2015) (100%) <sup>24,30</sup>
3. Mr. Amine Missaoui (2016) (100%) <sup>24,29</sup>
4. Mr. Si Huang (2016) (100%) <sup>29</sup>
5. Mlle Imen Hnid (2017) (100%) <sup>16</sup>
6. Mr Anis Chiout (2020) (100%)
7. Mlle. Cléophanie Brochard (2021)

#### **Encadrement de post-doctorants:**

1. Dr. Debora Pierucci (2014 – 2017) (20%) <sup>10,11,13,17,20–28,30,32,33</sup>
2. Dr. Jihene Zribi (2017 - 2018) (30%) <sup>17,21–23,27</sup>
3. Dr. Lama Khalil (2018 - 2021) (10%) <sup>10,12,13,15–17,20,21</sup>
4. Dr. Cyrine Ernandes (2019 - 2020) (20%) <sup>13</sup>

#### **Encadrement de doctorants :**

1. Mr. Hugo Henck : Hétérostructure graphène/h-BN (2014-2017) (40%)  
Directeur A. Ouerghi, université Paris Saclay  
Publications associées <sup>17,23,25–29,32,33</sup>
2. Mr. Anis Chiout : 2D material optomechanic (2020-2023) (90%)  
Directeur A. Ouerghi, université Paris Saclay  
Publications associées (1+3 en soumission)
3. Mlle. Cléophanie Brochard; 2D material and thermal transport (2021-2024) (100%)  
Directeur J. Chaste, université Paris Saclay  
Publications associées (une seule en soumission)

**Activité éditoriale :** Relecteur pour ACS nano, Nano letters, ACS applied Nano material, Carbon, Nanotechnology, Journal of physics D., Japanese Journal of Physics

### Financements :

**Coordinateur d'ANR**

1. **ANR JCJC Deus Nano (222 000€) Optomécanique des matériaux 2D (2019-2023)**

**Responsable local d'ANR**

1. **ANR Anethum (162 000€) Transport phonons dans les 2D (2019-2023)**
2. **ANR 2DHeco (100 000€) Transport électrothermique dans les 2D (2020-2024)**
3. **ANR Comodes (95 000€) Emission de charge avec des pointes 2D(2023-2027)**

**Participants à des projets ANR:**

1. **ANR Deep2D (140 000€) Defect engineering in ternaries TMDs (2022-2026);**
2. **ANR MixDFerro (150 000€) VdW ferroelectrics (2021-2025);**
3. **ANR 2D on demand (100 000€) 2d heterostructures (2020-2024);**
4. **ANR Graskop Tuning Giant Rashba Spin orbit coupling (2018-2022)**
5. **ANR MagicValley (135 800 €) : MAGnetism InduCed VALLEY polarization in large-scale 2D materials (2019 – 2023)**
6. **ANR RhomboG (172 800 €) : Propriétés électroniques de couches minces de graphite rhombohedrique (2018 – 2022)**
7. **ANR HD2H (170 000 €): Hétérostructures bidimensionnelles hybrides pour l'optoélectronique (2015 – 2018)**
8. **ANR Graphmet (90 000 €) : Métrologie de l'effet Hall dans le graphène (2015 – 2019)**

**Participants à des projets PEPR:**

1. **PEPR Diamond-Fastnano (500 000€) Machine learning with 2D (2022-2027);**

**Participant de 4 projets locaux (Labex, C'nano, CNRS, RTB) :**

1. **CPER Helium ((70 000 €): Achat d'un Cryofree (2022)**
2. **Labex Nansaclay ((60 000 €): Macqaqu – Transport thermique coherent (2019 - 2024)**
3. **Labex Nansaclay ((45 000 €): Transnanosheet – Electronique de matériaux 2D organiques (2016 -2019)**
4. **Project C'nano île de France (20 000 €): Deus carbon – optomécanique de matériaux 2D (2013 – 2015)**
5. **Projet RTB salle blanche C2N : microcartographie de photoluminescence (70 000 €)**

**Collaborations :****Collaborations dans le laboratoire**

- Groupe Phynano : D. Mailly (transport graphène), STM team (low Temperature STM)<sup>10,23,34</sup>
- Groupe Toniq: R. Braive (Optomécanique)
- Groupe Comics : M. Pala, J. Saint-Martin (Simulations de matériaux 2D)<sup>10,13,20,23</sup>

**Collaborations nationales**

- Thalès III-V Lab (growth of 2D materials)
- Horiba (Raman and Photoluminescence)<sup>13,21</sup>
- MPQ (Paris 7) ; thermal transport in 2D materials
- INSP (Paris 6) : Hétérostructures graphène/MoS<sub>2</sub><sup>10-13,15,17,18,20,20-22,25,32</sup>
- Institut Néel ; Optomécanique, et Raman dans les 2D

- Synchrotron Soleil ; ligne TEMPO (XPS/ARPES, NEXAFS) et HERMES (LEEM, X-PEEM, micro-LEED, micro-XPS/ARPES, micro-NEXAFS) <sup>13,17,21,25,26,32</sup>

### **Collaborations internationales**

- Department of Physics and Astronomy, University of Pennsylvania (USA): A.T Charlie Johnson <sup>16,29,32,33</sup>
- Center for Nanophase Materials Sciences, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (USA): Mina Yoon, Kai Xiao
- Hunan university Anlian Park's Group <sup>13,21</sup>
- Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Republic of Korea, Junhyeok Bang's group <sup>16</sup>
- Hunan university Anlian Park's Group <sup>13,21</sup>
- ICFO, Barcelona: Adrian Bachtold <sup>35,37,39-41</sup>
- Chicago university, department of chemistry: Jiwoong park Group

### **Groupe Mat2D au département matériaux :**

Le groupe mat2d, établie par Abdelkarim Ouerghi en 2015, a eu une bonne dynamique entre 2018 et 2021, aussi bien en termes de résultats scientifiques (> 20 publications), qu'en équipements dédiés aux matériaux 2D (four de croissance 2D, station de transfert pour les 2D, boîte à gants, spectroscopie Raman/photoluminescence, cryogénie hélium-free).

Le groupe s'est aussi agrandi ; de trois personnes en 2018 (2 permanents + 1 post doc), il passe à 8 personnes actuellement (4 permanents et 4 non permanents) avec notamment ;

- Arrivée de Fabrice Oehler (CR) sur l'activité de la croissance cvd de matériaux 2D
- Arrivée de Debora Pierucci (CR) sur l'activité « 2D sur oxydes »

### **Responsabilités au C2N:**

Représentant du collège AB au conseil d'unité du laboratoire (2020-2025),

Responsable de l'équipement de micro photoluminescence en salle blanche (formation, développement de l'équipement, maintenance...). L'équipement est en accès libre pour les équipes scientifiques du plateau de Saclay (les 4 départements du C2N, Thalès, institut d'optique, polytechnique...).

Entre 2018 et 2021, un montage de mesure opto-mécanique a été complètement monté (mesure de réflectométrie sous vide ( $10^{-6}$  mbar) avec un Michelson et des amenés de courant hautes fréquences pour l'électronique). Un cryostat à hélium free (mycryofirm) a été ajouté au système par la suite.

**Responsabilités collectives pour la communauté :** Expertise de projets ANR (au moins 2 par an), Comité scientifique du GDR Graphene and co. (2016-2020), Comité organisation du GDR Meca Q (2017-2019)

### **Brevet**

Les activités ont aussi donné lieu à un brevet (2015) "Method for molecular detection through Nano pores in a atomically thin membrane (2015)": J. Gierak and J. Chaste

### **Conference contributions**

**Posters contributions in:**

- Summer school of Mesoscopics physics , Aussois (October 2006)
- GDR of semiconducting nanowires, Lyon (March 2007)
- GDR of Mesoscopics physics, Aussois (April 2007)
- CNano school, Tremblay (June 2007)
- NT08, Montpellier (2008)
- Trends in Nanotechnology, Barcelona (September 2009)
- GDR of Mesoscopics physics, Aussois (October 2010)
- GDRI of Nanotube and graphene, Dourdan (February 2011)
- Rencontres de Moriond of mesoscopic physics, La Thuile (March 2011)
- Summer school of Mesoscopics physics , Cargèse (September 2012)

### Oral presentations;

- JMC11, Strasbourg (2008) - GHz nanotube transistor
- GDR mesoscopic physics, Aussois (October 2010) - Noise thermometry of a unique GHz nanotube transistor
- IEMN, Lille (November 2010) - Coherent transport in carbon nanotube
- Lavoisier conference, Orsay (October 2011)- GHz nanotube transistor
- IEMN, Lille (October 2011) - **Invited**- Mass sensing with a mechanical carbon nanotube
- LPA, ENS, Paris (January 2012) - **Invited**- Mass sensing with a mechanical carbon nanotube
- ICNT conference, Paris (July 2012)- Mass sensing with a mechanical carbon nanotube
- GDR mesoscopic physics, Aussois (October 2012)- **Invited**- Ultrasensitivity of nanoresonators
- JNMO, Evian (May 2013)- **Invited**- Ultrasensitivity of nanoresonators
- NanoTN, Hammamet (February 2015) - **Invited**- 2D membrane get stressed at work
- GDR nanotube and graphene, Aussois (November 2015) - Stress control at work
- NanoTN, Marrakech (March 2016)- **Invited**- Stress control at work
- GDR MecaQ, Paris (2016)- 2D membrane get stressed at work
- Graphene 2017 (March 2017) - Suspended 2D membranes and nanostructuring
- GDR MecaQ, Paris (2017)- suspended MoS<sub>2</sub> and nanomechanic
- ICFO (April 2017)- **Invited**- Suspended 2D membranes and nanostructuring
- NanoTN, Marrakech (March 2018) - **Invited**- 2D membrane of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub> pillars array.
- JMC 2018 Grenoble (August 2018)- Memristive effect in MoS<sub>2</sub>.
- Workshop Phom 2D material (November 2018)- 2D membrane of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub> pillars array.
- GDR nanotube and graphene, Sète (November 2018)- Strong nanomechanical softening in suspended monolayer MoS<sub>2</sub>
- GDR MecaQ, Paris (2018) - Strong nanomechanical softening in suspended monolayer MoS<sub>2</sub>
- NanoTN, Marrakech (2020)- **Invited**- interest of TMDs 2d materials
- Graphene 2020 (2020) - optoelectromechanic in 2D materials

## 9 Bibliography

- Zribi, J. *et al.* Unidirectional Rashba spin splitting in single layer WS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2x</sub> alloy. *Nanotechnology* **34**, 075705 (2022).
- Salazar, R. *et al.* Visualizing Giant Ferroelectric Gating Effects in Large-Scale WSe<sub>2</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Heterostructures. *Nano Lett.* **22**, 9260–9267 (2022).
- Khalil, L. *et al.*  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> as a platform for the exploration of the electronic band structure of single layer  $\beta$ -tellurene. *Phys. Rev. B* **106**, 125152 (2022).
- Peña Román, R. J. *et al.* Electroluminescence of monolayer WS<sub>2</sub> in a scanning tunneling microscope: Effect of bias polarity on spectral and angular distribution of emitted light. *Phys. Rev. B* **106**, 085419 (2022).
- Moussa, N. B. *et al.* CMOS Compatible Al-Doped ZnO Sol–Gel Thin-Film Properties. *Phys. Status Solidi A* **219**, 2100480 (2022).
- Khalil, L. *et al.* Hybridization and localized flat band in the WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heterobilayer. *Nanotechnology* **34**, 045702 (2022).
- Wang, B. *et al.* GeSnOI mid-infrared laser technology. *Light Sci. Appl.* **10**, 232 (2021).
- Ernandes, C. *et al.* Strain and Spin-Orbit Coupling Engineering in Twisted WS<sub>2</sub>/Graphene Heterobilayer. *Nanomaterials* **11**, 2921 (2021).
- Chiout, A. *et al.* Multi-order phononic frequency comb generation within a MoS<sub>2</sub> electromechanical resonator. *Appl. Phys. Lett.* **119**, 173102 (2021).
- Khalil, L. *et al.* Electronic band gap of van der Waals  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals. *Appl. Phys. Lett.* **119**, 043103 (2021).
- Shahmanesh, A. *et al.* 2D Monolayer of the 1T' Phase of Alloyed WSSe from Colloidal Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **125**, 11058–11065 (2021).
- Chee, S.-S. *et al.* Correlating Structure and Detection Properties in HgTe Nanocrystal Films. *Nano Lett.* **21**, 4145–4151 (2021).
- Ernandes, C. *et al.* Indirect to direct band gap crossover in two-dimensional WS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2x</sub> alloys. *Npj 2D Mater. Appl.* **5**, 1–7 (2021).
- Moussa, N. B. *et al.* Synthesis of ZnO sol–gel thin-films CMOS-Compatible. *RSC Adv.* **11**, 22723–22733 (2021).
- Gréboval, C. *et al.* Gate tunable vertical geometry phototransistor based on infrared HgTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 251104 (2020).
- Chaste, J. *et al.* Phase Transition in a Memristive Suspended MoS<sub>2</sub> Monolayer Probed by Opto- and Electro-Mechanics. *ACS Nano* **14**, 13611–13618 (2020).
- Zribi, J. *et al.* Structural and electronic transitions in few layers of isotopically pure hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **102**, 115141 (2020).
- Noumbé, U. N. *et al.* Reconfigurable 2D/0D p–n Graphene/HgTe Nanocrystal Heterostructure for Infrared Detection. *ACS Nano* **14**, 4567–4576 (2020).
- Chang, K.-P. *et al.* Graphene/fluorographene heterostructure for nano ribbon transistor channel. *Semicond. Sci. Technol.* **35**, 015005 (2019).
- Khalil, L. *et al.* Electronic coupling in the F4-TCNQ/single-layer GaSe heterostructure. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 084002 (2019).
- Zribi, J. *et al.* Strong interlayer hybridization in the aligned SnS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> hetero-bilayer structure. *Npj 2D Mater. Appl.* **3**, 1–7 (2019).
- Pierucci, D. *et al.* Evidence for a narrow band gap phase in 1T' WS<sub>2</sub> nanosheet. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 032102 (2019).
- Henck, H. *et al.* Evidence of Direct Electronic Band Gap in two-dimensional van der Waals Indium Selenide crystals. *ArXiv190108481 Cond-Mat* (2019).
- Chaste, J. *et al.* Nanomechanical Strain Concentration on a Two-Dimensional Nanobridge within a Large Suspended Bilayer Graphene for Molecular Mass Detection. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 6752–6759 (2018).
- Ben Aziza, Z. *et al.* Valence band inversion and spin-orbit effects in the electronic structure of monolayer GaSe. *Phys. Rev. B* **98**, 115405 (2018).

26. Henck, H. *et al.* Flat electronic bands in long sequences of rhombohedral-stacked graphene. *Phys. Rev. B* **97**, 245421 (2018).
27. Pierucci, D. *et al.* Van der Waals epitaxy of two-dimensional single-layer h-BN on graphite by molecular beam epitaxy: Electronic properties and band structure. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 253102 (2018).
28. Henck, H. *et al.* Electronic band structure of Two-Dimensional WS<sub>2</sub>/Graphene van der Waals Heterostructures. *Phys. Rev. B* **97**, 155421 (2018).
29. Chaste, J. *et al.* Intrinsic properties of suspended MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si pillar arrays for nanomechanics and optics. *ACS Nano* **12**, 3235–3242 (2018).
30. Chaste, J. *et al.* Nanostructures in suspended mono- and bilayer epitaxial graphene. *Carbon* **125**, 162–167 (2017).
31. Arezki, H. *et al.* Probing the electronic properties of CVD graphene superlattices. in *Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), 2016 IEEE* 1–2 (IEEE, 2016).
32. Henck, H. *et al.* Electrolytic phototransistor based on graphene-MoS<sub>2</sub> van der Waals p-n heterojunction with tunable photoresponse. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 113103 (2016).
33. Ben Aziza, Z. *et al.* Bandgap inhomogeneity of MoS<sub>2</sub> monolayer on epitaxial graphene bilayer in van der Waals p-n junction. *Carbon* **110**, 396–403 (2016).
34. Maneeratana, V. *et al.* Original Electrospun Core–Shell Nanostructured Magnéli Titanium Oxide Fibers and their Electrical Properties. *Adv. Mater.* **26**, 2654–2658 (2014).
35. Tavernarakis, A. *et al.* Atomic monolayer deposition on the surface of nanotube mechanical resonators. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 196103 (2014).
36. Rabache, V. *et al.* Direct observation of large quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10218–10221 (2013).
37. Chaste, J. *et al.* A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 301–304 (2012).
38. Pallecchi, E. *et al.* Transport scattering time probed through rf admittance of a graphene capacitor. *Phys. Rev. B* **83**, 125408 (2011).
39. Chaste, J., Sledzinska, M., Zdrojek, M., Moser, J. & Bachtold, A. High-frequency nanotube mechanical resonators. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 213502 (2011).
40. Eichler, A., Chaste, J., Moser, J. & Bachtold, A. Parametric Amplification and Self-Oscillation in a Nanotube Mechanical Resonator. *Nano Lett.* **11**, 2699–2703 (2011).
41. Eichler, A. *et al.* Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 339–342 (2011).
42. Chaste, J. *et al.* Thermal shot noise in top-gated single carbon nanotube field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 192103 (2010).
43. Chaste, J. *et al.* Single carbon nanotube transistor at GHz frequency. *Nano Lett.* **8**, 525–528 (2008).
44. Sarkar, D. *et al.* A subthermionic tunnel field-effect transistor with an atomically thin channel. *Nature* **526**, 91–95 (2015).
45. Sangwan, V. K. *et al.* Gate-tunable memristive phenomena mediated by grain boundaries in single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 403–406 (2015).
46. Chaste, J. *et al.* Phase Transition in a Memristive Suspended MoS<sub>2</sub> Monolayer Probed by Opto- and Electro-Mechanics. *ACS Nano* **14**, 13611–13618 (2020).
47. Kim, M. *et al.* Analogue switches made from boron nitride monolayers for application in 5G and terahertz communication systems. *Nat. Electron.* **3**, 479–485 (2020).
48. Sebastian, A., Pendurthi, R., Choudhury, T. H., Redwing, J. M. & Das, S. Benchmarking monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> field-effect transistors. *Nat. Commun.* **12**, 693 (2021).
49. Asselberghs, I. *et al.* Wafer-scale integration of double gated WS<sub>2</sub>-transistors in 300mm Si CMOS fab. in *2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* 40.2.1-40.2.4 (2020). doi:10.1109/IEDM13553.2020.9371926.
50. Yoon, H. H. *et al.* Miniaturized spectrometers with a tunable van der Waals junction. *Science* **378**, 296–299 (2022).
51. Joshi, R. K. *et al.* Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. *Science* **343**, 752–754 (2014).
52. Wang, Z. *et al.* Evidence of high-temperature exciton condensation in two-dimensional atomic double layers. *Nature* **574**, 76–80 (2019).

53. Cepellotti, A. *et al.* Phonon hydrodynamics in two-dimensional materials. *Nat. Commun.* **6**, 6400 (2015).
54. Huberman, S. *et al.* Observation of second sound in graphite at temperatures above 100 K. *Science* **364**, 375–379 (2019).
55. Cao, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43–50 (2018).
56. Castellanos-Gomez, A. *et al.* Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **13**, 5361–5366 (2013).
57. Li, H. *et al.* Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* **6**, 7381 (2015).
58. Chaste, J. *et al.* Intrinsic Properties of Suspended MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si Pillar Arrays for Nanomechanics and Optics. *ACS Nano* **12**, 3235–3242 (2018).
59. Deng, S., Sumant, A. V. & Berry, V. Strain engineering in two-dimensional nanomaterials beyond graphene. *Nano Today* **22**, 14–35 (2018).
60. Dai, Z., Liu, L. & Zhang, Z. Strain Engineering of 2D Materials: Issues and Opportunities at the Interface. *Adv. Mater.* **31**, 1805417 (2019).
61. Strain-tuning of the electronic, optical, and vibrational properties of two-dimensional crystals: Applied Physics Reviews: Vol 8, No 2. <https://aip-scitation-org.proxy.scd.u-psud.fr/doi/10.1063/5.0037852>.
62. Zhu, C. R. *et al.* Strain tuning of optical emission energy and polarization in monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **88**, 121301 (2013).
63. Zeng, M. *et al.* Bandgap tuning of two-dimensional materials by sphere diameter engineering. *Nat. Mater.* **19**, 528–533 (2020).
64. Feng, J., Qian, X., Huang, C.-W. & Li, J. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel. *Nat. Photonics* **6**, 866–872 (2012).
65. Strain Relaxation of Monolayer WS<sub>2</sub> on Plastic Substrate - Zhang - 2016 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.inp.bib.cnrs.fr/doi/10.1002/adfm.201603064>.
66. Harats, M. G., Kirchhof, J. N., Qiao, M., Greben, K. & Bolotin, K. I. Dynamics and efficient conversion of excitons to trions in non-uniformly strained monolayer WS<sub>2</sub>. *Nat. Photonics* **14**, 324–329 (2020).
67. Lee, H. *et al.* Drift-dominant exciton funneling and trion conversion in 2D semiconductors on the nanogap. *Sci. Adv.* **8**, eabm5236 (2022).
68. Lee, J. *et al.* Switchable, Tunable, and Directable Exciton Funneling in Periodically Wrinkled WS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **21**, 43–50 (2021).
69. Strained Bubbles in van der Waals Heterostructures as Local Emitters of Photoluminescence with Adjustable Wavelength | ACS Photonics. <https://pubs-acsc-org.inp.bib.cnrs.fr/doi/10.1021/acsp Photonics.8b01497>.
70. Leon, D. F. C., Li, Z., Jang, S. W., Cheng, C.-H. & Deotare, P. B. Exciton transport in strained monolayer WSe<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 252101 (2018).
71. Moon, H. *et al.* Dynamic Exciton Funneling by Local Strain Control in a Monolayer Semiconductor. *Nano Lett.* **20**, 6791–6797 (2020).
72. Datta, K. *et al.* Spatiotemporally controlled room-temperature exciton transport under dynamic strain. *Nat. Photonics* **16**, 242–247 (2022).
73. Rosati, R. *et al.* Strain-dependent exciton diffusion in transition metal dichalcogenides. *2D Mater.* **8**, 015030 (2020).
74. Sun, X. *et al.* Enhanced interactions of interlayer excitons in free-standing heterobilayers. *Nature* **610**, 478–484 (2022).
75. Gelly, R. J. *et al.* Probing dark exciton navigation through a local strain landscape in a WSe<sub>2</sub> monolayer. *Nat. Commun.* **13**, 232 (2022).
76. Kumar, R. *et al.* Circular electromechanical resonators based on hexagonal-boron nitride-graphene heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 183103 (2020).
77. Ye, F., Islam, A., Zhang, T. & Feng, P. X.-L. Ultrawide Frequency Tuning of Atomic Layer van der Waals Heterostructure Electromechanical Resonators. *Nano Lett.* **21**, 5508–5515 (2021).

78. Prasad, P., Arora, N. & Naik, A. K. Parametric amplification in MoS<sub>2</sub> drum resonator. *Nanoscale* **9**, 18299–18304 (2017).
79. Šiškins, M. *et al.* Nanomechanical probing and strain tuning of the Curie temperature in suspended Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> heterostructures. *ArXiv210409614 Cond-Mat Physicsphysics* (2021).
80. Kim, S., Yu, J. & van der Zande, A. M. Nano-electromechanical Drumhead Resonators from Two-Dimensional Material Bimorphs. *Nano Lett.* **18**, 6686–6695 (2018).
81. Will, M. *et al.* High Quality Factor Graphene-Based Two-Dimensional Heterostructure Mechanical Resonator. *Nano Lett.* **17**, 5950–5955 (2017).
82. Xie, H. *et al.* Tunable Exciton-Optomechanical Coupling in Suspended Monolayer MoSe<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **21**, 2538–2543 (2021).
83. Lee, J. *et al.* Electrically tunable single- and few-layer MoS<sub>2</sub> nanoelectromechanical systems with broad dynamic range. *Sci. Adv.* (2018).
84. Sengupta, S., Solanki, H. S., Singh, V., Dhara, S. & Deshmukh, M. M. Electromechanical resonators as probes of the charge density wave transition at the nanoscale in NbSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **82**, 155432 (2010).
85. Morell, N. *et al.* High Quality Factor Mechanical Resonators Based on WSe<sub>2</sub> Monolayers. *Nano Lett.* **16**, 5102–5108 (2016).
86. Kramer, E., van Dorp, J., van Leeuwen, R. & Venstra, W. J. Strain-dependent damping in nanomechanical resonators from thin MoS<sub>2</sub> crystals. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 091903 (2015).
87. Morell, N. *et al.* Optomechanical Measurement of Thermal Transport in Two-Dimensional MoSe<sub>2</sub> Lattices. *Nano Lett.* **19**, 3143–3150 (2019).
88. Chaste, J. *et al.* A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 301–304 (2012).
89. Weber, P., Güttinger, J., Noury, A., Vergara-Cruz, J. & Bachtold, A. Force sensitivity of multilayer graphene optomechanical devices. *Nat. Commun.* **7**, 12496 (2016).
90. Moser, J. *et al.* Ultrasensitive force detection with a nanotube mechanical resonator. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 493–496 (2013).
91. Blaikie, A., Miller, D. & Alemán, B. J. A fast and sensitive room-temperature graphene nanomechanical bolometer. *Nat. Commun.* **10**, 4726 (2019).
92. Qian, X., Zhou, J. & Chen, G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials. *Nat. Mater.* **20**, 1188–1202 (2021).
93. Norley, J., Tzeng, J. J.-W., Getz, G., Klug, J. & Fedor, B. The development of a natural graphite heat-spreader. in *Seventeenth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (Cat. No.01CH37189)* 107–110 (2001). doi:10.1109/STHERM.2001.915157.
94. Chung, D. D. L. & Takizawa, Y. Performance of Isotropic and Anisotropic Heat Spreaders. *J. Electron. Mater.* **41**, 2580–2587 (2012).
95. Minnich, A. J. Exploring the Extremes of Heat Conduction in Anisotropic Materials. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **20**, 1–21 (2016).
96. Cui, Y., Li, M. & Hu, Y. Emerging interface materials for electronics thermal management: experiments, modeling, and new opportunities. *J. Mater. Chem. C* **8**, 10568–10586 (2020).
97. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect-com.inp.bib.cnrs.fr/science/article/pii/S1369702114001138>.
98. Phonon Hydrodynamic Heat Conduction and Knudsen Minimum in Graphite | Nano Letters. <https://pubs-acrs-org.proxy.scd.u-psud.fr/doi/10.1021/acs.nanolett.7b04932>.
99. Machida, Y., Matsumoto, N., Isono, T. & Behnia, K. Phonon hydrodynamics and ultrahigh–room-temperature thermal conductivity in thin graphite. *Science* **367**, 309–312 (2020).
100. Sun, Z. *et al.* Ultra-low thermal conductivity and high thermoelectric performance of two-dimensional triphosphides (InP<sub>3</sub>, GaP<sub>3</sub>, SbP<sub>3</sub> and SnP<sub>3</sub>): a comprehensive first-principles study. *Nanoscale* **12**, 3330–3342 (2020).
101. Majumdar, A., Chowdhury, S. & Ahuja, R. Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in Two-Dimensional Thallium Selenide. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 9315–9325 (2020).
102. Kim, S. E. *et al.* Extremely anisotropic van der Waals thermal conductors. *Nature* **597**, 660–665 (2021).

103. Vaziri, S. *et al.* Ultrahigh thermal isolation across heterogeneously layered two-dimensional materials. *Sci. Adv.* **5**, eaax1325 (2019).
104. Ma, X. *et al.* Capillary-Force-Assisted Clean-Stamp Transfer of Two-Dimensional Materials. *Nano Lett.* **17**, 6961–6967 (2017).
105. Wang, P. *et al.* High-Fidelity Transfer of Chemical Vapor Deposition Grown 2D Transition Metal Dichalcogenides via Substrate Decoupling and Polymer/Small Molecule Composite. *ACS Nano* (2020) doi:10.1021/acsnano.0c02838.
106. Jia, H. *et al.* Large-scale arrays of single- and few-layer MoS<sub>2</sub> nanomechanical resonators. *Nanoscale* **8**, 10677–10685 (2016).
107. Li, Z. *et al.* Dry Exfoliation of Large-Area 2D Monolayer and Heterostructure Arrays. *ACS Nano* **15**, 13839–13846 (2021).
108. Velický, M. *et al.* Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **12**, 10463–10472 (2018).
109. Li, B. *et al.* Scalable Transfer of Suspended Two-Dimensional Single Crystals. *Nano Lett.* **15**, 5089–5097 (2015).
110. Bunch, J. S. *et al.* Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **315**, 490–493 (2007).
111. Meyer, J. C. *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60–63 (2007).
112. Long-term memory and synapse-like dynamics in two-dimensional nanofluidic channels | Science. <https://www-science-org.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/full/10.1126/science.adc9931>.
113. Garaj, S. *et al.* Graphene as a sub-nanometer trans-electrode membrane. *Nature* **467**, 190–193 (2010).
114. Hu, S. *et al.* Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature* **516**, 227–230 (2014).
115. Blees, M. K. *et al.* Graphene kirigami. *Nature* **524**, 204–207 (2015).
116. Brand, C. *et al.* An atomically thin matter-wave beamsplitter. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 845–848 (2015).
117. Li, B. *et al.* Scalable Transfer of Suspended Two-Dimensional Single Crystals. *Nano Lett.* **15**, 5089–5097 (2015).
118. Reserbat-Plantey, A. *et al.* Strain Superlattices and Macroscale Suspension of Graphene Induced by Corrugated Substrates. *Nano Lett.* **14**, 5044–5051 (2014).
119. Bao, W. *et al.* Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 562–566 (2009).
120. Balandin, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
121. Amorim, B. *et al.* Novel effects of strains in graphene and other two dimensional materials. *Phys. Rep.* **617**, 1–54 (2016).
122. Ferrari, A. C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).
123. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
124. Mohiuddin, T. M. G. *et al.* Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy:  $\text{G}$  peak splitting,  $\text{D}$  band intensity, and sample orientation. *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
125. Duerloo, K.-A. N., Li, Y. & Reed, E. J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers. *Nat. Commun.* **5**, 4214 (2014).
126. Levy, N. *et al.* Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles. *Science* **329**, 544–547 (2010).
127. Lou, S. *et al.* Three-dimensional Architecture Enabled by Strained Two-dimensional Material Heterojunction. *Nano Lett.* **18**, 1819–1825 (2018).
128. Coherent, atomically thin transition-metal dichalcogenide superlattices with engineered strain. [https://www.science.org/doi/10.1126/science.aao5360?url\\_ver=Z39.88-2003&rfr\\_id=ori:rid:crossref.org&rfr\\_dat=cr\\_pub%20%20pubmed](https://www.science.org/doi/10.1126/science.aao5360?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori:rid:crossref.org&rfr_dat=cr_pub%20%20pubmed).
129. Ben Aziza, Z. *et al.* Bandgap inhomogeneity of MoS<sub>2</sub> monolayer on epitaxial graphene bilayer in van der Waals p-n junction. *Carbon* **110**, 396–403 (2016).

130. Chaste, J. *et al.* Nanomechanical Strain Concentration on a Two-Dimensional Nanobridge within a Large Suspended Bilayer Graphene for Molecular Mass Detection. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 6752–6759 (2018).
131. Kirchof, J. N. *et al.* Tunable Graphene Phononic Crystal. *Nano Lett.* **21**, 2174–2182 (2021).
132. Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering: Applied Physics Letters: Vol 103, No 25. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4857115>.
133. Intrinsic Properties of Suspended MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si Pillar Arrays for Nanomechanics and Optics | ACS Nano. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b07689>.
134. Liu, B. *et al.* Strain-Engineered van der Waals Interfaces of Mixed-Dimensional Heterostructure Arrays. *ACS Nano* **13**, 9057–9066 (2019).
135. Blundo, E. *et al.* Engineered Creation of Periodic Giant, Nonuniform Strains in MoS<sub>2</sub> Monolayers. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 2000621 (2020).
136. Tyurnina, A. V. *et al.* Strained Bubbles in van der Waals Heterostructures as Local Emitters of Photoluminescence with Adjustable Wavelength. *ACS Photonics* **6**, 516–524 (2019).
137. Trabelsi, A. B. G. *et al.* Charged nano-domes and bubbles in epitaxial graphene. *Nanotechnology* **25**, 165704 (2014).
138. Xie, Y., Lee, J., Jia, H. & Feng, P. X.-L. Frequency Tuning of Two-Dimensional Nanoelectromechanical Resonators Via Comb-Drive MemS Actuators. in *2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS EUROSENSORS XXXIII)* 254–257 (2019). doi:10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808703.
139. Goldsche, M. *et al.* Fabrication of comb-drive actuators for straining nanostructured suspended graphene. *Nanotechnology* **29**, 375301 (2018).
140. Guan, F., Kumaravadeivel, P., Averin, D. V. & Du, X. Tuning strain in flexible graphene nanoelectromechanical resonators. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 193102 (2015).
141. Davidovikj, D., Poot, M., Cartamil-Bueno, S. J., van der Zant, H. S. J. & Steeneken, P. G. On-chip Heaters for Tension Tuning of Graphene Nanodrums. *Nano Lett.* **18**, 2852–2858 (2018).
142. Manzeli, S., Allain, A., Ghadimi, A. & Kis, A. Piezoresistivity and Strain-induced Band Gap Tuning in Atomically Thin MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **15**, 5330–5335 (2015).
143. Proscia, N. V. *et al.* Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride. *Optica* **5**, 1128–1134 (2018).
144. Palacios-Berraquero, C. *et al.* Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nat. Commun.* **8**, 15093 (2017).
145. Branny, A., Kumar, S., Proux, R. & Gerardot, B. D. Deterministic strain-induced arrays of quantum emitters in a two-dimensional semiconductor. *Nat. Commun.* **8**, 15053 (2017).
146. Parto, K., Banerjee, K. & Moody, G. Irradiation of Nanostrained Monolayer WSe<sub>2</sub> for Site-Controlled Single-Photon Emission up to 150 K. *ArXiv200907315 Phys. Physicsquant-Ph* (2020).
147. Rosati, R. *et al.* Dark exciton anti-funneling in atomically thin semiconductors. *Nat. Commun.* **12**, 7221 (2021).
148. Blees, M. K. *et al.* Graphene kirigami. *Nature* **524**, 204–207 (2015).
149. Li, H. *et al.* Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* **6**, 7381 (2015).
150. Branny, A., Kumar, S., Proux, R. & Gerardot, B. D. Deterministic strain-induced arrays of quantum emitters in a two-dimensional semiconductor. *ArXiv161001406 Cond-Mat Physicsquant-Ph* (2016).
151. Li, C. *et al.* Scalable and Deterministic Fabrication of Quantum Emitter Arrays from Hexagonal Boron Nitride. *Nano Lett.* **21**, 3626–3632 (2021).
152. Kumar, S., Kaczmarczyk, A. & Gerardot, B. D. Strain-induced spatial and spectral isolation of quantum emitters in mono- and bi-layer {WSe}<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **15**, 7567–7573 (2015).
153. Palacios-Berraquero, C. *et al.* Large-scale quantum-emitter arrays in atomically thin semiconductors. *Nat. Commun.* **8**, 15093 (2017).
154. Shepard, G. D. *et al.* Nanobubble induced formation of quantum emitters in monolayer semiconductors. *2D Mater* **4**, 21019 (2017).
155. Kern, J. *et al.* Nanoscale Positioning of Single-Photon Emitters in Atomically Thin WSe<sub>2</sub>. *Adv. Mater.* **28**, 7101–7105 (2016).

156. Li, H. *et al.* Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* **6**, 7381 (2015).
157. Feng, J., Qian, X., Huang, C.-W. & Li, J. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel. *Nat. Photonics* **6**, 866–872 (2012).
158. Benimetskiy, F. A. *et al.* Measurement of local optomechanical properties of a direct bandgap 2D semiconductor. *APL Mater.* **7**, 101126 (2019).
159. Liu, X. *et al.* Thermomechanical Nanostraining of Two-Dimensional Materials. *Nano Lett.* **20**, 8250–8257 (2020).
160. Koo, Y. *et al.* Tip-Induced Nano-Engineering of Strain, Bandgap, and Exciton Funneling in 2D Semiconductors. *Adv. Mater.* **33**, 2008234 (2021).
161. Darlington, T. P. *et al.* Imaging strain-localized excitons in nanoscale bubbles of monolayer WSe<sub>2</sub> at room temperature. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 854–860 (2020).
162. Robert, C. *et al.* Spin/valley pumping of resident electrons in WSe<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayers. *Nat. Commun.* **12**, 5455 (2021).
163. Imaging Seebeck drift of excitons and trions in MoSe<sub>2</sub> monolayers - IOPscience. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac171f/meta>.
164. Ye, F., Lee, J. & Feng, P. X.-L. Electrothermally Tunable Graphene Resonators Operating at Very High Temperature up to 1200 K. *Nano Lett.* **18**, 1678–1685 (2018).
165. Barton, R. A. *et al.* Photothermal Self-Oscillation and Laser Cooling of Graphene Optomechanical Systems. *Nano Lett.* **12**, 4681–4686 (2012).
166. Zhang, X. *et al.* Dynamically-enhanced strain in atomically thin resonators. *Nat. Commun.* **11**, 5526 (2020).
167. Chen, C. *et al.* Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 861–867 (2009).
168. Energy-dependent path of dissipation in nanomechanical resonators | Nature Nanotechnology. <https://www-nature-com.inp.bib.cnrs.fr/articles/nnano.2017.86>.
169. Luo, G. *et al.* Strong indirect coupling between graphene-based mechanical resonators via a phonon cavity. *Nat. Commun.* **9**, 383 (2018).
170. Weber, P., Güttinger, J., Tsioutsios, I., Chang, D. E. & Bachtold, A. Coupling Graphene Mechanical Resonators to Superconducting Microwave Cavities. *Nano Lett.* **14**, 2854–2860 (2014).
171. Parmar, M. M., Gangavarapu, P. R. Y. & Naik, A. K. Dynamic range tuning of graphene nanoresonators. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 113108 (2015).
172. Singh, V. *et al.* Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators. *Nanotechnology* **21**, 165204 (2010).
173. Ye, F., Lee, J. & Feng, P. X.-L. Very-wide electrothermal tuning of graphene nanoelectromechanical resonators. in *2017 IEEE 30th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* 68–71 (2017). doi:10.1109/MEMSYS.2017.7863341.
174. Mathew, J. P., Patel, R. N., Borah, A., Vijay, R. & Deshmukh, M. M. Dynamical strong coupling and parametric amplification of mechanical modes of graphene drums. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 747–751 (2016).
175. Lee, S. *et al.* Electrically integrated SU-8 clamped graphene drum resonators for strain engineering. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 153101 (2013).
176. Optomechanical coupling between a multilayer graphene mechanical resonator and a superconducting microwave cavity | Nature Nanotechnology. <https://www.nature.com/articles/nnano.2014.168>.
177. De Alba, R. *et al.* Tunable phonon-cavity coupling in graphene membranes. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 741–746 (2016).
178. Chen, C. *et al.* Graphene mechanical oscillators with tunable frequency. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 923–927 (2013).
179. Singh, R., Nicholl, R. J. T., Bolotin, K. I. & Ghosh, S. Motion Transduction with Thermo-mechanically Squeezed Graphene Resonator Modes. *Nano Lett.* **18**, 6719–6724 (2018).
180. Luo, G. *et al.* Coupling graphene nanomechanical motion to a single-electron transistor. *Nanoscale* **9**, 5608–5614 (2017).

181. Xu, Y. *et al.* Radio frequency electrical transduction of graphene mechanical resonators. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243111 (2010).
182. Miao, T., Yeom, S., Wang, P., Standley, B. & Bockrath, M. Graphene Nanoelectromechanical Systems as Stochastic-Frequency Oscillators. *Nano Lett.* **14**, 2982–2987 (2014).
183. Jung, M. *et al.* GHz nanomechanical resonator in an ultraclean suspended graphene p–n junction. *Nanoscale* **11**, 4355–4361 (2019).
184. Descombin, A. *et al.* Giant, Voltage Tuned, Quality Factors of Single Wall Carbon Nanotubes and Graphene at Room Temperature. *Nano Lett.* **19**, 1534–1538 (2019).
185. Eichler, A. *et al.* Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 339–342 (2011).
186. Song, X. *et al.* Stamp Transferred Suspended Graphene Mechanical Resonators for Radio Frequency Electrical Readout. *Nano Lett.* **12**, 198–202 (2012).
187. Steele, G. A. *et al.* Strong Coupling Between Single-Electron Tunneling and Nanomechanical Motion. *Science* (2009).
188. Benyamini, A., Hamo, A., Kusminskiy, S. V., von Oppen, F. & Ilani, S. Real-space tailoring of the electron–phonon coupling in ultraclean nanotube mechanical resonators. *Nat. Phys.* **10**, 151–156 (2014).
189. Eichler, A., Ruiz, M. del Á., Plaza, J. A. & Bachtold, A. Strong coupling between mechanical modes in a nanotube resonator. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 025503 (2012).
190. Sazonova, V. *et al.* A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature* **431**, 284–287 (2004).
191. de Bonis, S. L. *et al.* Ultrasensitive Displacement Noise Measurement of Carbon Nanotube Mechanical Resonators. *Nano Lett.* **18**, 5324–5328 (2018).
192. Deng, G.-W. *et al.* Strongly Coupled Nanotube Electromechanical Resonators. *Nano Lett.* **16**, 5456–5462 (2016).
193. Wen, Y. *et al.* A coherent nanomechanical oscillator driven by single-electron tunnelling. *Nat. Phys.* **16**, 75–82 (2020).
194. Lee, S., Broido, D., Esfarjani, K. & Chen, G. Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene. *Nat. Commun.* **6**, 6290 (2015).
195. Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths | Nano Letters. <https://pubs-acs-org.proxy.scd.u-psud.fr/doi/10.1021/nl502059f>.
196. Weber, P., Güttinger, J., Tsioutsios, I., Chang, D. E. & Bachtold, A. Coupling Graphene Mechanical Resonators to Superconducting Microwave Cavities. *Nano Lett.* **14**, 2854–2860 (2014).
197. Chen, C. Graphene NanoElectroMechanical Resonators and Oscillators. (Columbia University, 2013). doi:10.7916/D8TT4Z6J.
198. Mei, T. *et al.* Frequency Tuning of Graphene Nanoelectromechanical Resonators via Electrostatic Gating. *Micromachines* **9**, 312 (2018).
199. Schomburg, W. K. *Introduction to Microsystem Design*. (Springer-Verlag, 2011).
200. Jr, W. W., Timoshenko, S. P. & Young, D. H. *Vibration Problems in Engineering*. (John Wiley & Sons, 1990).
201. Storch, I. R. *Temperature-dependent Mechanics in Suspended Graphene Systems*. (2015).
202. Fetter, A. L. & Walecka, J. D. *Theoretical Mechanics of Particles and Continua*. (Courier Corporation, 2003).
203. Some Formation Problems for Linear Elastic Materials. <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/28608>.
204. Chen, C. *et al.* Modulation of mechanical resonance by chemical potential oscillation in graphene. *Nat. Phys.* **12**, 240–244 (2016).
205. The Feynman Lectures on Physics Vol. II Ch. 8: Electrostatic Energy. [http://www.feynmanlectures.caltech.edu/II\\_08.html](http://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_08.html).
206. Asmar, N. H. *Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems: Third Edition*. (Courier Dover Publications, 2017).
207. Steeneken, P. G., Dolleman, R. J., Davidovikj, D., Alijani, F. & Zant, H. S. J. van der. Dynamics of 2D material membranes. *2D Mater.* **8**, 042001 (2021).

208. Šiškins, M. *et al.* Tunable Strong Coupling of Mechanical Resonance between Spatially Separated FePS<sub>3</sub> Nanodrums. *Nano Lett.* **22**, 36–42 (2022).
209. Prasad, P., Arora, N. & Naik, A. K. Gate Tunable Cooperativity between Vibrational Modes. *Nano Lett.* **19**, 5862–5867 (2019).
210. Zhang, Z.-Z. *et al.* Coherent phonon dynamics in spatially separated graphene mechanical resonators. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **117**, 5582–5587 (2020).
211. Liu, C.-H., Kim, I. S. & Lauhon, L. J. Optical Control of Mechanical Mode-Coupling within a MoS<sub>2</sub> Resonator in the Strong-Coupling Regime. *Nano Lett.* **15**, 6727–6731 (2015).
212. Zhu, D. *et al.* Coherent Phonon Rabi Oscillations with a High-Frequency Carbon Nanotube Phonon Cavity. *Nano Lett.* **17**, 915–921 (2017).
213. Li, S.-X. *et al.* Parametric strong mode-coupling in carbon nanotube mechanical resonators. *Nanoscale* **8**, 14809–14813 (2016).
214. Liu, Y. *et al.* Pushing the Performance Limit of Sub-100 nm Molybdenum Disulfide Transistors. *Nano Lett.* **16**, 6337–6342 (2016).
215. Sarkar, D. *et al.* A subthermionic tunnel field-effect transistor with an atomically thin channel. *Nature* **526**, 91–95 (2015).
216. Kumar, S., Kaczmarczyk, A. & Gerardot, B. D. Strain-Induced Spatial and Spectral Isolation of Quantum Emitters in Mono- and Bilayer WSe<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **15**, 7567–7573 (2015).
217. Poh, S. M. *et al.* Molecular-Beam Epitaxy of Two-Dimensional In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Its Giant Electroresistance Switching in Ferroresistive Memory Junction. *Nano Lett.* (2018) doi:10.1021/acs.nanolett.8b02688.
218. Lin, P. *et al.* Piezo-Phototronic Effect for Enhanced Flexible MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> van der Waals Photodiodes. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802849 (2018).
219. Zhang, K., Zhai, J. & Wang, Z. L. A monolayer MoS<sub>2</sub> p-n homogenous photodiode with enhanced photoresponse by piezo-phototronic effect. *2D Mater.* **5**, 035038 (2018).
220. Yoshida, M., Suzuki, R., Zhang, Y., Nakano, M. & Iwasa, Y. Memristive phase switching in two-dimensional 1T-TaS<sub>2</sub> crystals. *Sci. Adv.* **1**, e1500606 (2015).
221. Reserbat-Plantey, A. *et al.* Electromechanical control of nitrogen-vacancy defect emission using graphene NEMS. *Nat. Commun.* **7**, 10218 (2016).
222. LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration *et al.* Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 061102 (2016).
223. Chaste, J. *et al.* A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 301–304 (2012).
224. Moser, J. *et al.* Ultrasensitive force detection with a nanotube mechanical resonator. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 493–496 (2013).
225. Rojas, X. & Davis, J. P. Superfluid nanomechanical resonator for quantum nanofluidics. *Phys. Rev. B* **91**, 024503 (2015).
226. Tavernarakis, A. *et al.* Atomic monolayer deposition on the surface of nanotube mechanical resonators. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 196103 (2014).
227. Noury, A. *et al.* Layering transitions in superfluid helium adsorbed on a carbon nanotube mechanical resonator. *ArXiv190109642 Cond-Mat* (2019).
228. Dolleman, R. J. *et al.* Transient thermal characterization of suspended monolayer MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Mater.* **2**, (2018).
229. Meyer, J. C. *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60–63 (2007).
230. Chaste, J. *et al.* Phase Transition in a Memristive Suspended MoS<sub>2</sub> Monolayer Probed by Opto- and Electro-Mechanics. *ACS Nano* (2020) doi:10.1021/acs.nano.0c05721.
231. Yang, H., Kim, S. W., Chhowalla, M. & Lee, Y. H. Structural and quantum-state phase transitions in van der Waals layered materials. *Nat. Phys.* **13**, 931–937 (2017).
232. Chiout, A. *et al.* Extreme mechanical tunability in suspended MoS<sub>2</sub> resonator controlled by Joule heating. *Npj 2D Mater. Appl.* **7**, 1–8 (2023).
233. Nanomechanical Spectroscopy of 2D Materials | Nano Letters. <https://pubs-acsc-org.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/10.1021/acs.nanolett.2c01289>.
234. Kirchhof, J. N. *et al.* Nanomechanical absorption spectroscopy of 2D materials with femtowatt sensitivity. Preprint at <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.12211> (2023).

235. Xu, X. *et al.* Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nat. Commun.* **5**, 3689 (2014).
236. Carey, V. P., Chen, G., Grigoropoulos, C., Kaviani, M. & Majumdar, A. A Review of Heat Transfer Physics. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **12**, 1–60 (2008).
237. Wu, L.-A. & Segal, D. Sufficient Conditions for Thermal Rectification in Hybrid Quantum Structures. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 095503 (2009).
238. Segal, D. Single Mode Heat Rectifier: Controlling Energy Flow Between Electronic Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 105901 (2008).
239. Wang, L. & Li, B. Thermal Logic Gates: Computation with Phonons. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177208 (2007).
240. Li, B., Wang, L. & Casati, G. Negative differential thermal resistance and thermal transistor. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 143501 (2006).
241. Zhang, Y., Zhang, X., Ye, Z., Lin, G. & Chen, J. Three-terminal quantum-dot thermal management devices. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 153501 (2017).
242. Li, X. & Lee, S. Role of hydrodynamic viscosity on phonon transport in suspended graphene. *Phys. Rev. B* **97**, 094309 (2018).
243. Deng, T. *et al.* Ab initio dipolar electron-phonon interactions in two-dimensional materials. *Phys. Rev. B* **103**, 075410 (2021).
244. Schwab, K., Henriksen, E. A., Worlock, J. M. & Roukes, M. L. Measurement of the quantum of thermal conductance. *Nature* **404**, 974–977 (2000).
245. Ghosh, K., Kusiak, A. & Battaglia, J.-L. Phonon hydrodynamics in crystalline materials. *J. Phys. Condens. Matter* **34**, 323001 (2022).
246. Ding, Z. *et al.* Phonon Hydrodynamic Heat Conduction and Knudsen Minimum in Graphite. *Nano Lett.* **18**, 638–649 (2018).
247. Heron, J.-S. Transport des phonons à l'échelle du nanomètre. (Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009).
248. Tavakoli-Ghinani, A. Phonon transport in the quantum regime. (Université Grenoble Alpes, 2017).
249. Fugallo, G., Lazzeri, M., Paulatto, L. & Mauri, F. Ab initio variational approach for evaluating lattice thermal conductivity. *Phys. Rev. B* **88**, 045430 (2013).
250. Fugallo, G. *et al.* Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths. *Nano Lett.* **14**, 6109–6114 (2014).
251. Cai, Q. *et al.* Outstanding Thermal Conductivity of Single Atomic Layer Isotope-Modified Boron Nitride. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 085902 (2020).
252. Yuan, C. *et al.* Modulating the thermal conductivity in hexagonal boron nitride via controlled boron isotope concentration. *Commun. Phys.* **2**, 1–8 (2019).
253. Shi, L. *et al.* Measuring Thermal and Thermoelectric Properties of One-Dimensional Nanostructures Using a Microfabricated Device. *J. Heat Transf.* **125**, 881–888 (2003).
254. Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride | Nano Letters. <https://pubs-acs-org.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/10.1021/nl304060g>.
255. Low-Frequency Interlayer Raman Modes to Probe Interface of Twisted Bilayer MoS<sub>2</sub> | Nano Letters. <https://pubs-acs-org.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/full/10.1021/acs.nanolett.5b05015>.
256. Liao, M. *et al.* Precise control of the interlayer twist angle in large scale MoS<sub>2</sub> homostructures. *Nat. Commun.* **11**, 2153 (2020).
257. Moiré Phonons in Twisted Bilayer MoS<sub>2</sub> | ACS Nano. <https://pubs-acs-org.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/10.1021/acsnano.8b05006>.
258. Ko, J. S. *et al.* Blue-shifted and strongly-enhanced light emission in transition-metal dichalcogenide twisted heterobilayers. *Npj 2D Mater. Appl.* **6**, 1–7 (2022).
259. Ultra-High Interfacial Thermal Conductance via Double hBN Encapsulation for Efficient Thermal Management of 2D Electronics - Ye - 2023 - Small - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.universite-paris-saclay.fr/doi/full/10.1002/sml.202205726>.
260. Zhang, X. *et al.* Measurement of Lateral and Interfacial Thermal Conductivity of Single- and Bilayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> Using Refined Optothermal Raman Technique. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25923–25929 (2015).

261. Judek, J. *et al.* High accuracy determination of the thermal properties of supported 2D materials. *Sci. Rep.* **5**, 12422 (2015).
262. Chen, S. *et al.* Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments. *ACS Nano* **5**, 321–328 (2011).
263. Ye, F., Liu, Q., Xu, B., Feng, P. X.-L. & Zhang, X. Ultra-High Interfacial Thermal Conductance via Double hBN Encapsulation for Efficient Thermal Management of 2D Electronics. *Small* **19**, 2205726 (2023).
264. Optomechanical Measurement of Thermal Transport in Two-Dimensional MoSe<sub>2</sub> Lattices | Nano Letters. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.9b00560>.
265. Ultrahigh thermal isolation across heterogeneously layered two-dimensional materials | Science Advances. <https://advances.sciencemag.org/content/5/8/eaax1325>.
266. Hochbaum, A. I. *et al.* Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature* **451**, 163–167 (2008).
267. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. & O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature* **413**, 597–602 (2001).
268. Tian, Y. *et al.* One-Dimensional Quantum Confinement Effect Modulated Thermoelectric Properties in InAs Nanowires. *Nano Lett.* **12**, 6492–6497 (2012).
269. Diameter Dependence of the Transport Properties of Antimony Telluride Nanowires | Nano Letters. <https://pubs-acrs-org.proxy.scd.u-psud.fr/doi/abs/10.1021/nl101505q>.
270. Small, J. P., Perez, K. M. & Kim, P. Modulation of Thermoelectric Power of Individual Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256801 (2003).
271. Principi, A. & Vignale, G. Violation of the Wiedemann-Franz Law in Hydrodynamic Electron Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 056603 (2015).
272. Humphrey, T. E. & Linke, H. Reversible Thermoelectric Nanomaterials. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 096601 (2005).
273. Dollfus, P., Nguyen, V. H. & Saint-Martin, J. Thermoelectric effects in graphene nanostructures. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 133204 (2015).
274. Buscema, M. *et al.* Large and Tunable Photothermoelectric Effect in Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **13**, 358–363 (2013).
275. Lee, M.-J. *et al.* Thermoelectric materials by using two-dimensional materials with negative correlation between electrical and thermal conductivity. *Nat. Commun.* **7**, 12011 (2016).
276. Butler, S. Z. *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano* **7**, 2898–2926 (2013).
277. 2D materials and van der Waals heterostructures | Science. <https://science.sciencemag.org/content/353/6298/aac9439>.
278. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012).
279. Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V. & Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–15 (2017).
280. Van der Waals heterostructures | Nature. <https://www.nature.com/articles/nature12385>.
281. Zhou, X. *et al.* 2D Layered Material-Based van der Waals Heterostructures for Optoelectronics. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1706587 (2018).
282. Hong, X. *et al.* Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 682–686 (2014).
283. Construction of direct Z-Scheme photocatalysts for overall water splitting using two-dimensional van der waals heterojunctions of metal dichalcogenides - Fu - 2019 - Journal of Computational Chemistry - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.25540>.
284. Pierucci, D. *et al.* Tunable Doping in Hydrogenated Single Layered Molybdenum Disulfide. *ACS Nano* **11**, 1755–1761 (2017).