

**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri TIZI-OUZOU**



**Faculté du Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique**

THESE
Présentée par

Loundja CHIBANE-BOUDJELLAL

Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat
En Electronique**

THEME :

Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque

Thèse soutenue le : 02 juillet 2017

devant le jury composé de :

ZIANI Rezki	Professeur, UMMTO	Président
BELKAID Mohammed Said	Professeur, UMMTO	Rapporteur
DJOUADI Djamel	Professeur, UAM. Bejaia	Examineur
TALA-IGHIL Razika	Maitre de conférence A, UMB Boumerdes	Examineur
HADJARAB Amar	Directeur de recherches, CDER Alger	Examineur
HATEM Djedjiga	Maitre de conférence A, UMMTO	Examineur

DEDICACES

A tout ceux et celles qui me sont chère(s)

« C'est la personne humaine, libre et créatrice qui façonne le beau et le sublime »

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

C'est une aventure, tant scientifique, qu'humaine qui n'aurait pas pu voir le jour et aboutir sans la confiance, l'aide, le soutien et la contribution de nombreuses personnes.

Ce travail de thèse a bénéficié d'un soutien financier dans le cadre du projet CMEP-PHC-Tassili "09 mdu775" issu d'un partenariat entre le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique et l'Egide Français. Que ces organismes soient remerciés ici. Cette thèse s'est déroulée en collaboration, dans le cadre d'un accord-programme, entre le Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et L'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP) du CNRS, de l'Université d'Aix-Marseille III. L'élaboration des échantillons a eu lieu dans notre laboratoire LATAGE, une partie des caractérisations des échantillons s'est effectuée à l'IM2NP au sein de l'équipe OPTO-PV et l'autre partie a été réalisée avec les équipements dont dispose l'UMMTO ainsi que le CRTSE d'Alger.

Pour la confiance qu'il a placée en moi, pour ses précieux conseils durant toute la préparation de ma thèse, j'exprime vivement mes remerciements au professeur M.S. Belkaid, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Mes remerciements à monsieur Ziani Rezki, Professeur à l'UMMTO, pour l'insigne honneur qu'il m'a fait, en acceptant de présider le jury.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury : monsieur DJOUADI Djamel (Professeur à l'UAM de Bejaia), monsieur HADJARAB Amar (Directeur de recherches au CDER d'Alger), madame TALA-IGHIL Razika (Maitre de conférence A à l'UMB de Boumerdes) et mademoiselle HATEM Djedjiga (Maitre de conférence A à l'UMMTO), pour leur éminente contribution à l'évaluation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur Marcel PASQUINELLI, Professeur à l'université d'Aix Marseille III et monsieur Ludovic ESCOUBAS, Professeur et responsable de l'équipe OPTO-PV ainsi qu'à toute leur équipe, pour m'avoir accueillie et permis d'effectuer dans leur laboratoire une partie des caractérisations des échantillons de MoS₂ et de MoO₃.

Plus particulièrement, je remercie Docteur Hassina DERBAL-HABAK de m'avoir porté aide et assistance pendant mes deux séjours au sein l'équipe OPTO-PV dont elle faisait partie, je lui souhaite une très grande réussite personnelle et professionnelle. Elle reste une belle rencontre dont je garderai le souvenir.

Je voudrais remercier aussi monsieur Abderrahmane MOUSSI, Directeur du CRTSE (Centre de Recherche En Technologie des Semi Conducteurs Pour l'Energetique) pour m'avoir permis

d'effectuer des caractérisations FTIR au sein de ses laboratoires, avec la compagnie de l'adorable madame S. BELHOUSSE que je remercie vivement pour m'avoir initiée à la technique du FTIR.

Mes sincères remerciements à monsieur Amirouche SAIFI, grand spécialiste en microscopie électronique à balayage à l'UMMTO, pour m'avoir réalisé des caractérisations MEB de haute qualité, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour ses précieux conseils.

Mes remerciements concernent également tous les membres du laboratoire LATAGE de m'avoir soutenue. Merci à Docteur Rachid ZIRMI de m'avoir aidée pour l'interprétation de certains de mes résultats de caractérisation DRX.

Un grand merci à tous mes collègues de l'entreprise dans laquelle je travaille « NAFTAL », en particulier ceux du DISTRICT NAFTAL GPL DE TIZI-OUZOU.

Merci à mon cher époux SOFIANE qui a toujours su me calmer me raisonner et surtout me supporter dans mes moments de stress qui sont inévitables pour un consciencieux scientifique, merci à mon bébé chou d'amour MASSYL pour m'avoir soutenue de puis sa naissance il y a deux ans et demi à ce jour, il a su apporter sa touche personnelle à mon travail, en ornant avec de jolis gribouillis presque toute ma documentation scientifique.

Merci à mon cher frère YAHIA, à mes chères sœurs ainsi qu'à leurs époux de m'avoir soutenue et encouragée au long de toutes ces années, sans oublier ma petite choupinette SIBEL que j'aime tant. Je leur souhaite beaucoup de réussite personnelle et professionnelle.

En fin, Mes plus profonds et chaleureux remerciements vont à mes chers parents. Tout au long de la préparation de cette thèse, ils m'ont toujours soutenue, encouragée et aidée. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

PAPA, MAMAN je vous aime au plus profond de mon cœur.

Sommaire

Introduction.....	1
I.1. Contexte énergétique.....	4
I.1.1.Potentiel de l'énergie solaire en Algérie	6
I.2.L'énergie solaire.....	7
I.3. Rayonnement solaire	7
I.4. L'effet photovoltaïque	8
I.5. La cellule solaire photovoltaïque	9
I.5 .1. Les semi-conducteurs.....	9
1.5.2. Jonction PN.....	10
1.5.2. 1. Description phénoménologique.....	10
I.5.3.Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	12
I.5.3.1. Les couches tampons	14
I.6. Les Matériaux semi-conducteurs pour le photovoltaïque.....	15
I.6.1. Filière du silicium cristallin :.....	16
I.6.2. Filière des couches minces	17
I.7.Le bisulfure de Molybdène (MoS_2).....	20
I.7.1.Propriétés structurales du MoS_2	21
I.7.1.1. Structure cristalline.....	21
I.7.2. Propriétés optiques du MoS_2	23
1.7.3. Propriétés électriques du MoS_2	24
I.7.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoS_2	25
1.7.5. Applications des couches minces de MoS_2 dans le domaine de l'électronique.....	26
I.8.Le trioxyde de molybdène (MoO_3)	27
I.8.1.Propriétés structurales du MoO_3	27
I.8.1.1. Structure cristalline.....	27
I.8.2. Propriétés optiques du MoO_3	28
1.8.3. Propriétés électriques du MoO_3	29
I.8.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoO_3	29
1.8.5. Applications des couches minces de MoO_3 dans le domaine de l'électronique.....	30
II.1. Les couches minces.....	31
II.2 Techniques de dépôt des couches minces	31
II.2.1. les dépôts par voie physique (PVD : Physical VapourDeposition)	33
II.2.1.1.Technique d'évaporation sous vide.....	33

Sommaire

II.2.1.2. Technique d'ablation laser.....	34
II.2.1.3. Technique de la pulvérisation cathodique	35
II.2.2. Les Dépôt par voie chimique	37
II.2.2.1. Les Dépôt par voie chimique en milieu de gaz réactif	37
II.2.2.2. Les Dépôt par voie chimique (CVD) liquide.....	38
II.3. Dépôt des couches minces de MoS ₂	41
II.4. Dépôt des couches minces de MoO ₃	42
II.5. La voie sol-gel	43
II.5.1. Principe de la sol-gel	43
II.5.1.1. Précurseurs utilisés.....	45
II.5.2. Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel	45
II.5.2.1. L'hydrolyse	46
II.5.2.2. La condensation	46
II.5.2.3. Croissance et structure des gels	46
II.6. Croissance cristalline en couche mince par sol-gel	47
II.6.1. Nucléation - Croissance	47
II.7. Les défauts dans les structures cristallines	48
II.7.1. Les défauts ponctuels.....	48
II.7.1.1. Atomes de substitution	49
II.7.1.2. Atomes interstitiels.....	49
II.7.2. les défauts linéaires (dimension 1)	49
II.7.3. Les défauts surfaciques	49
II.7.4. Les défauts volumiques.....	49
II.8. Les traitements thermiques.....	50
II.8.1. Recuit thermique conventionnel.....	50
III.1. Processus d'élaboration des couches minces de MoS ₂ et de MoO ₃	51
III.1.1. Montages expérimentaux.....	52
III.1.2. Choix et préparation des substrats	52
III.1.3. Préparation des solutions et déposition des couches minces de MoS ₂ et de MoO ₃	53
III.1.3.1. Préparation de la première solution et dépôt des couches minces de MoS ₂ (série n°1)	53
III.1.3.2. Préparation de la deuxième solution et dépôt des couches minces de MoO ₃ (série n°2).....	55

Sommaire

III.1.3.3. Préparation de la troisième solution et dépôt des couches minces de MoO ₃ par dip-coating (série n°3)	57
III.2. Techniques de caractérisation des couches minces de MoS ₂ et de MoO ₃	60
III.2.1. Techniques de caractérisation structurale	60
III.2.1.1. La méthode de la diffraction des rayons X (XRD)	60
III.2.1.2. Détermination des propriétés structurelle	62
III.2.2. Techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques	64
III.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	64
III.2.2. 2. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS)	66
III.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	68
III.2.3. Techniques de caractérisation optiques	70
III.2.3.1. spectrophotomètre (UV-Vis-NIR)	70
III.2.3.2. la sphère intégrante	71
III.2.3.3. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	71
III.2.4. Mesure de l'épaisseur par profilométrie	73
IV.1. Caractéristiques des films de MoS ₂ et de MoO ₃ élaborés par sol-gel	74
IV.1.1. Caractéristiques des films de MoS ₂ élaborés par tournette (série N°1)	74
IV.1.1.1. Caractérisation structurale des films de MoS ₂ (série N°1)	74
IV.1.1.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoS ₂ (série N°1)	76
IV.1.1.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoS ₂ (série N°1)	78
IV.1.1.4. Caractérisation optique des films de MoS ₂ (série N°1)	79
IV.1.2. Caractéristiques des films de MoO ₃ élaborés par tournette (série N°2)	80
IV.1.2.1. Caractérisation structurale des films de MoO ₃ (série n°2)	80
IV.1.2.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoO ₃ (série n°2)	82
IV.1.2.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoO ₃ (série n°2)	84
IV.1.2.4. Caractérisation optique des films de MoO ₃	84
IV.1.3. Caractéristiques des films de MoO ₃ élaborés par retrait-trempe (série N°3)	86
IV.1.3.1. Caractérisation structurale des films de MoO ₃ (série n°3)	86
IV.1.3.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoO ₃ (série n°3)	88
IV.1.3.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoO ₃ (série n°3)	90
IV.1.3.4. Caractérisation optique des films de MoO ₃ (série n°3)	93
Conclusion générale	97
Bibliographie	101

Résumé

Ce travail porte sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation des couches minces de bisulfure de molybdène (MoS_2) et de trioxyde de molybdène (MoO_3) préparés par la méthode du sol-gel en procédant par deux dispositifs à savoir : la tournette et le retrait-trempe. L'objectif principal de ce travail est la réalisation de couches minces de MoS_2 et de MoO_3 non couteuses, de qualité comparable à celles élaborées par des techniques plus sophistiquées et avec des propriétés favorables pour les applications photovoltaïques. L'influence des températures de recuit sur les propriétés optiques et structurales des couches minces obtenues est également étudiée.

Les films de MoS_2 et de MoO_3 obtenus présentent des propriétés structurales et morphologiques assez remarquables avec des taux de transmission respectivement de l'ordre de 61% - 69% et de 72% - 82% dans le domaine du visible. Ces résultats encourageants prouvent l'efficacité de la méthode du sol-gel pour l'élaboration des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 avec des propriétés structurales, morphologiques et optiques favorables pour les applications photovoltaïques.

Abstract

This work focuses on the study, elaboration, optimization and characterization of the thin films of molybdenum disulfide (MoS_2) and molybdenum trioxide (MoO_3) prepared by the sol-gel method using the spin-coating and dip-coating process. The main objective of this work is the development of transparent MoS_2 and MoO_3 thin films with a low production costs and better quality comparable to that made by more sophisticated techniques, for possible use in the photovoltaic applications. Influence of the annealing temperatures on the optical and structural properties of the obtained thin films are also studied.

The obtained MoS_2 and MoO_3 thin films show good structural and morphological properties with optical transmittance respectively of 61% - 69% and 72% - 82% in the visible range. These encouraging results demonstrate the efficiency of the sol-gel method for elaboration of the MoS_2 and MoO_3 thin films with structural, morphological and optical properties favorable to the photovoltaic applications.

Introduction

D'après les prévisions de L'Agence américaine d'information sur l'énergie EIA (Energy Information Administration), la consommation mondiale d'énergie pourrait fortement croître dans les prochaines décennies : celle-ci était de 549 milliards de MBtu en 2012, elle pourrait passer à 629 milliards de MBtu en 2020 voire à 815 milliards de MBtu en 2040, soit une hausse de 48% en moins de trois décennies. Cette hausse proviendrait essentiellement des pays en voie de développement, sous l'effet de leur croissance économique et démographique. Actuellement plus de 80 % de la production mondiale d'énergie est issue de sources fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel).

L'utilisation intensive de ces énergies engendre deux problèmes majeurs : le premier est que les réserves en énergies fossiles sont limitées et se comptent en centaines voire dizaines d'années (cas du pétrole). Elles ne permettent donc pas d'envisager leur utilisation à long terme et leur rareté future va contribuer davantage à la création de tensions géopolitiques dans le monde. Le second problème est que leur combustion engendre des quantités élevées de gaz carbonique, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète.

Afin de faire face à la disparition des ressources énergétiques actuelles et à une demande toujours croissante tout en préservant notre écosystème et l'avenir de la population mondiale, il s'avère nécessaire et urgent de développer des moyens de production d'énergie pérennes et plus respectueux de l'environnement, permettant la distribution d'une énergie à un prix raisonnable, s'appuyant sur des ressources d'énergie naturelles et renouvelables (solaire, vent, eau, croissance végétale...) bien réparties sur le globe terrestre.

Dans ce cadre, l'énergie solaire présente le potentiel le plus élevé des énergies renouvelables connues, ce qui la rend la plus attractive à exploiter. Sur les $1,7 \cdot 10^{17}$ W arrivant en permanence au sommet de l'atmosphère terrestre, un peu plus de la moitié atteint le sol, soit environ 10 000 fois la puissance moyenne consommée dans le monde.

Actuellement, l'énergie solaire est exploitée principalement à travers deux voies : le solaire photovoltaïque qui transforme directement le rayonnement en électricité et le solaire thermique qui transforme directement le rayonnement en chaleur. Dans le sens de l'objectif de notre travail nous nous intéresserons à l'énergie photovoltaïque qui est une énergie

électrique produite grâce à un dispositif appelé cellule solaire photovoltaïque qui est un composant électronique qui utilise l'effet photoélectrique pour convertir les ondes électromagnétiques émises par le soleil directement en électricité.

Les cellules solaires photovoltaïques les plus répandues sont constituées de matériaux semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs tel que le séléniure de cuivre et séléniure d'indium ($\text{CuIn}(\text{Se})_2$ ou $\text{CuInGa}(\text{Se})_2$), tellure de cadmium (CdTe). Cependant, l'électricité ainsi obtenue reste assez chère par rapport à celle produite par les sources classiques en raison de leurs coûts de production qui restent assez élevés. Pour pallier à cela, des travaux de recherche intenses s'orientent vers l'étude d'autres types de matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces moins coûteux, non toxiques et plus faciles à mettre en œuvre, susceptibles de remplacer le silicium et permettre la réalisation de dispositifs photovoltaïques avec un compromis rendement photovoltaïque/rendement économique avantageux.

Dans le cadre d'une contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux pour des applications dans le photovoltaïques, nous nous fixons l'objectif de réaliser le bisulfure de molybdène (MoS_2) et le trioxyde de molybdène (MoO_3) pouvant présenter des propriétés optoélectroniques et structurales adaptées à leur utilisation dans ce domaine.

Notre choix est porté sur l'élaboration de ces deux matériaux lamellaires sous forme de couches minces en raison de leurs propriétés électroniques, chimiques et mécaniques assez remarquables qui leur offrent la possibilité de les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques. Différents procédés d'élaboration sont utilisés pour déposer le MoS_2 et MoO_3 sous forme de couches minces. On peut noter les méthodes physiques qui consistent à élaborer le film par extraction de la matière provenant d'une cible et les méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules. Pour la préparation des couches minces de MoS_2 et MoO_3 nous avons opté pour une méthode chimique communément appelée la technique du sol-gel en utilisant les dispositifs de la tournette et du retrait-trempe. L'avantage de cette méthode est qu'elle est facile à mettre en œuvre, non coûteuse, non polluante et non énergivore. Les propriétés électroniques, morphologiques et structurales des couches minces obtenues sont fortement liées aux paramètres technologiques de dépôt utilisés. En conséquence il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration du matériau pour obtenir les résultats escomptés en fonction de l'application recherchée.

Il s'agit alors d'optimiser les paramètres de dépôt de la méthode du sol-gel de sorte à élaborer des couches minces de MoS_2 et MoO_3 avec des propriétés électroniques, morphologiques et structurales favorables pour les applications photovoltaïques en utilisant des précurseurs disponibles, non toxiques et pas coûteux.

Nous avons ainsi structuré le travail de cette thèse selon quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité, en abordant le contexte de la filière photovoltaïque par ses aspects physiques, technologiques et économiques. Nous avons aussi étudié les principaux éléments de physique des semiconducteurs et les différents matériaux utilisés dans le domaine du photovoltaïque en particulier le bisulfure de molybdène (MoS_2) et le trioxyde de molybdène (MoO_3).

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces du MoS_2 et du MoO_3 et plus particulièrement à l'étude de la technique du sol-gel, en passant en revue ses avantages, les précurseurs utilisés pour sa mise en œuvre ainsi que ses mécanismes réactionnels.

La description détaillée de toutes les étapes suivies pour la réalisation des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 en utilisant la méthode du sol-gel ainsi que la description des différentes techniques utilisées pour leur caractérisation font l'objet du troisième chapitre.

Les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, physico-chimiques et optiques des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 obtenues ainsi que l'influence des températures de recuit sur leurs propriétés sont présentés dans le quatrième chapitre qui sera suivi d'une conclusion sur les résultats obtenus avec les perspectives intéressantes qui peuvent être envisagées par l'utilisation de ces matériaux dans de nouvelles structures électroniques pour le photovoltaïque.

Dans ce premier chapitre, nous exposons les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité, avant de traiter plus en détail les travaux effectués dans le cadre de cette thèse de doctorat. En premier lieu, nous avons abordé le contexte de la filière photovoltaïque par ses aspects physiques, technologiques et économiques et nous avons étudié les principaux éléments de physique des semiconducteurs nécessaires à la compréhension du fonctionnement des cellules solaires. Par la suite nous avons étudié les différents matériaux utilisés dans le domaine du photovoltaïque notamment le bisulfure de molybdène (MoS_2) et le trioxyde de molybdène (MoO_3) qui font l'objet de notre étude.

I.1. Contexte énergétique

L'énergie issue de sources fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) représente aujourd'hui plus de 80 % de la production mondiale d'énergie, et sa consommation ne cesse de croître avec l'émergence des pays en développement. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande énergétique mondiale pourrait augmenter de plus de 50% d'ici à 2030 en l'absence de politiques publiques en ce domaine [1]. Ces énergies sont considérées comme étant limitées et non renouvelables.

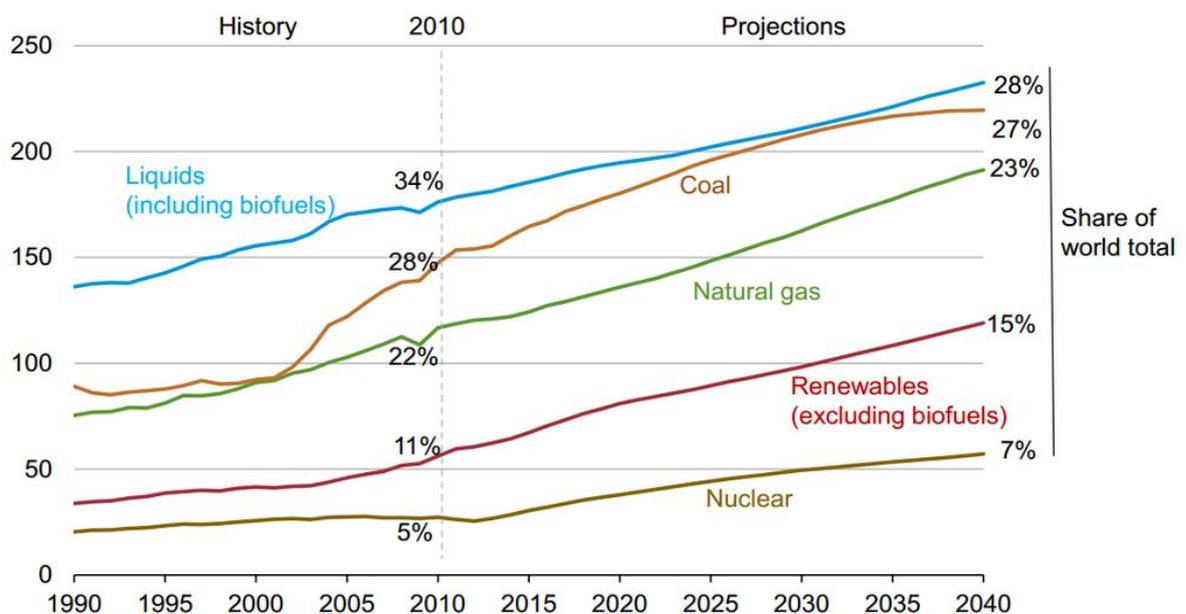


Fig. I.1. Evolution de la consommation énergétique mondiale des différentes énergies [2]

Les réserves mondiales prouvées d'énergies non renouvelables (fossiles et uranium) ont été estimées en 2012 à 915 milliards de tonne d'équivalent pétrole (tep), soit 79 ans de production actuelle [2] ; avec un tel schéma de développement mondial (Fig. I.1), ces réserves seront dans quelques décennies épuisées et des alternatives doivent être développées. De plus ces gisements sont géographiquement inégalement répartis sur le globe, ce qui engendre de sérieux problèmes sécuritaires et géopolitiques. Un autre problème plus urgent est à résoudre, en effet la combustion de ces énergies émet de considérables quantités de gaz à effet de serre, ce qui conduit à la pollution et au réchauffement de la planète.

En ce qui concerne le nucléaire, il demeure une source d'énergie qui produit des déchets dangereux que l'on ne sait pas neutraliser et pose des problèmes de sécurité comme l'a montré la récente catastrophe de Fukushima. Pour détourner tous les problèmes liés à ces énergies, il s'avère nécessaire et urgent de proposer des alternatives énergétiques durables qui permettront de préserver l'environnement et l'avenir de la population mondiale. Le développement d'énergies propres et renouvelables se présente alors comme une solution alternative. Ces énergies qui contribuent peu à l'effet de serre, sont théoriquement inépuisables. Néanmoins, le potentiel de chaque filière d'énergie renouvelable est souvent limité par la localisation géographique, les facteurs climatiques ou les possibilités de stockage. Parmi les énergies renouvelables existantes, les plus connues sont :

- L'énergie solaire (photovoltaïque et thermique)
- L'énergie éolienne
- L'énergie hydraulique
- Les énergies marines
- La biomasse
- La Géothermie

La figure I.2 illustre le potentiel physique des énergies renouvelables sur terre [3] on constate que l'énergie solaire a le potentiel le plus élevé des énergies renouvelables ce qui la rend la plus attractive à exploiter. Sur les $1,7 \cdot 10^{17}$ W arrivant en permanence au sommet de l'atmosphère, un peu plus de la moitié atteint le sol, soit environ 10 000 fois la puissance moyenne consommée dans le monde.

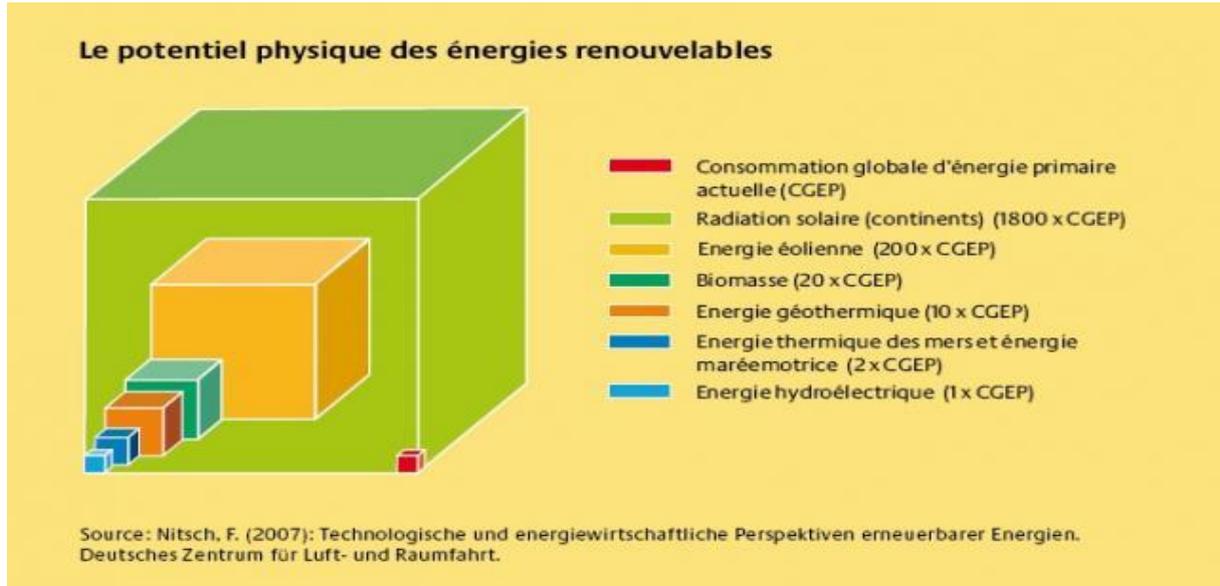


Fig. I.2. Le potentiel physique des énergies renouvelables [3]

I.1.1.Potentiel de l'énergie solaire en Algérie

De par sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un des gisements solaire les plus élevés au monde. Lors d'une conférence à Montréal en septembre 2010, Lester Brown, président du Earth Policy Institute (EPI) des Etats-Unis, l'un des pionniers du concept de développement durable, a déclaré que "le potentiel de l'énergie durable est immense, l'Algérie dispose de suffisamment d'énergie solaire pour alimenter l'économie mondiale". D'après le ministère de l'énergie Algérien, la durée d'insolation sur la quasi totalité du territoire national dépasse les 2000 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara). L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1m^2 est de l'ordre de 5 KWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de $1700\text{ KWh/m}^2/\text{an}$ au Nord et $2263\text{ kwh/m}^2/\text{an}$ au Sud du pays [5]. Le tableau I.1 montre le potentiel solaire en Algérie.

Régions	Région côtière	Hauts Plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Durée moyenne d'ensoleillement (Heures/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (Kwh/m ² /an)	1700	1900	2650

Tab.I.1.Le potentiel solaire en Algérie [5]

Nous constatons que le potentiel en énergie solaire est immense bien que pour qu'une énergie puisse être utilisable, elle doit être transformée de telle façon qu'elle puisse faire face aux différentes contraintes techniques, économiques, environnementales et d'acceptabilité sociale. A présent diverses techniques sont utilisées et constamment améliorées pour l'utilisation de cette énergie.

I.2.L'énergie solaire

L'énergie solaire est la fraction de l'énergie du rayonnement solaire qui apporte l'énergie thermique et la lumière parvenant sur la surface de la Terre, après filtrage par l'atmosphère terrestre. Cette énergie constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante et elle est à l'origine de la plupart des énergies sur Terre à l'exception de l'énergie nucléaire et de la géothermie profonde et reste l'une des principales formes d'énergies renouvelables.

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1367 Watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre pour une distance moyenne terre-soleil de 150 Millions de km, c'est ce que l'on appelle la constante solaire AM0 qui est égale à 1367W/m^2 [6]. La partie d'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser. Celle-ci est caractérisée par le nombre de masse d'air (AM). Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de 1000 W/m^2 et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, la lumière traverse une plus grande épaisseur d'air, et perdant plus d'énergie. Puisque le soleil n'est au zénith que durant peu de temps, la masse d'air est donc plus grande en permanence et l'énergie disponible est donc inférieure à 1000 W/m^2 . Le spectre de référence standard utilisé dans les applications terrestres est le AM 1.5G qui correspond à un rayonnement de 844W/m^2 normalisé à 1000W/m^2 , quand le soleil est à 45° par rapport au zénith [7].

I.3. Rayonnement solaire

L'énergie solaire est émise sous forme de rayonnement électromagnétique qui couvre un très large intervalle de longueurs d'onde, depuis les rayons X jusqu'à l'infrarouge lointain, mais

99,9 % de l'énergie se situe entre 0,2 μm et 8 μm [8]. La figure I.3 représente la variation de la répartition spectrale énergétique du rayonnement solaire.

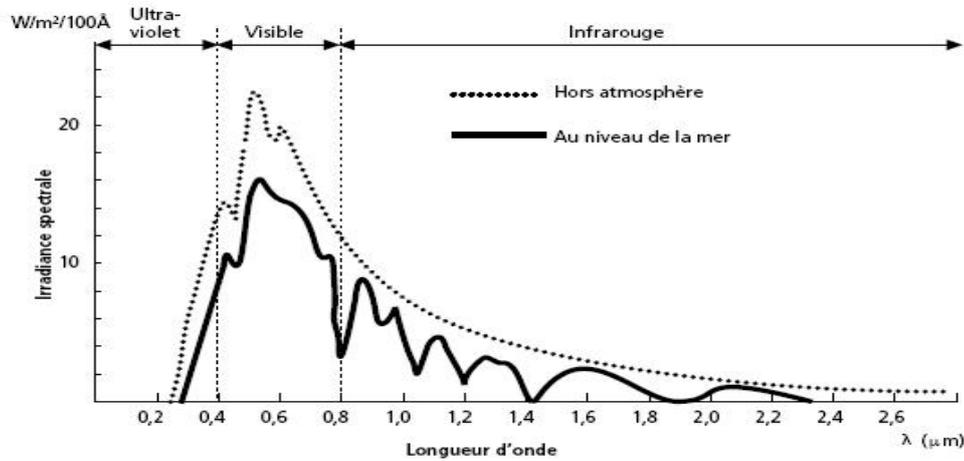


Fig. I.3. Répartition spectrale énergétique du rayonnement solaire.

I.4. L'effet photovoltaïque

La découverte de l'effet photovoltaïque est communément attribuée au physicien Français « Alexander Edmond Becquerel » en 1839, qui découvrit un photocourant lorsque des électrodes de platines, recouvertes avec du bromure d'Argent étaient illuminées dans une solution aqueuse. Après cette découverte, plusieurs recherches se sont succédées aboutissant à l'observation de l'effet photovoltaïque dans divers matériaux semiconducteurs. L'effet photovoltaïque est un phénomène physique qui permet la transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Il est assuré par un dispositif appelé cellule solaire.

Trois phénomènes physiques sont mis en jeu par l'effet PV et qui sont successivement :

- l'absorption du rayonnement solaire par la cellule solaire
- le transfert de l'énergie lumineuse à une énergie cinétique
- la séparation des photopoteurs créée par le champ interne d'une jonction réalisée volontairement dans un semi conducteur.

I.5. La cellule solaire photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est un dispositif électronique qui peut être, en fonction de sa structure, constitué de plusieurs matériaux ayant des propriétés structurales et électroniques différentes, où chaque matériau joue un rôle bien déterminé dans la création du courant électrique photovoltaïque. Actuellement les cellules solaires photovoltaïques les plus répandues sont constituées de matériaux semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs tel que les séléniure de cuivre et séléniure d'indium (CuIn (Se)_2 ou CuInGa (Se)_2), tellure de cadmium (CdTe). Plus récemment des recherches se sont orientées vers l'étude d'autres types de matériaux semi-conducteurs moins coûteux, non toxiques et plus faciles à mettre en œuvre, susceptibles de remplacer le silicium tels que les polymères, les matériaux organiques ainsi que certains minéraux dont les deux matériaux que nous avons étudié et élaboré dans le cadre de cette thèse qui sont le bisulfure de molybdène (MoS_2) et le trioxyde de molybdène (MoO_3).

I.5 .1. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite appelé « Gap », qui est l'écart d'énergie entre sa bande de valence (notée E_v) et sa bande de conduction (notée E_c). On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons et il se situe dans la bande interdite.

a- Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur qui ne contient aucune impureté délibérément introduite lors de sa fabrication, son niveau de Fermi est situé au milieu de sa bande interdite et a autant d'électrons dans sa bande de conduction, que de trous dans sa bande de valence. Ce type de semi-conducteur peut être dopé en semi-conducteur de type P ou de type N.

b- Semi-conducteurs de type P

Un semi-conducteur de type P est obtenu en l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous

sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

c- Semi-conducteurs de type N

Un semi-conducteur de type N est obtenu en l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau ce qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

1.5.2. Jonction PN

La jonction PN est un dispositif réalisé par la mise en contact de deux matériaux semiconducteurs l'un de type N et l'autre de type P. Lorsque le semiconducteur de type P est constitué du même matériau que le semiconducteur de type N, le système est appelé « Homojonction », dans le cas contraire, on parle d'hétérojonction.

1.5.2. 1. Description phénoménologique

Lors de la mise en contact des deux semiconducteurs, on remarque que dans la région N les électrons qui sont près du plan de jonction diffuse vers le côté P ; chaque électron qui passe de N vers P donne naissance à une charge positive fixe. Le même phénomène se reproduit dans la région P ou chaque trou qui passe de P vers N laisse une charge négative fixe. Ces charges sont dues aux impuretés ionisées dans chaque côté de la jonction.

Près du plan de jonction il y a apparition d'une zone désertée en porteurs libres, chargée négativement du côté P et positivement du côté N. C'est la zone de charge d'espace (ZCE) ; il se crée alors un champ électrique interne E_i dirigé de N vers P et une barrière de potentiel (V_b), son expression est donner par [9] Le champ électrique s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires et favorise le passage des minoritaires.

$$V_b = \frac{KT}{q} \ln(N_D \cdot N_A) \quad (1)$$

Ou :

q: charge de l'électron ;

K : constante de Boltzmann ;

T : température (en K) ;

N_D : nombre de donneurs ;

N_A : nombre d'accepteurs.

Le diagramme des bandes d'énergie d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique est représenté par la figure I.4. Dans le semiconducteur de type "P" le niveau de Fermi se situe à une distance de $\delta E_p = E_{FP} - E_V$ au dessus du maximum de la bande de valence par contre dans le semiconducteur de type "N" le niveau de Fermi se situe à une distance de $\delta E_n = E_C - E_{FN}$ en dessous du minimum de la bande de conduction. A l'équilibre thermodynamique les niveaux de Fermi s'alignent et il apparaît une distorsion des bandes d'énergie ce qui se traduit par l'apparition d'une barrière de potentiel.

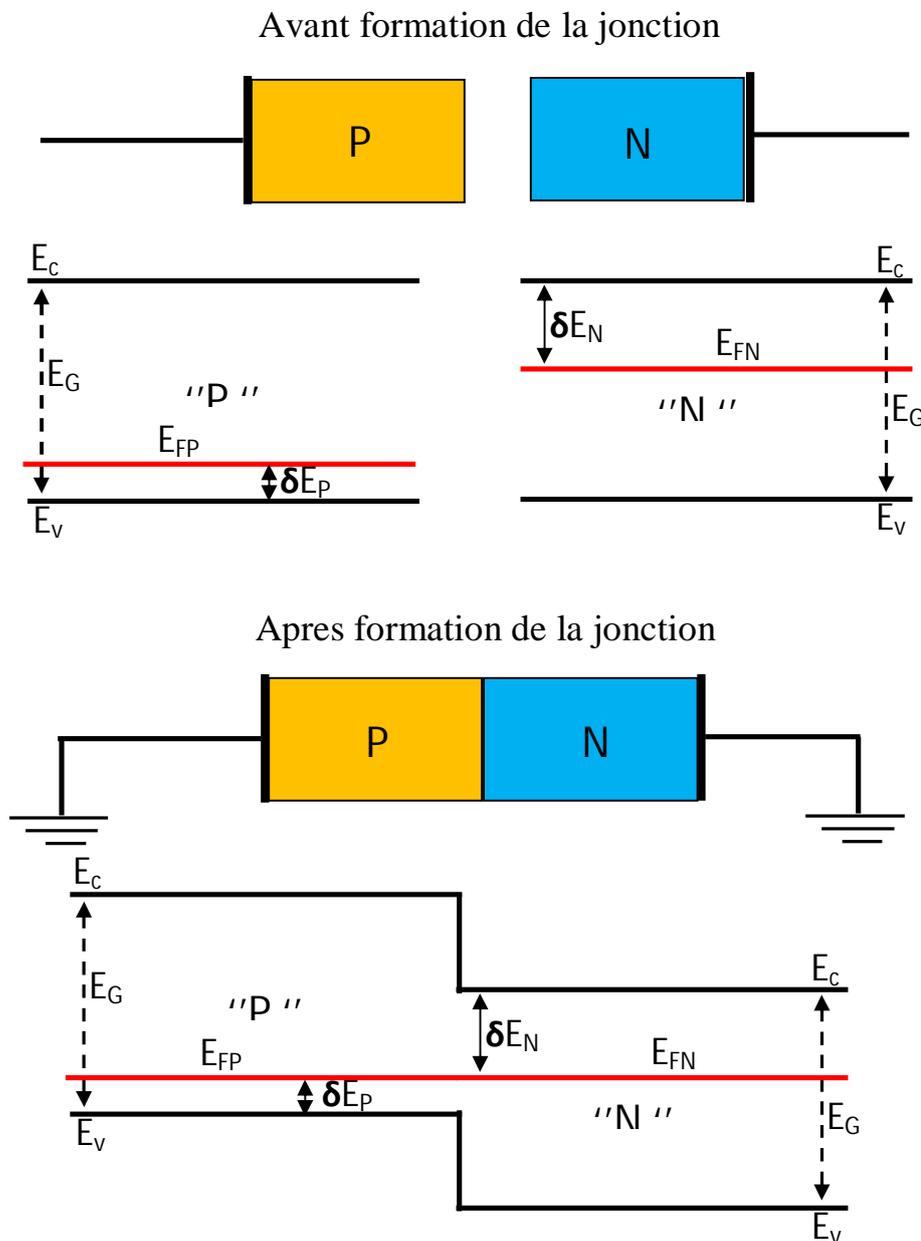


Fig. I. 4. Diagramme des bandes d'énergie avant et après formation de la jonction PN à l'équilibre thermodynamique

I.5.3. Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

La cellule solaire photovoltaïque est un dispositif électronique qui permet de transformer l'énergie du rayonnement solaire en une énergie électrique continue capable de circuler à travers une charge externe. Actuellement une diversité de types de cellules solaires existe et elles sont élaborées avec différents matériaux sous différentes structures. Pour la compréhension du principe de la conversion photovoltaïque nous avons opté pour la structure la plus simple nommée la cellule solaire à barrière de Schottky (Fig. I.5) capable de générer un courant électrique continu sous éclairement.

Le dispositif est constitué d'un corps absorbant (matériau actif) semiconducteur de type p (Si, GaAs, WS₂, MoS₂ par exemple), mis en contact avec une couche métallique suffisamment fine pour laisser passer la lumière (10 nm d'or par exemple, ou un oxyde transparent conducteur comme du ZnO, du SnO₂ ou de l'ITO). Il s'établit, entre l'interface métallique et le volume du semiconducteur, une zone de charge d'espace d'épaisseur d et un champ électrique interne qui permet de séparer les paires électron-trou générées par les photons pour les injecter dans le circuit électrique extérieur.

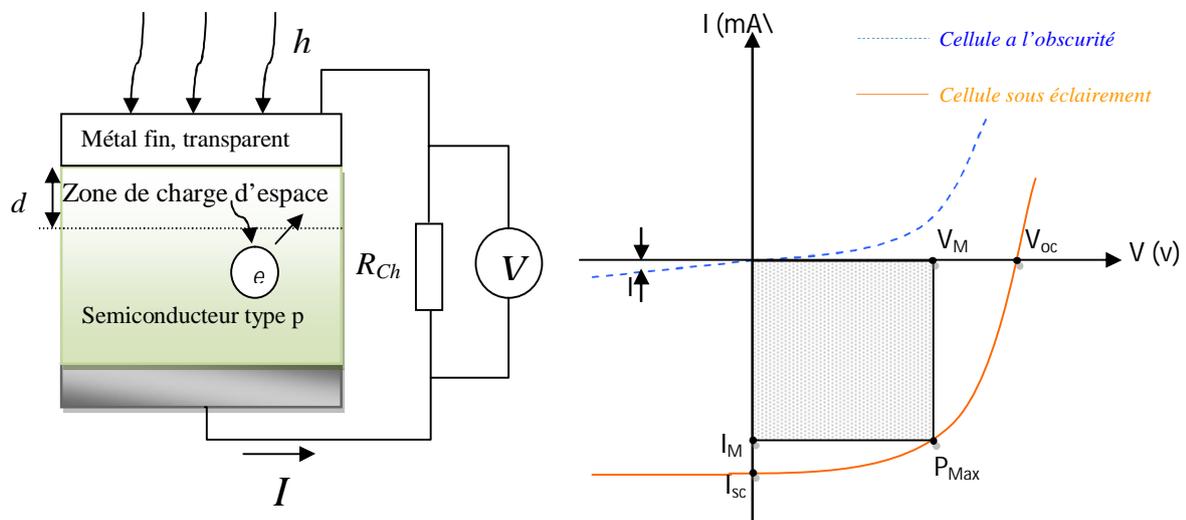


Fig. I.5. a) Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque à barrière de Schottky. b) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire avec et sans illumination

Dans le noir, une cellule photovoltaïque est un dispositif redresseur (i.e. une diode) dont la caractéristique courant tension (I - V) est donnée par les équations ci-dessous [10] :

$$I = I_s \left(e^{qV/nkT} - 1 \right) \quad (2)$$

$$I_s = AA^{**} T^2 e^{-\Phi_b/kT} \quad (3)$$

T est la température, k la constante de Boltzmann, Φ_b la barrière de Schottky apparaissant à l'interface entre le métal et le semiconducteur. n est le facteur d'idéalité de la diode variant typiquement entre 1 et 2, A la surface active et A^{**} la constante effective de Richardson.

Sous illumination, les paires électron-trou créées dans le semiconducteur, sont balayées par le champ électrique interne et produisent un courant I_L . Le courant I_L passe dans le circuit extérieur à travers une résistance de charge R_{ch} , ce qui induit une autopolarisation V de la cellule. Dans le modèle le plus simple (modèle linéaire), qui stipule la superposition des courants d'obscurité et d'illumination, I et V sont reliés par [10] :

$$I = I_s \left(e^{qV/nkT} - 1 \right) - I_L \quad (4)$$

La caractéristique I - V dans le noir et dans l'obscurité d'une cellule solaire typique est représentée dans la figure. I.5.a, de cette caractéristique il est possible de déduire les paramètres photovoltaïques spécifiques à la cellule notamment :

- Le courant de court circuit I_{sc} : généré pour une résistance de charge nulle.
- La tension de circuit ouvert V_{co} : obtenue pour une résistance de charge infinie.
- Le facteur de forme FF.
- Le rendement de conversion photovoltaïque η .

A tension nulle ($R_{ch} = 0$), le courant de court-circuit $I_{SC} = I_L$. L'intensité du courant de court circuit I_{sc} est influencée par les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires mais également par les phénomènes de réflexion de surface et d'absorption du flux lumineux qui dépend essentiellement du gap du matériau constituant le dispositif solaire. Son expression est donnée par [11] :

$$I_{SC} = g_{opt} qA \left[w + L_n + L_p \right] \quad (5)$$

Où g_{opt} est le nombre de paires électron-trou générées par unité de volume et par seconde.

$A [w + L_n + L_p]$ est le volume de génération (w est la largeur de la zone de déplétion et L_n , L_p sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans les zones n et p, respectivement) qui augmente avec la diminution de la concentration du dopage dans les deux zones n et p ; ce qui s'explique par l'augmentation consécutive des valeurs de W , L_n et L_p . Pour une résistance de charge infinie, la tension en circuit ouvert V_{OC} vaut :

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_s}\right) \quad (6)$$

La valeur de la tension de circuit ouvert dépend des intensités des courants de court circuit I_{sc} et de saturation de la diode I_s ; elle augmente avec l'augmentation du gap E_g du semiconducteur utilisé pour l'absorption du rayonnement [12]. Pour un point (V_M , I_M) de la courbe I - V , la puissance utile P_{Max} dissipée sur la charge est maximale. C'est le point de fonctionnement usuel d'une cellule solaire. Le facteur de forme (FF) et le rendement (η) d'une cellule solaire sont définis respectivement par :

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_L} \quad (8)$$

où P_L est la puissance lumineuse incidente. Le facteur de forme est un paramètre qui indique le degré d'idéalité de la caractéristique et renseigne sur la qualité électrique de la cellule photovoltaïque. Quand au rendement de conversion photovoltaïque il traduit la capacité de la cellule solaire à transformer l'énergie lumineuse qui la percute ainsi il permet de comparer les performances des dispositifs photovoltaïques. Un rendement maximum est obtenu pour des hautes valeurs de I_{sc} , V_{oc} et une forme rectangulaire prononcée de la courbe I - V sous illumination.

I.5.3.1. Les couches tampons

Les performances d'une cellule solaire dépendent de plusieurs facteurs, dont certains sont liés à la nature des matériaux utilisés pour son élaboration, que ça soit les matériaux actifs ou les matériaux utilisés pour les électrodes ayant pour rôle la collecte des charges. Afin d'améliorer ces performances et assurer un meilleur rendement de conversion, des couches minces

nommées « couches tampon » formées de matériaux spécifiques sont insérées entre les électrodes et les matériaux actifs des cellules solaires. Nous pouvons résumer le rôle de ces couches tampon dans ce qui suit:

- La minimisation de la barrière d'énergie entre le matériau actif et les électrodes
- La formation d'un contact sélectif des porteurs de charge
- La limitation des réactions et de la diffusion de quelques éléments des électrodes dans la couche active
- La redistribution de la lumière dans les cellules: « Adaptateur optique».

Parmi les matériaux utilisés comme couches tampon dans les dispositifs photovoltaïques, nous citerons les couches minces du trioxyde de molybdène et de bisulfure de molybdène, objets de notre présente étude.

I.6. Les Matériaux semi-conducteurs pour le photovoltaïque

Il est considéré qu'un bon matériau semi-conducteur devant servir comme couche active (absorbeur) dans une cellule solaire photovoltaïque doit répondre à certaines exigences techniques, économiques et environnementales à savoir :

- Il doit être adapté au rayonnement solaire (largeur de Bande interdite adéquate avec le spectre solaire)
- Il doit avoir un coefficient d'absorption optique élevée(α)
- Avoir une longueur de diffusion des porteurs (L) $> 1/\alpha$
- Etre facile à élaborer, disponible et non couteux
- Non toxique et recyclable

Le paramètre prédominant dans le choix d'un semi-conducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite E_g . Bien entendu, d'autres paramètres vont intervenir dans ce choix. Sur la figure I.6, nous montrons a titre d'illustration le rendement en fonction de l'énergie du gap de quelques matériaux semi conducteurs répondus dans le domaine du photovoltaïque.

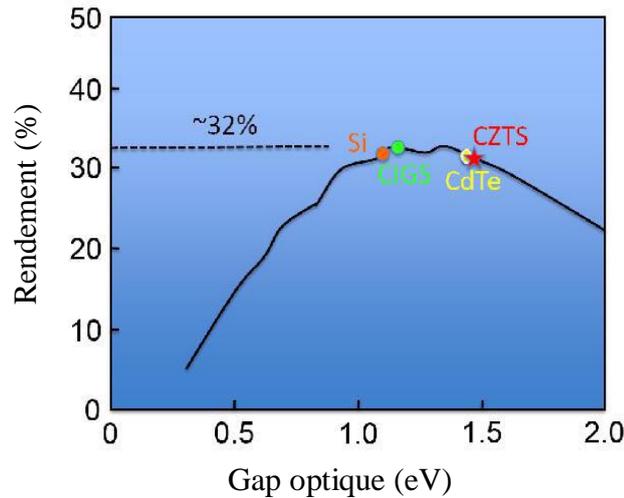


Figure I.6. Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [13]

En pratique les principaux matériaux semi-conducteurs utilisés et industrialisés peuvent être regroupés en deux filières photovoltaïques distinctes :

I.6.1. Filière du silicium cristallin :

De cette filière que sont issues les cellules solaires à base de silicium cristallin dites de première génération et qui actuellement domine le marché mondial du photovoltaïques en ayant en 2010 selon des statistiques publiées par EPIA (European Photovoltaic Industry Association) [14] plus de 80% des parts de marché photovoltaïque mondial (fig.1.7). Le silicium cristallin est un semiconducteur qui peut être monocristallin ou multicristallin (également appelé polycristallin), il possède un gap indirecte d'une valeur de 1.1 eV à température ambiante et un coefficient d'absorption optique $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$, ce qui le rend parfaitement adaptée au spectre solaire reçu sur terre. Bien que le silicium soit l'élément chimique le plus abondant sur terre après l'oxygène, il ne peut être trouvé à l'état pur. Il doit donc être extrait de la silice, purifié, mis en forme puis dopé avant d'être utilisé. Toutes ces opérations d'élaboration ont un important coût énergétique ce qui augmente le coût de la matière première utilisée dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques, en sachant que l'épaisseur de silicium nécessaire à l'absorption du spectre solaire est d'au moins 200 μm , ce qui entraîne l'utilisation d'une grande quantité de matière. En plus les panneaux photovoltaïques, élaborés à partir de ce matériau présentent le désavantage de n'être pas souples et légers. Afin de réduire les coûts matière et réaliser de nouvelles applications souples et légères, une seconde filière, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour.

I.6.2. Filière des couches minces

Les filières couches minces sont actuellement en plein développement elles représentent 17% [15] du marché mondial, de cette filière que sont issues les cellules solaires de deuxième génération qui sont assez souples et légères. Cette technologie se repose sur l'utilisation de matériaux pour lesquels une épaisseur de seulement quelques microns est suffisante à la conversion photovoltaïque, étant donnés leurs coefficients d'absorption optique très supérieurs à ceux du silicium cristallin ; ces matériaux sont donc déposés en couche très mince sur un substrat (verre, céramiques, polymères) et peuvent être aussi superposés afin de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'obtenir les meilleurs rendements de conversion possibles. Plusieurs semi-conducteurs (Composés II-VI) sont utilisés dans l'industrie : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) , le di-séléniure de cuivre-indium (CIS), alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (Cu (In,Ga)Se₂, noté CIGS). Ces technologies sont développée depuis les années 1960 et ce type de cellule présente des avantages tel que le prix qui est assez inférieur à celui des cellules solaires de première génération et des inconvénients liés à l'utilisation de matériaux rares et à la toxicité potentiellement élevée par rapport aux cellules à base de silicium;

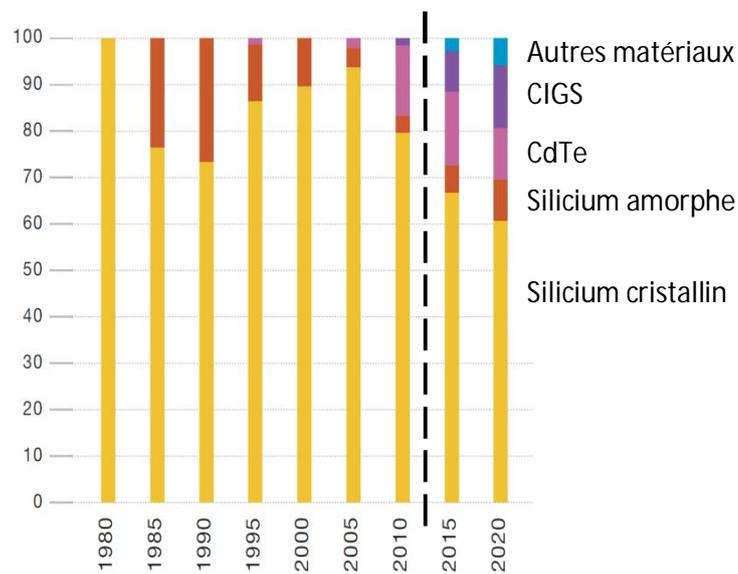


Fig.I.7. Évolution et tendance des parts du marché mondial des différentes filières des matériaux photovoltaïques [15]

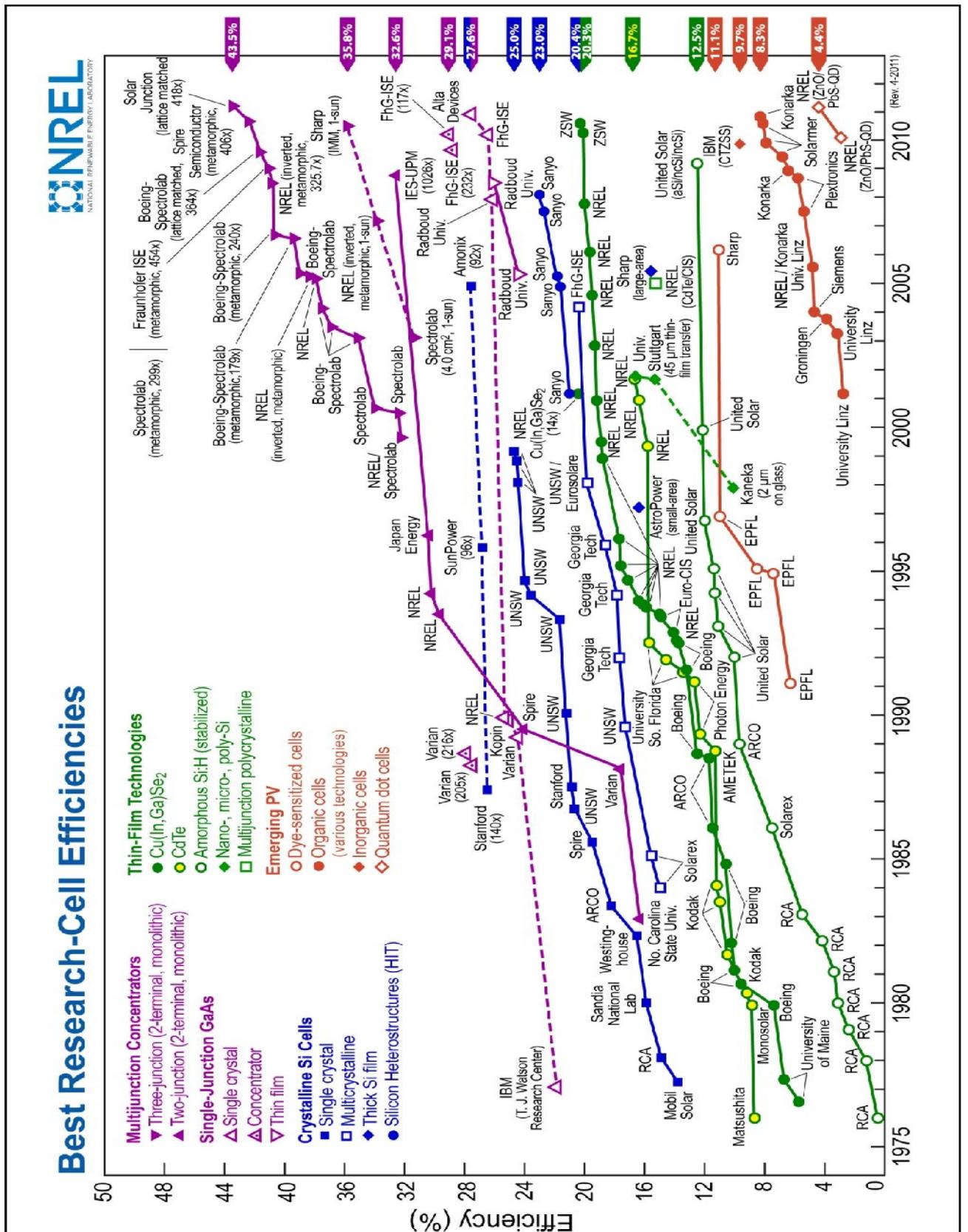


Fig. I.8. L'évolution des différentes filières photovoltaïques depuis le il y a bientôt soixante ans [16]

La Figure I.8 résume l'évolution des différentes filières photovoltaïques depuis le démarrage il y a bientôt soixante ans [16].

Malgré les rendements de conversion photovoltaïque record enregistrés avec les matériaux semi-conducteurs traditionnels comme il est montré sur la figure I.8, il reste que chaque matériau utilisé possède ses avantages et ses inconvénients: faible rendements, coûts de production élevé, disponibilité des matières premières, difficultés d'industrialisation, faible durée de vie des cellules, toxicité...etc. Le tableau ci-dessous (Tab. I.2) représente un récapitulatif basé sur des données publiées par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) des principales caractéristiques et des inconvénients majeurs des technologies PV courantes.

Technologie	Abréviation	Génération	Rendement Record (%)	Epaisseur (µm)	flexibilité	Inconvénients majeurs
Silicium monocristallin	sc-Si	1	25	200-350	Non	Poids Rigidité
Silicium multicristallin	mc-Si	1	20,4	200-350	Non	Poids Rigidité
Silicium amorphe	a-Si	2	13,4	1	Oui	Rendement
Tellure de cadmium	CdTe	2	18,3	2-8	Oui	Éléments toxiques et rares
Cuivre-Indium Gallium-Sélénium	CIGS	2	20,4	1-2	Oui	Éléments rares
Cuivre-Zinc Etain-Soufre-Sélénium	CZTS	2	11,1	1,5	Oui	Rendement
Organique	OPV	2	11,1	0,1	Oui	Fatigue non maîtrisée
Concentration solaire	CSP	3	37,8	nc	Non	Doit suivre le soleil
Gratzel	DSC/DSSC	3	15	1	Oui	Rendement
Boîtes quantiques	ODSC	3	7	1,5	Oui	Rendement

Tab. I.2. Récapitulatif des principales caractéristiques et performances des cellules photovoltaïques les plus importantes [17]

D'après le tableau I.2, nous constatons que malgré les rendements atteints avec les différents matériaux utilisés pour la réalisation des divers types de cellules solaires, il existe toujours des inconvénients qui réduisent de leur efficacité.

A fin de contourner ces inconvénients, les recherches se sont orientées vers l'étude et la mise sous forme de couches minces semiconductrices de nouveaux matériaux en visant l'objectif de les avoir à moindre cout de revient à partir de matériaux non toxique et respectant l'environnement en utilisant des méthodes d'élaboration simples et non énergivore, cet objectif est l'objet de notre présent travail où nous nous somme intéressés à l'étude, l'élaboration et l'optimisation des propriétés électroniques et structurales de deux matériaux, à savoir:

- Le bisulfure de molybdène (MoS_2)
- et le trioxyde de molybdène (MoO_3)

I.7.Le bisulfure de Molybdène (MoS_2)

Le bisulfure de molybdène de formule chimique (MoS_2) est un dichalcogénure de métaux de transition composé de 59.94 % de molybdène (Mo) qui est un métal de transition et de 40.06 % de sulfure (S) qui est un chalcogénure .Il se trouve dans la nature sous forme de cristaux naturels de molybdénite de couleur gris argenté noir avec un éclat métallique (Fig.9).Il est également possible de faire croître des monocristaux ou des multicristaux de MoS_2 sous forme de couches minces par des techniques d'élaboration que nous allons étudier par la suite.



Fig. I.9. Photographie du MoS_2 massif (molybdénite).

I.7.1. Propriétés structurales du MoS₂

I.7.1.1. Structure cristalline

Le bisulfure de molybdène est un matériau de la famille MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se) qui est un composé lamellaire dont la structure rappelle celle du graphite. Il est constitué de feuillets bidimensionnels, empilés selon l'axe c (Fig. I.10). Chaque feuillet est composé d'un plan de cations métalliques (M) pris entre deux plans d'anions (X). Ces anions X sont en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal (Fig. I.11.a). Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de nature covalente et les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles (de type Van Der Waals). La bande séparant les deux feuillets d'anion (X= S) est nommée gap de Van Der Waals et son épaisseur est de 0,308 nm.

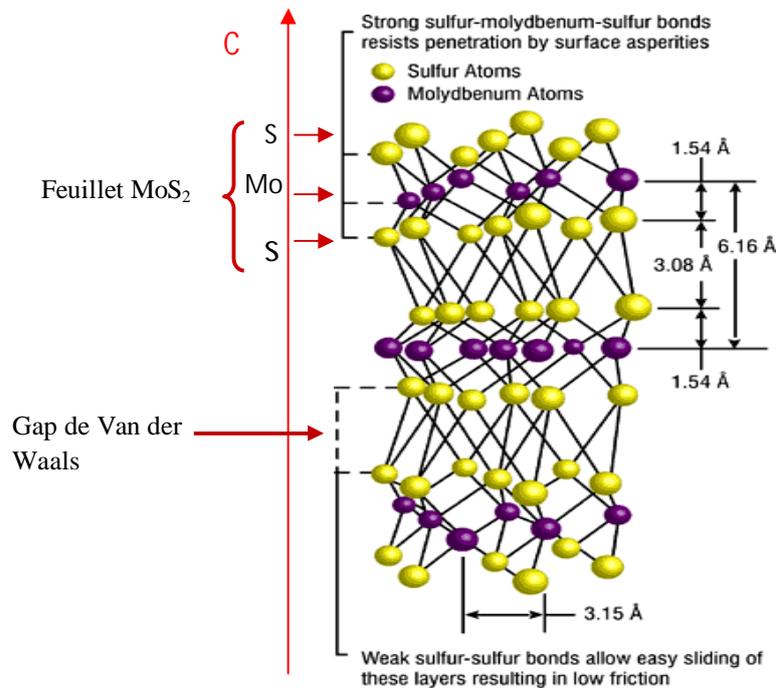


Fig.I.10. Représentation de la structure du MoS₂ (Projection selon [110] de la structure cristalline du polytype 2H du MoS₂) [18].

Les feuillets du MoS₂ peuvent s'empiler de deux manières différentes qui se traduisent par l'existence de deux polytypes appelés 2H et 3R.

a-Le polytype 2H-MoS₂

Dans le polytype 2H, le feuillet supérieur est tourné de 60° par rapport au feuillet précédent, les anions et cations du feuillet supérieur se plaçant respectivement au dessus des cations et anions du feuillet précédent (Fig.I.11.b). Il y a dans ce cas périodicité de la structure selon l'axe *c* tous les deux feuillets. La symétrie est hexagonale et le groupe d'espace est D_{6h}^4 (P63/mmc).

b- Le polytype 3R-MoS₂

Dans le polytype 3R, de symétrie rhomboédrale C_{3v}^5 (R3m), chaque feuillet garde la même orientation que le précédent mais est translaté dans la direction [2, 1, 0] de 1/3 de la constante de réseau. Les anions se placent dans ce cas au-dessus des interstices du feuillet précédent et les cations au-dessus des chalcogènes (Fig. I.11.c). Il faut trois feuillets pour obtenir la périodicité selon l'axe *c*.

La distance de répétition des feuillets selon l'axe *c* est semblable pour les deux polytypes et vaut 0.615 nm. Dans les plans (002), les distances interatomiques X-X sont égales aux constantes de réseau et valent $a = b = 0.315$ nm. Selon l'axe *c*, la constante de réseau vaut 1.23 nm pour le polytype 2H et 18.45 nm pour le polytype 3R.

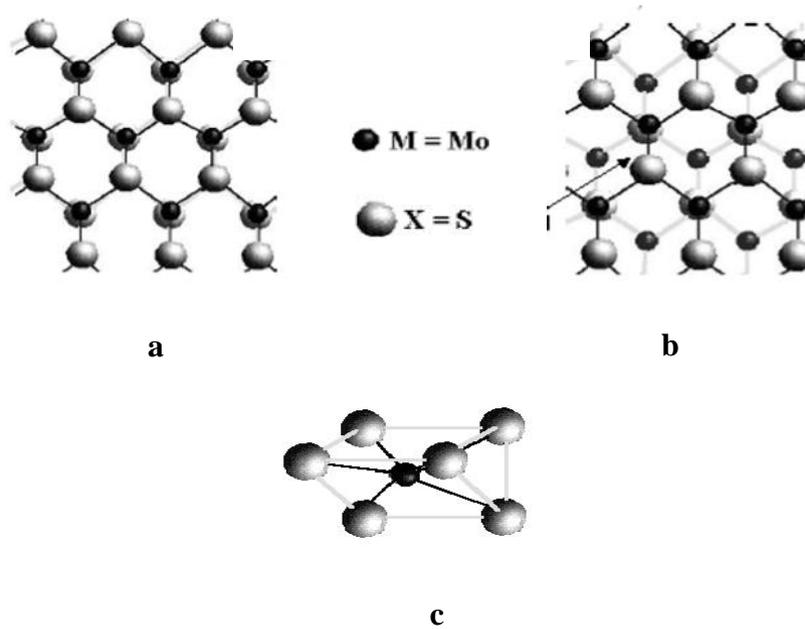


Fig. I.11. Arrangement cristallin du MX₂. [18]

- a) Projection selon [001] de deux feuillets du polytype 2H.
- b) Projection selon [001] de deux feuillets du polytype 3R.
- c) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre.

Par définition, les plans basaux sont les plans perpendiculaires à l'axe *c*. Ils sont également appelés plans (002). Les surfaces basales sont constituées par la couche externe d'un feuillet, à savoir, dans notre cas, une couche d'atomes de soufre. Les liaisons des atomes de soufre en surface d'un feuillet étant saturées, les surfaces basales sont peu réactives chimiquement. Par contre les liaisons pendantes aux bords des feuillets rendent les surfaces non basales chimiquement actives.

I.7.2. Propriétés optiques du MoS₂

L'anisotropie cristalline du MoS₂ due à sa structure lamellaire entraîne une anisotropie de ses propriétés optiques. La plupart des résultats publiés dans la littérature font référence à une propagation de l'onde lumineuse selon l'axe *c* (Fig. I.10), avec le champ électrique contenu dans le plan *ab* qui est perpendiculaire à l'axe *c*. Dans les travaux de Juhong Park et al [19], des couches minces de MoS₂ ont été préparées par la méthode de dépôt par évaporation chimique avec un taux de transmission de l'ordre de 95% pour une monocouche de MoS₂ et il a été démontré que le taux de transmission de ces couches minces de MoS₂

e avec l'augmentation du nombre des couches déposées, expliqué par l'existence d'états interfaciaux présents entre ces couches. Pour ce qui est du gap optique, le MoS₂ est caractérisé par une bande d'énergie interdite indirecte de 1.1 - 1.3 eV et des transitions directes dès 1.6 - 2.0 eV [20,21]. Aux transitions directes sont associées des excitons de Wannier (délocalisés) avec de hautes énergies de liaison qui sont de l'ordre de 50 à 100 meV. Le tableau I.3 [20] résume les valeurs expérimentales déterminées optiquement ou par mesures de photocourant pour les bandes interdites indirectes et directes des différents matériaux de la famille MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se) dont les propriétés cristallines et électroniques sont en tout point semblables.

Matériau	Bande interdite indirecte <i>E_{g ind}</i> [eV]	Bande interdite directe <i>E_{g dir}</i> [eV]
WS ₂	1.30	2.04
MoS ₂	1.25	1.90
WSe ₂	1.20	1.70
MoSe ₂	1.20	1.58

Tab. I.3. bandes interdites indirectes ($E_{g_{ind}}$) et directes ($E_{g_{dir}}$) pour quelques composés lamellaires à température ambiante [20].

1.7.3. Propriétés électriques du MoS₂

Contrairement aux semiconducteurs utilisés couramment en micro-électronique comme le Si, le GaAs ou le Ge, il est difficile d'obtenir des données précises sur les paramètres-clés des semiconducteurs lamellaires (par exemple sur la mobilité intrinsèque, les possibilités de dopage, les masses effectives, l'anisotropie de transport). Même en utilisant des matériaux de base de même pureté nominale (à une pureté de 99.9999%) mais de sources différentes, il se peut que le type de dopage, la mobilité et la conductivité des monocristaux obtenus soient complètement différents, c'est pour cette raison que la maîtrise des techniques d'élaboration de ces matériaux est primordiale pour l'obtention des couches minces de MoS₂ avec les propriétés désirées .

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Pour ces raisons la plupart des mesures sont effectuées dans une géométrie dite plane, c'est-à-dire parallèlement aux plans basaux ; ces valeurs ne seraient pas forcément significatives pour des dispositifs photovoltaïques en géométrie transverse dans le cas où le transport aurait lieu perpendiculairement aux plans basaux, c'est-à-dire parallèlement à l'axe c .

	Concentration et type de porteurs [cm ⁻³]		Mobilité [10 ⁻⁴ m ² V ⁻¹ s ⁻¹]		Conductivité [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	Mobilité de Hall
	p	n	μ _p	μ _n		
n-MoS ₂ [22]		1.25 10 ¹⁶		150	0,30	μ _H ~ T ^{-2.7}
n-MoS ₂ [23]		6 10 ¹⁵		30	3.10 ⁻²	μ _H ~ T ^{-1.5}
p-MoS ₂ [24]	4.5 10 ¹⁸		86		60	-

Tab.I.4. Valeurs de la mobilité et de la concentration des porteurs dans des monocristaux de WS₂ et de MoS₂ à température ambiante

Dans le tableau ci-dessus (Tab.I.4) nous avons donné quelques valeurs de mobilité et de concentration des porteurs dans des monocristaux de WS₂ et de MoS₂ à température ambiante. Le tableau I.4 résume quelques valeurs tirées de la littérature. Les concentrations de porteurs varient entre 10¹⁵ et 10¹⁸ m⁻³. Les mobilités mesurées par effet Hall varient entre 30 et 150 10⁻⁴ m²V⁻¹s⁻¹. Pour ce qui est du dopage du MoS₂, il semble qu'un excès d'anions de soufre induit une conductivité de type p alors qu'un manque de soufre se traduit par une conductivité de type n. Il n'existe cependant pas de modèle qui prédise de manière fiable le type de dopage et les concentrations de porteurs obtenues par addition d'éléments donnés lors de la croissance. Même sans dopage intentionnel, les monocristaux sont généralement dopés (n ou p), avec des concentrations de porteurs de l'ordre de 10¹⁵ à 10¹⁸ m⁻³.

I.7.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoS₂

La structure lamellaire du MoS₂ fait que lorsqu'il est utilisé en film mince et sous une importante pression de contact, il présente un très faible coefficient de frottement ce qui revient à l'établissement d'un mécanisme d'orientation des plans de glissement qui permet de réduire considérablement le coefficient de frottement jusqu'à atteindre des valeurs de frottement non mesurables dans certaines zones de l'interface. En addition à ces propriétés mécaniques, le MoS₂ présente aussi des propriétés chimiques assez remarquables car il est stable chimiquement et a une résistance active à la photocorrosion.

1.7.5. Applications des couches minces de MoS₂ dans le domaine de l'électronique

Les caractéristiques structurales, électroniques, chimiques et mécaniques particulières du semiconducteur lamellaires MoS₂, en font de lui un très bon candidat pour diverses applications dans différents domaines (catalyseurs chimiques, lubrifiants mécaniques et autres applications électroniques). Dans ce travail et vue ses objectifs, nous avons traité uniquement les applications les plus étudiées dans le domaine de l'électronique, à savoir :

- a). La structure lamellaire du MoS₂ lui offre la possibilité d'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets du MoS₂ ce qui lui donne un potentiel d'application dans le domaine des batteries [25,26]. L'exfoliation de MoS₂ intercalé avec du Li permet aussi d'étudier les propriétés structurales de feuillets isolés.
- b). le développement des techniques de microscopie à champ proche (microscope à effet tunnel, STM, à force atomique, AFM), a entraîné un usage intensif de monocristaux de MoS₂ et [27]. La résolution atomique est obtenue même à atmosphère ambiante sur les faces (002) chimiquement inactives. Ceci offre ainsi la possibilité de tester, par exemple, l'état de la pointe ou la calibration des piézocéramiques entrant dans les systèmes de balayage de ces appareils.
- c). Des nanostructures semiconductrices de MoS₂ sont utilisés pour la réalisation de transistors à effet de champ [28,29] et dans des travaux plus récents le MoS₂ en monocouche à été utilisé en tant que matériau de canal dans des transistors sur substrat flexible [30].
- d). Des couches minces de MoS₂ sont aussi déposées et étudiées pour la réalisation de dispositifs LED (light emitting devices) [31].
- e). Le MoS₂ est un semiconducteur avec un haut coefficient d'absorption et une bande interdite permettant l'absorption d'une grande partie du spectre solaire. Il est donc un

candidat potentiel pour être l'élément actif (couche absorbante) d'une cellule solaire [32 ,33]. Il a de plus déjà démontré son efficacité dans des cellules photo-électrochimiques du fait de sa stabilité chimique qui est remarquable et sa résistance active à la photocorrosion [20]. Dans un travail très récent de Peng Huang et al [34], le MoS₂ à été utilisé comme couche tampon dans une cellule solaire de type pérovskites à base d'halogénure de plomb, servant à l'amélioration de la collecte des trous au niveau de l'anode et à la protection de la perovskite de la dégradation.

I.8.Le trioxyde de molybdène (MoO₃)

Le trioxyde de molybdène est un oxyde de molybdène de formule chimique (MoO₃). Il existe naturellement sous la forme d'un minéral rare nommé la molybdite de couleur jaune verdâtre clair (Fig.I.12), il est composé de 66.2% de molybdène et 33.5% d'oxygène [35].



Fig. I.12. Photographie du MoO₃ massif [36]

Industriellement le trioxyde de molybdène est produit par grillage de bisulfure de molybdène MoS₂, principal minéral du molybdène pour être utilisé comme catalyseur dans des réactions d'oxydation ou comme matière première pour la production du molybdène métallique. Il est également possible de faire croître des monocristaux ou des multicristaux de MoO₃ sous forme de couches minces par de diverses techniques d'élaboration, pour des utilisations dans différents domaines, notamment celui du photovoltaïque.

I.8.1.Propriétés structurales du MoO₃

I.8.1.1. Structure cristalline

Le trioxyde de molybdène MoO₃ a une structure en couche orthorhombique (Fig.I.13), chaque couche est constituée d'octaèdres MoO₆ reliés entre eux par deux sommets opposés, et

une couche adjacente est liée à la première par des forces de Van Der Waals selon la direction [010] [37,38]. Le MoO₃ existe sous forme de trois phases distincts : la phase orthorhombique (α -MoO₃) [39, 40], la phase monoclinique (β -MoO₃) [41, 42] et la phase hexagonal (γ -MoO₃) [43].

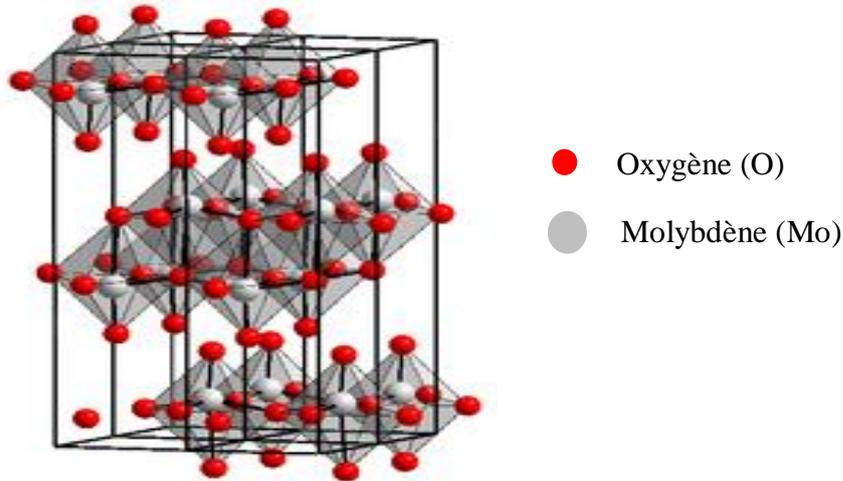


Fig. I.13. Représentation de la structure cristalline du MoO₃

I.8.2. Propriétés optiques du MoO₃

Les propriétés optiques des couches minces du MoO₃ changent en fonction de plusieurs facteurs tel que : la méthode utilisée pour leur élaboration, l'épaisseur des couches ainsi que les températures des traitements thermiques appliquées. Dans les travaux de R. Cardenas et al [44] des taux de transmission atteignant les 90% dans le domaine du visible sont obtenus sur des couches minces de MoO₃ élaborées par évaporation thermique à différentes températures de substrat, et ils ont démontré que l'indice de réfraction de ces couches à 600 nm augmente de 1.71 à 2.07 avec l'augmentation de leurs épaisseurs de 870 nm à 365 nm contrairement à leurs gaps optiques qui diminuent de 3.16 eV à 2.83 eV. Dans d'autres travaux [45] il a été observé un taux de transmission d'environ 82% à 550 nm sur des films de MoO₃ préparés par la méthode du sol-gel et il a été constaté que avec l'augmentation des températures de recuit de 200°C à 350°C la valeurs du gap optique de ces films diminue de 3.55 eV à 3.63 eV. Des films de MoO₃ déposés par spray pyrolyse à différentes concentrations de solution [46] montre que le taux de transmission diminue de 41% à 9% ainsi que le gap optique de 3.38 eV à 3.03 eV avec l'augmentation de la concentration volumique de la solution utilisée de 10 mL à 50 mL et que l'absorption optique augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films déposés. Xi Fan et al. [47] ont élaboré des films de MoO₃ par la méthode de la pulvérisation

cathodique et ils ont observé que le gap optique de ces couches diminue de 3.82 eV à 3.67 eV avec la diminution de la température de recuit de 400°C à 100°C. Dans les travaux de A. Hojabri et al [48], ils ont constaté que la transmission des couches minces qu'ils ont élaboré par la technique de la pulvérisation cathodique varie de 70% pour des températures de recuit de 800°C à 80% pour des températures de recuit de 1000°C. De ces résultats, nous constatons qu'il est évident que les propriétés optiques des couches minces de MoO₃ dépendent étroitement des méthodes utilisées pour leur élaboration ainsi que des températures des recuits thermique appliqués.

1.8.3. Propriétés électriques du MoO₃

Le trioxyde de molybdène est connu pour être un oxyde de métal semiconducteur transparent dans le domaine du visible. Pour ses propriétés électriques telles que : la mobilité intrinsèque, les possibilités de dopage, les masses effectives, l'anisotropie de transport, il est difficile d'obtenir des données précises et peu de travaux les ont traité. En effet les propriétés électriques des couches minces de MoO₃ dépendent étroitement des méthodes et des matériaux utilisés pour leur élaboration. Dans les travaux de L. D. Lopez-Carreno et al [49] il a été élaboré des couches minces de MoO₃ par la méthode de l'évaporation sous vide assistée par laser ayant des conductivités électriques qui varient de 10^{-5} à 10^{-9} (Ωcm)⁻¹ sous des températures allant de 600 à 300 K ainsi que des énergies d'activation de 0.97 ± 0.02 eV pour les températures élevées (533-600 K) et de 0.61 ± 0.02 eV pour les basses températures (300-533 K). Des conductivités allant de $2.5 \cdot 10^{-5}$ à $9.5 \cdot 10^{-5}$ ont été obtenues à des températures allant de 100°C à 250°C pour des couches minces de MoO₃ élaborées par la méthode de l'évaporation sous vide [50], et dans ce même travail ils ont déduit que la conductivité de ces films dépend énormément des température des substrats et qu'elle augmente avec l'augmentation de la température . Pour le dopage des couches minces de MoO₃ il est possible par le contrôle de la stœchiométrie des molécules (MoO₃) en diminuant ou en augmentant le taux d'oxygène présente dans ces couches (MoO_{3-x}) par : recuits thermique sous oxygène, activation mécanique ou par irradiation par UV.

1.8.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoO₃

La structure lamellaire du MoO₃ fait que lorsqu'il est utilisé en film mince et sous une importante pression de contact, il présente un très faible coefficient de frottement. Pour ses

propriétés chimiques elles sont aussi assez remarquables car, le MoO_3 est stable chimiquement, a une résistance active à la photocorrosion et présente des propriétés électrochromique, photochromique et gasochromique, qui font de lui un matériau pouvant changer de couleur sous l'excitation d'un électron, d'un photon ou d'un gaz.

1.8.5. Applications des couches minces de MoO_3 dans le domaine de l'électronique

Ces dernières années, le trioxyde de molybdène est devenu l'un des métaux de transition qui a suscité le plus d'intérêt, vue les propriétés qu'il présente et qui lui ouvre de nombreuses possibilités d'applications dans différents domaines. En électronique le MoO_3 a été utilisé pour la réalisation de divers dispositifs à savoir :

Des dispositifs d'affichage électrochromiques [51], des mémoires optique [52], des détecteurs de gaz [53, 54], des commutateurs optiques ainsi que les écrans intelligents [55]. Le MoO_3 a été utilisé même pour la réalisation de batteries au lithium [51,55, 56]. Plus récemment, du fait de son haut travail de sortie estimé à 6.6 eV [57] et de sa bonne conduction des trous, les couches minces de MoO_3 sont largement étudiées pour leur intégration dans la réalisation : des dispositifs OLED (organic light emitting diodes) [58,59], des diodes p-Si /n- MoO_3 [60] et des transistors organiques [61,62]. Des couches transparentes de MoO_3 sont aussi utilisées comme couche tampon sélective de trous dans des cellules solaires en silicium [57,63], organiques [64,65] et perovskite [66,67].

La première partie de chapitre est consacrée à l'étude des techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces en général et des films de MoS₂ et de MoO₃ en particulier. Par la suite nous y avons étudié en détail la technique du sol-gel utilisée dans le cadre de cette thèse pour l'élaboration des couches minces de MoS₂ et du MoO₃, en passant en revue les avantages de cette technique, les précurseurs utilisés ainsi que ses mécanismes réactionnels. Nous avons aussi étudié les défauts qui surviennent dans le réseau cristallin des couches minces déposées ainsi que les techniques employées pour les réduire notamment les traitements thermiques par recuits.

II.1. Les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, électriques et optiques. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Il résulte de ces caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Pour n'importe quel procédé de dépôt, une couche mince est toujours dépendante d'un support sur lequel elle est déposée. Les propriétés structurelles de la couche mince sont vigoureusement influencées par ce support. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes si celle-ci est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre ou sur un substrat monocristallin de silicium.

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

De nombreuses techniques de dépôt de couches minces existent, nous décrirons ci-après les principales utilisées. Les procédés de dépôt des couches minces en général peuvent se décomposer en quatre étapes successives, comme le montre la Figure II.1.

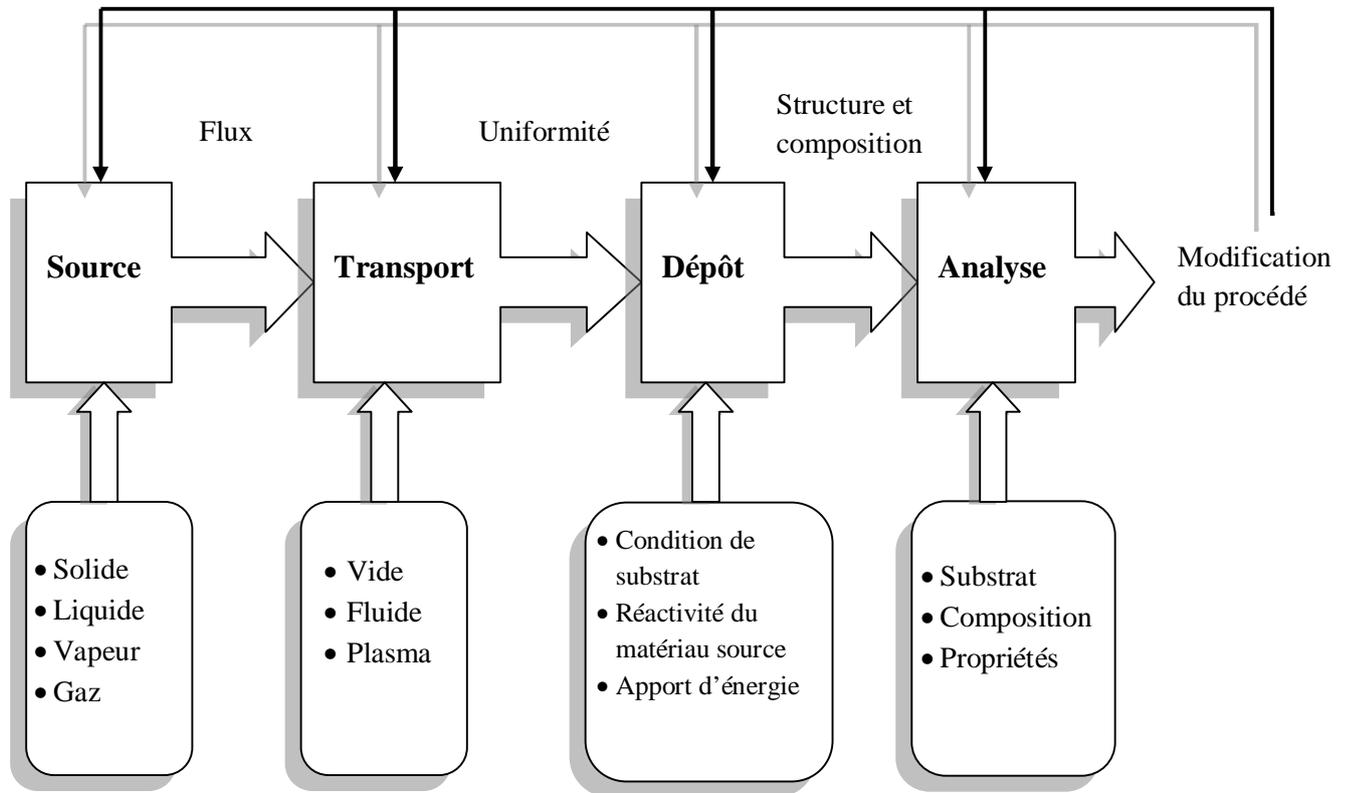


Fig.II.1.Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [68]

Du diagramme ci-dessus (Fig. II.1) nous avons :

- **La source**

La source constitue le matériau de base du film mince à élaborer qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

- **Le transport**

Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

- **Le dépôt**

Le dépôt du film est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat

- **l'analyse**

La dernière étape dans le processus de fabrication est l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent l'optimisation du procédé d'élaboration utilisé. En ce qui concerne les deux matériaux que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse, notamment le bisulfure de molybdène (MoS₂) et le trioxyde de molybdène (MoO₃), plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées pour les avoir sous forme de couches minces destinées à de multiples applications. Ces techniques peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients, le but étant de choisir la technique la plus adéquate en fonction de la nature ainsi que des propriétés du précurseur à utiliser. La classification de ces techniques de dépôt est schématisée ci-dessous (Fig. II.2).

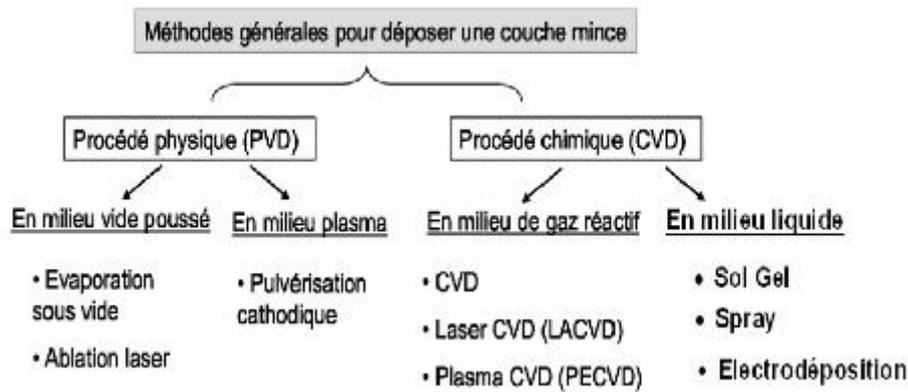


Fig. II.2. Classification des techniques de dépôt des couches minces [69]

II.2.1. les dépôts par voie physique (PVD : Physical Vapour Deposition)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs qui proviennent d'un phénomène purement physique pour réaliser un dépôt sur substrats.

II.2.1.1. Technique d'évaporation sous vide

La technique de l'évaporation thermique consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats qui sont en général en silicium. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset en tungstène. La température d'évaporation de

ce matériau étant bien inférieure à la température de fusion du creuset en tungstène. La figure ci-dessous (Fig. II.3) montre le principe de cette technique; l'enceinte est généralement en verre, en quartz ou en acier inoxydable. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), dans certain évaporateur, les substrats sont animés d'un mouvement de rotation lors de l'opération de déposition.

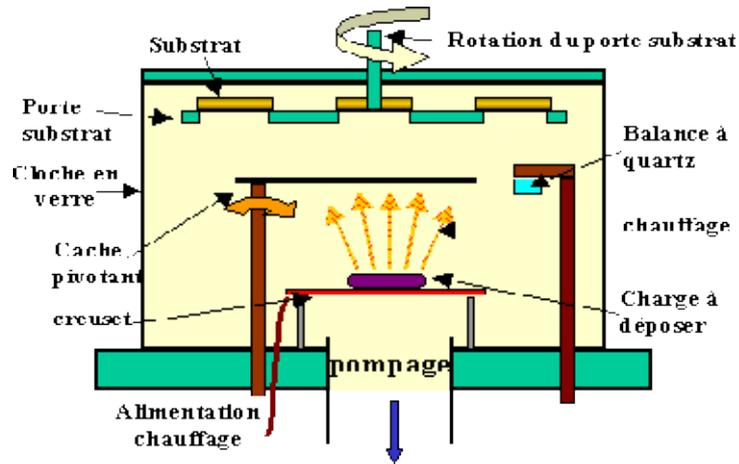


Fig. II.3. Bâti de dépôt par évaporation thermique [70]

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, une balance en quartz est utilisée et qui détectera la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

II.2.1.2. Technique d'ablation laser

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis.

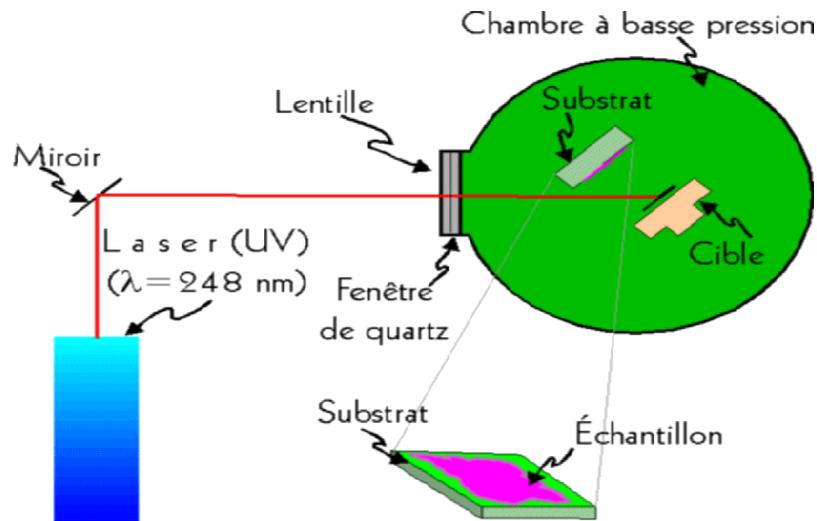


Fig. II.4. Schéma de principe de l'ablation laser

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat, la figure ci-dessus (Fig. II.4) représente le schéma de principe de l'ablation laser. Parmi les avantages de cette méthode est que des cibles de très petites dimensions sont utilisées et l'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés et ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte. Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des matériaux oxydes.

II.2.1.3. Technique de la pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique (Fig. II.5) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode.

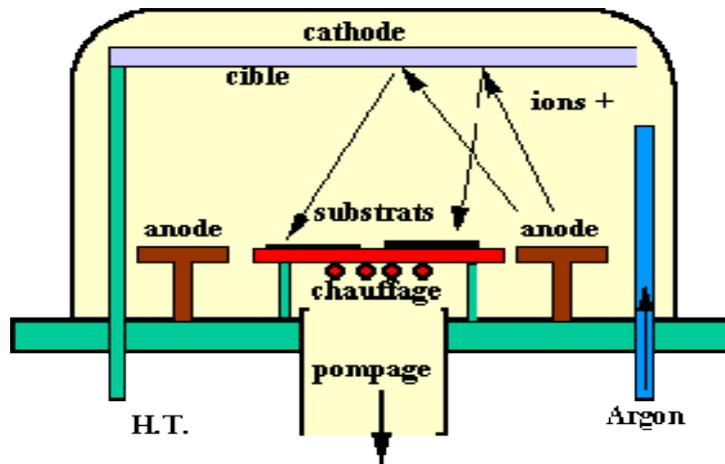


Fig. II.5. Schéma de principe la pulvérisation cathodique

Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 m torr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour crée le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O₂ ou de l'azote N₂). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence. Cette technique permet de déposer aisément des couches métalliques. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques (non conducteurs) comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Dans ce cas, une parade a été trouvée en interposant une grille soumise à un potentiel modulé à haute fréquence, ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût du dispositif.

II.2.2. Les Dépôt par voie chimique

Dans ce type de techniques le matériau déposé résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule. En fonction de la nature de la source (précurseurs) utilisée le dépôt par voie chimique peut se réaliser en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide.

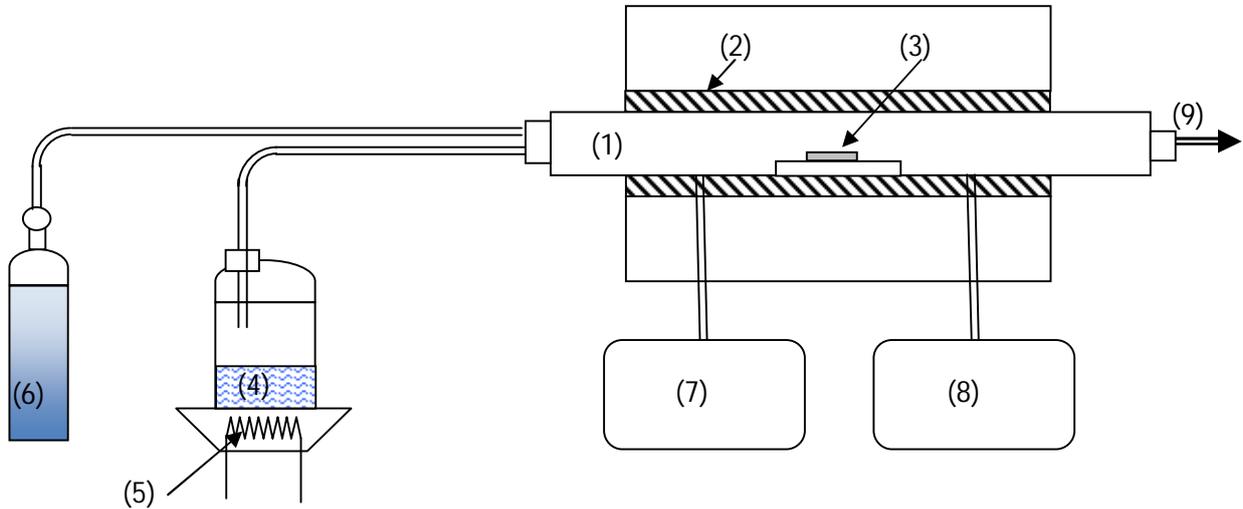
II.2.2.1. Les Dépôt par voie chimique en milieu de gaz réactif

II.2.2.1.1. Techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapour Déposition)

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer (espèces de réactants contenant les matériaux à déposer) sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé. La figure. II.6 représente un schéma simplifié du principe de la technique CVD classique.

La réaction chimique détermine la nature, le type et les espèces présentes, et elle peut être activée de différentes manières :

- Thermiquement (chauffage par effet joule)
- Par impact électronique (PECVD ; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
- Par des photons (LA CVD ; Lasers Chemical Vapor Deposition)



(1) réacteur de dépôt. (2) élément chauffant. (3) substrat. (4) précurseurs. (5) élément chauffant. (6) gaz porteur. (7) mesure et contrôle de température. (8) système de pompage. (9) échappement des gaz dégagés par les réactions.

Fig. II.6.Représentation du principe de la CVD

Cette technique de dépôts reste assez peu coûteuse puisqu'elle peut se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphere-Plasma CVD »).

II.2.2.2. Les Dépôt par voie chimique (CVD) liquide

II.2.2.2.1. Technique du spray pyrolyse

Le Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de deux mots : spray et pyrolyse où « spray » est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes lancé par un pulvérisateur et « pyrolyse » est un processus par lequel un solide ou un liquide subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. Le principe général de cette technique est schématisé sur la figure. II.7, il consiste en la vaporisation d'une solution de différents composés réactifs qui sera projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la

réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide. En effet le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

- **La pulvérisation**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé (gaz vecteur).
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations hautes fréquence.

- **La pyrolyse**

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé, dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [71].

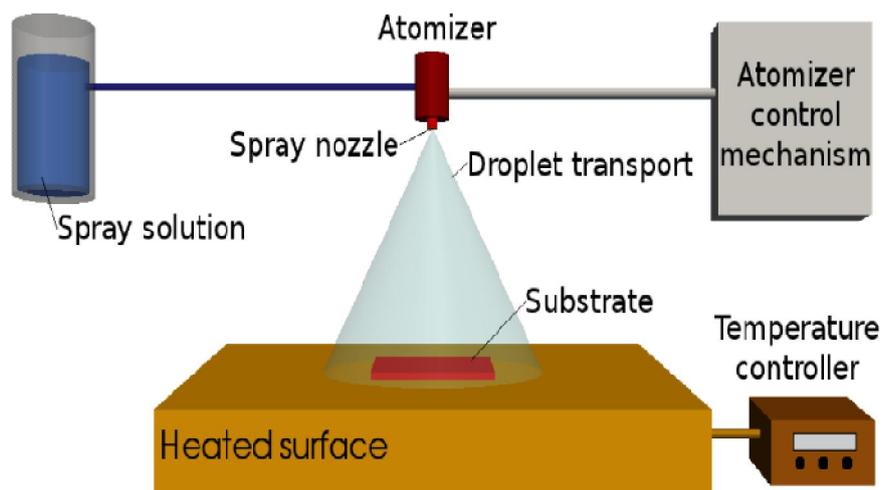


Fig. II.7. Schéma de principe de la technique du spray pyrolyse

II.2.2.2. Technique de l'électrodéposition

Le principe de cette méthode consiste à établir un courant électrique entre une électrode métallique et le substrat à travers une solution électrolytique contenant les ions du métal à déposer. Le dépôt métallique résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche métallique adéquate est présente à la surface du substrat. La figure I.8 représente un schéma simplifié du principe de cette technique. La vitesse et l'uniformité des dépôts dépendent de la densité du courant, la composition de l'électrolyte, l'agitation et la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée), etc.

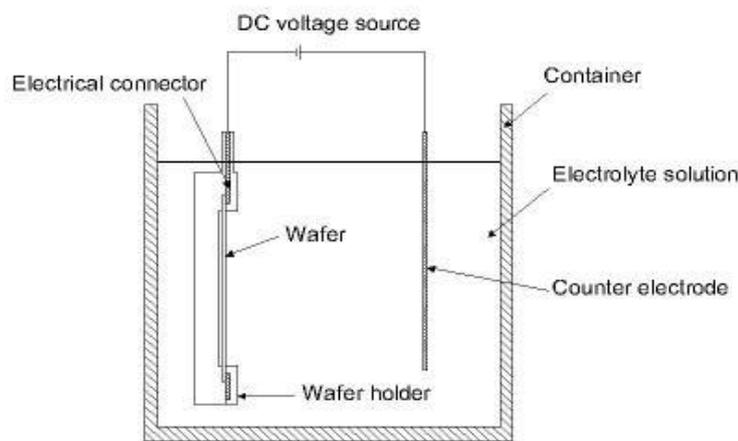


Fig. II.8. Schéma de principe de la technique de l'électrodéposition

II.2.2.3. La technique du Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux, il consiste à réaliser une solution stable contenant des précurseurs moléculaires dilués dans des solvants bien choisis, afin d'initier des réactions chimiques (hydrolyse-condensation) menant à la réalisation de matériaux sous diverses formes (fibres, poudre, couches minces, etc...). Pour la formation de couches minces par cette technique, plusieurs types de procédés sont utilisés, les plus courants sont le "spin-coating" et le "dip-coating" (Fig.II. a et b).

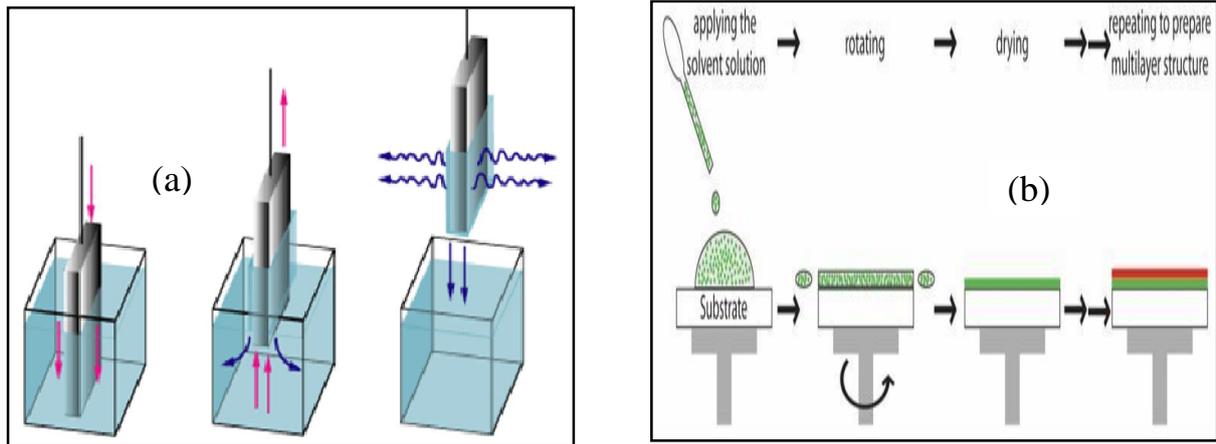


Fig. II.9. Schéma de principe de la technique du sol-gel : (a) dip-coating, (b) spin-coating

Pour le dip-coating (Fig.II.9.a), le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film mince solidifié. Pour le procédé du spin-coating (Fig.II.9.b), il consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par dépôt d'un excès de sol sur le substrat immobile, puis ce dernier est mis en rotation, de cet effet le liquide est étalé et l'excédant de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à la formation d'un film mince solidifié. Cette technique est celle utilisée dans notre présent travail en raison des avantages qu'elle présente et qui seront énumérés ci-après.

II.3. Dépôt des couches minces de MoS₂

Plusieurs techniques ont été étudiées et utilisées pour l'élaboration des couches minces de MoS₂ destinées à diverses applications. Pour les techniques se basant sur des procédés d'élaboration physiques nous citerons : Christophe BALLIF [20] qui a élaboré des couches polycristallines de MoS_x avec (0.9 < x < 2.1) en utilisant la technique de pulvérisation cathodique réactive (gaz réactif H₂S) à partir de cibles de MoS₂, plus récemment des couches minces de haute qualité en été élaborées par cette même technique [72,73]. E. Gourmelon et al [74] ont obtenu des couches minces de MoS₂ par co-dépôt de molybdène et de soufre, en utilisant respectivement les techniques de la pulvérisation cathodique et de l'évaporation

classique à partir de cible de molybdène et de soufre. La technique de l'ablation laser [75] a été aussi utilisée et des films de MoS₂ hautement cristallins ont été obtenus par certains chercheurs [76, 77, 78, 79]. En ce qui concerne les techniques se basant sur des procédés d'élaborations chimiques nous citons : la technique de la CVD utilisée par S. Infant Raj et al [80] pour l'élaboration de films de MoS₂ de haute qualité en utilisant comme précurseurs du chlorure de molybdène (MoCl₅) et du soufre (S) sous un flux d'argon. La technique de la CVD a été aussi utilisée par d'autres chercheurs [81,82]. Des couches de MoS₂ polycristallines ont été obtenues en utilisant les techniques du spray pyrolyse [83], de l'électrodéposition [84] et du sol-gel [85,86].

II.4. Dépôt des couches minces de MoO₃

Dans le but de l'élaboration de couches minces de MoO₃, de nombreuses techniques d'élaborations ont été exploitées et mises en œuvre dans divers travaux de recherche. Pour les techniques se basant sur des procédés physiques nous citerons les techniques suivantes : l'ablation laser [87], l'évaporation thermique [88-93] et la pulvérisation cathodique [94,95, 101]. D'autres techniques se basant sur des procédés chimiques sont aussi utilisées telles que les techniques de : la CVD [98, 99,100], l'électro- déposition [102] , le spray pyrolyse [96, 97] et la sol-gel [103 - 106].

Dans ce présent travail la technique que nous avons choisie pour l'élaboration des couches minces de MoS₂ et du MoO₃ est celle du sol-gel en raison des nombreux avantages qu'elle présente, parmi lesquels nous pouvons citer :

- Technique facile à mettre en œuvre et peu coûteuse.
- Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.
- Basse température de synthèse des matériaux par rapport aux autres techniques.
- L'obtention d'un matériau final pure au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène ce qui est expliqué par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Facilité de dopage du matériau élaboré avec une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.

- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation. notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques (catalyseurs), ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
- Une grande versatilité de mise en forme : fibres, monolithes et couches minces.

II.5. La voie sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [107]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel [108]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles, comme nous allons le constater au travers les paragraphes qui vont suivre.

II.5.1. Principe de la sol-gel

Le procédé sol-gel est un processus de simple polymérisation analogue à la polymérisation organique. En partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation donnant ainsi naissance à des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée. ; la figure ci-après (Fig. II.10) résume le principe de la technique sol-gel et montre les divers matériaux dérivés de cette technique.

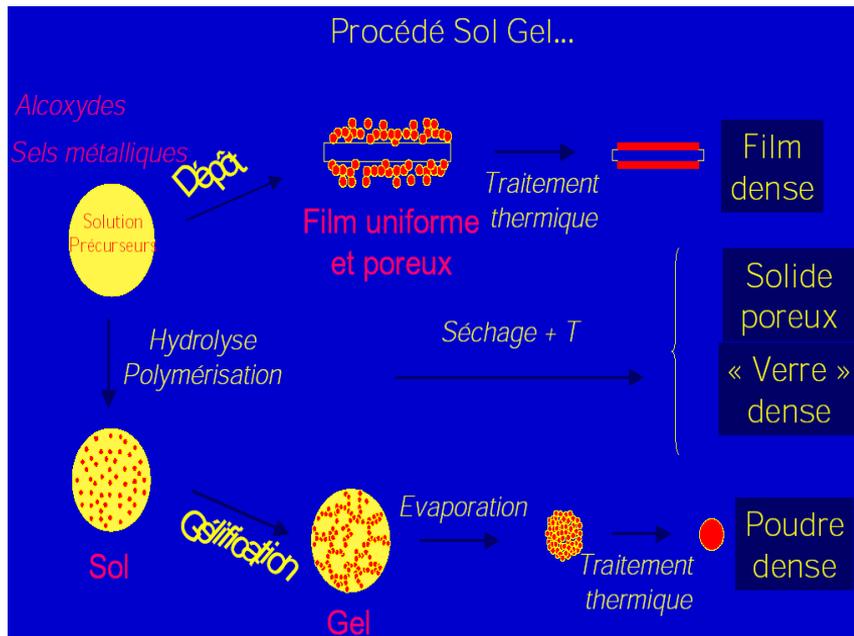


Fig. II.10. Principe du procédé sol-gel [118]

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.
- Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ».

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'agrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine. Lorsqu'un gel polymérique vieillit, un rétrécissement du réseau s'opère

par réticulation, donnant lieu à l'expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse » [110]. D'autre part, le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, conduisant à un « xérogel » après évaporation du solvant, soit en conditions supercritiques. On a alors extraction du solvant et l'on obtient un « aérogel », généralement moins dense que le xérogel [109, 110]. Après le séchage, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel : c'est le frittage.

II.5.1.1. Précurseurs utilisés

Dans la littérature [111] deux types principaux de précurseurs chimiques sont utilisés : des sels métalliques ou des alkoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel [112]. Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute les alkoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [113]. Dans ce travail, la préparation des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ a été conduite à partir des sels précurseurs à base d'alkoxydes.

II.5.2. Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

Dans ce travail, la synthèse de nos matériaux en couches minces est effectuée à partir d'alkoxydes, qui sont des précurseurs organométalliques, de formule M(OR)_n où M est un métal et R un groupement organique alkyle ou aryle [114, 115]. Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles ou aryles, puis vient la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

II.5.2.1. L'hydrolyse

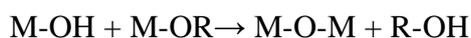
L'hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau. Dans le cas de l'hydrolyse d'un précurseur organométallique, des groupements alcool R-OH apparaissent. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit :



On note généralement le rapport d'hydrolyse $W = [H_2O] / [M(OR)_n]$. On le fixe au moins égal à n pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible.

II.5.2.2. La condensation

La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau H-OH, tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libère des groupements alcools R-OH. Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :



La réaction d'hydrolyse- condensation peut être ralentie en utilisant des agents chélatants ou à l'inverse, accélérée en utilisant un catalyseur.

II.5.2.3. Croissance et structure des gels

Le passage du sol vers le gel est entraîné par la combinaison des phases d'hydrolyse et de condensation. En effet, les réactions impliquées dans ces différentes étapes conduisent généralement à l'élaboration de macromolécules ou polymères. Le procédé de gélification est accompagné par la formation de liaisons « fortes » à savoir des liaisons covalentes [116]. Une fois les macromolécules ou polymères obtenus par condensation sont suffisamment

interconnectés, la structure se rigidifie et forme un gel. On dit que le sol, qui avait les propriétés d'un liquide, a passé la transition sol-gel. La vitesse de gélification est très variable et dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en alcoxyde, la température, le pH, la coordinence de l'ion métallique utilisé, la concentration en agent complexant, la nature du solvant [117]. Tous ces paramètres auront une forte influence sur la microstructure finale des gels.

II.6. Croissance cristalline en couche mince par sol-gel

Il existe différents modes de croissance de couches minces caractéristiques de chaque méthode de dépôts. Une abondante littérature existe particulièrement pour les films hétéro-épitaxiés par apport de matière en phase vapeur (MBE, PLD, MOCVD...). Dans ces cas, la cristallisation se fait directement après dépôt sur le substrat par condensation. Dans le cas des couches minces élaborées par voie sol-gel le mécanisme de cristallisation est tout autres, or la couche déposée initialement est amorphe. Par conséquent, la nucléation ainsi que les mécanismes de croissance sont a priori différents. A titre de comparaison, nous citerons quelques exemples connus dans le domaine des couches semiconductrices hétéro-épitaxiées élaborées en phase vapeur, qui ont des modes de croissance différents mais des microstructures finales qui peuvent être comparables au cas de couches minces élaborées par sol-gel.

II.6.1. Nucléation - Croissance

Les phénomènes de nucléation-croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petits cristallites (les nucléi) avec une distribution en taille resserrée. Dans la seconde étape, les nucléi créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase. Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits (mûrissement d'Ostwald). Ainsi le nombre de grains est réduit

fortement durant cette étape ce qui induit par conséquent la réduction des défauts dans la structure cristalline des matériaux en couches minces élaborés.

II.7. Les défauts dans les structures cristallines

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ces défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

II.7.1. Les défauts ponctuels

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Fig. II.11) on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels).

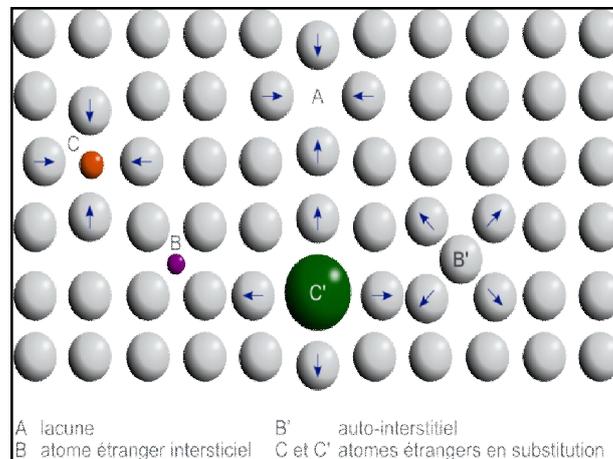


Fig. II.11. Représentation des défauts ponctuels dans un réseau cristallin

II.7.1.1. Atomes de substitution

Ces atomes de substitution prennent place de certains nœuds du réseau cristallin, ce qui entraîne une distorsion de ce dernier du fait que le rayon atomique de ces atomes diffère de celui des atomes d'origine. Dans le cas des métaux, ces atomes de substitution ont une influence sur les propriétés mécaniques. Dans les solides covalents, ils influent fortement sur les propriétés électriques (principe du dopage des semiconducteurs).

II.7.1.2. Atomes interstitiels

Un atome interstitiel constitue une perturbation plus importante qu'une lacune car il y a apparition d'une distorsion du cristal. Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels il y a la conductivité électrique.

II.7.2. les défauts linéaires (dimension 1)

Ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) (Figure 7a).

II.7.3. Les défauts surfaciques

Les défauts surfaciques sont les surfaces libres (perturbations du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes.

II.7.4. Les défauts volumiques

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques, métallurgie des poudres ou capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les « cordes » dans les verres ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

II.8. Les traitements thermiques

En général les couches minces élaborées par la technique du sol-gel sont amorphes et contiennent des défauts qui affectent leurs propriétés électroniques, morphologiques et structurales. Afin de cristalliser, densifier les couches déposées et minimiser les défauts cristallins en leur sein, on fait appel au traitement thermique (recuit thermique) qui peut être effectué soit dans un four classique avec chauffage par effet joule, soit dans un four à recuit rapide où l'énergie est transmise par radiation. Dans ce travail nous avons opté pour le recuit thermique conventionnel en utilisant un four tubulaire horizontal.

II.8.1. Recuit thermique conventionnel

Le CTA (Conventional Thermal Annealing) ou le recuit thermique conventionnel est la technique de recuit la plus utilisée pour la cristallisation des couches minces car elle est simple à réaliser et ne nécessite pas un appareillage complexe ; de plus elle présente l'avantage de pouvoir traiter un grand nombre d'échantillons simultanément. Il existe plusieurs types de fours de recuit thermique conventionnel tels que le four tubulaire horizontal ou vertical, four à moufle, four sous vide et four à atmosphère contrôlée. Dans ce type de recuit les couches à traiter thermiquement sont placées à l'intérieur du four et sont soumises à des températures convenables pendant des durées allant de quelques minutes à plusieurs heures, ceci est en fonction des propriétés du matériau à traiter. Le chauffage dans ce type de four se fait par une résistance électrique.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une description détaillée de toutes les étapes suivies pour la réalisation des dépôts de couches minces de MoS₂ et de MoO₃ en utilisant la méthode du sol-gel par les procédés de la tournette et du retrait-trempage, la deuxième partie sera dédiée à la description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces élaborées.

III.1. Processus d'élaboration des couches minces de MoS₂ et de MoO₃

Dans le cadre de cette thèse nous avons élaboré deux types de matériaux sous formes de couches minces par la méthode du sol-gel en utilisant les procédés du retrait-trempage « dip-coating » et de la tournette « spin-coating ».

- Pour le premier matériau, il s'agit du bisulfure de molybdène de formule chimique « MoS₂ » élaboré en procédant par spin-coating.
- Pour le deuxième matériau, il s'agit du trioxyde de molybdène de formule chimique « MoO₃ » élaboré en procédant par dip-coating et spin-coating.

Le schéma ci-après (Fig.III.1) montre le diagramme du procédé utilisé pour chaque série d'échantillons que nous avons élaborés par sol-gel :

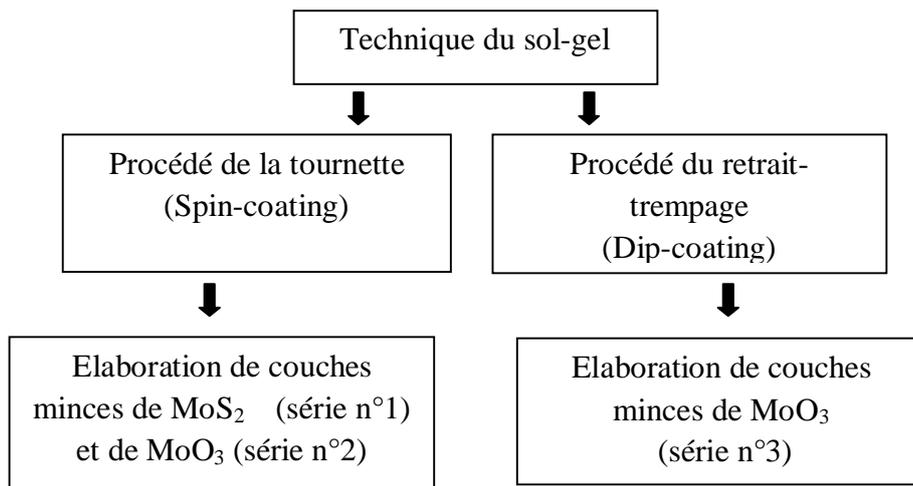


Fig.III.1. Procédé utilisé pour chaque série de couches minces élaborées dans le cadre de cette thèse

III.1.1. Montages expérimentaux

Les montages que nous avons utilisés pour la réalisation des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ consistent en des dispositifs de retrait-trempage et de tournette commerciaux dont le principe de fonctionnement est détaillé dans le chapitre précédent (chapitre II). Le processus de dépôt des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ se déroule à l'intérieur d'une hotte aspirante de laboratoire. Le montage relatif au procédé du dip-coating comprend un bûcher inerte chimiquement contenant la solution de déposition et un dispositif commercial de retrait-trempage offrant la possibilité du réglage des vitesses de trempage et de retrait des échantillons manipulés. Pour le montage utilisé pour le procédé du spin-coating, il s'agit d'une tournette commerciale offrant la possibilité du réglage des vitesses de rotation de la table tournante sur laquelle les échantillons sont fixés. En plus de ces dispositifs, nous avons aussi utilisé une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution et un agitateur magnétique servant à accélérer la dissolution des précurseurs dans les solvants utilisés.

III.1.2. Choix et préparation des substrats

Comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent, le dépôt par la technique du sol-gel se rapporte au dépôt des films sur des substrats solides. Le choix de ces substrats est généralement conditionné par les techniques de caractérisation désirées, en effet pour éviter de fausser les mesures électriques et optiques des couches minces déposées, l'utilisation des substrats de verre est le choix le plus approprié. Dans ce travail nous avons opté pour l'utilisation de plaquettes de verre commercial découpées en échantillons de forme carrée de dimension 2,5 x 2,5 cm² et nettoyées avant leur utilisation avec les étapes suivantes :

- la première étape consiste à éliminer les différentes poussières présentes à la surface des plaquettes en les lavant avec un détergent et les rincer à l'eau distillée.
- La seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone pour une durée de 10 minutes, afin d'enlever les résidus gras (empreintes) présents à la surface des plaquettes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.
- Avant de terminer, les plaquettes sont introduites dans de l'alcool (méthanol) pendant 10 minutes puis séchées par un flux d'argon.

III.1.3. Préparation des solutions et dépôt des couches minces de MoS₂ et de MoO₃

Nous avons préparé dans ce travail trois solutions distinctes où chaque solution a été utilisée pour le dépôt d'une des séries de couches minces dont nous avons parlé précédemment.

III.1.3.1. Préparation de la première solution et dépôt des couches minces de MoS₂ (série n°1)

a. Préparation de la solution (série n°1)

La première solution est destinée à la réalisation des couches minces de MoS₂ par le procédé de la tournette (spinc-coating), elle est réalisée en utilisant deux précurseurs différents dilués dans du méthanol (CH₃OH), à savoir :

- Le thiocyanate d'ammonium de formule chimique (NH₄SCN) utilisé comme source de soufre.
- L'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté de formule chimique ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) utilisé comme source de molybdène.

Ces deux précurseurs sont dissous dans du méthanol chacun dans un bécher à une concentration massique de 0.5g/ml. Les deux béchers contenant les solutions et les solutés sont mis dans un agitateur magnétique pour une durée de 30 min afin de dissoudre les précurseurs et d'avoir des solutions claires sans précipités. En suite les deux solutions obtenues sont mélangées afin d'avoir la solution finale que nous avons utilisé pour la réalisation des couches minces de MoS₂.

b. Dépôt des couches minces de MoS₂ par tournette

Pour le dépôt de la solution obtenue, nous avons utilisé une pipette avec laquelle nous avons déposé une quantité de la solution préparée sur le substrat de verre initialement placé sur la plate forme tournante du dispositif de la tournette. Par la suite, nous avons mis en marche le dispositif à une vitesse de rotation contrôlée de 1000 tours/min pour une durée de 10 min dans le but d'étaler la solution déposée par forces centrifuges et évaporer une partie du solvant. Avant d'enlever le substrat nous lui avons appliqué une vitesse de rotation de 3000 tours/min afin d'éliminer tous résidus solide s'ils en existent. Les étapes suivies pour la réalisation de ces couches sont représentées sur le diagramme ci-après (Fig.III.2).

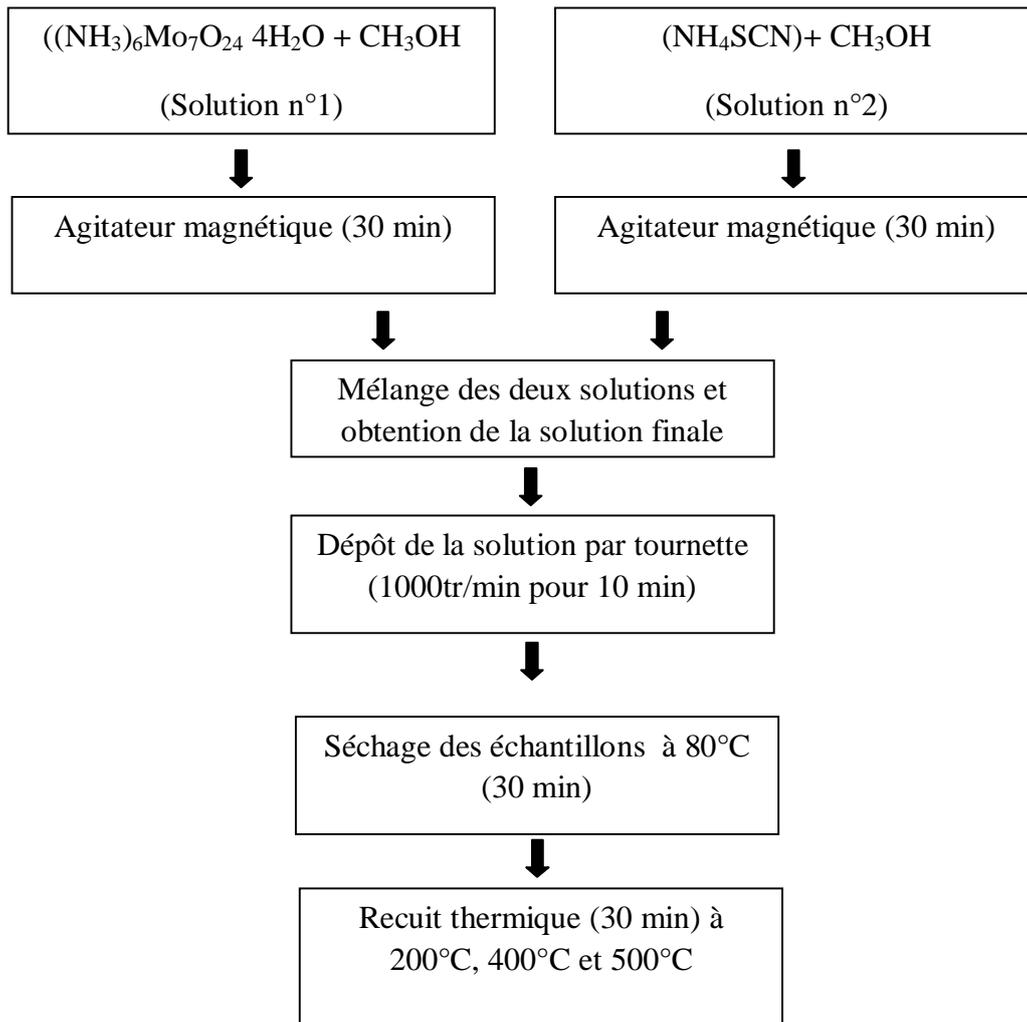


Figure.III.2. Diagramme des étapes suivies pour la préparation des couches minces de MoS₂ par le procédé de la tournette

Après le dépôts des couches minces, les échantillons sont séchés dans un four a moufle pour une durée de 30 min puis transférés dans un four tubulaire pour subir des traitements thermiques sous conditions atmosphériques à des températures de 200,400 et 500°C pour une durée de 30 min, ces traitements thermiques permettent : en premier lieu aux composants chimiques des dépôts obtenus d'interagir et en deuxième lieu au solvant de s'évaporer, ainsi donner naissance aux couches minces de bisulfure de molybdène (MoS₂). La réaction chimique se produisant lors de la formation des couches minces peut s'écrire comme suit :



III.1.3.2. Préparation de la deuxième solution et dépôt des couches minces de MoO₃ (série n°2)

a. Préparation de la solution (série n°2)

La deuxième solution est destinée à la réalisation des couches minces de MoO₃ par le procédé de la tournette (spin-coating), elle est réalisée en utilisant un seul précurseur source de molybdène et d'oxygène, il s'agit de :

- L'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté de formule chimique ((NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O)).

Afin d'obtenir la solution désirée, ce précurseur ((NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O) est dissout dans de l'eau dé-ionisé (H₂O) à une concentration massique de 0.15g/ml. Pour diluer efficacement le (NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O, nous avons utilisé un agitateur magnétique pour une durée de 30 min afin d'avoir une solution claire et homogène sans précipités.

b. Dépôt des couches minces de MoO₃ par tournette

Pour le dépôt de la solution obtenue, nous avons procédé de la même manière que précédemment (série n°1). A l'aide d'une pipette nous avons déposé une quantité de la solution préparée sur le substrat de verre initialement placé sur la plate-forme tournante du dispositif de la tournette. Ensuite, nous avons mis en marche le dispositif à une vitesse de rotation contrôlée de 1000 tours/min pour une durée de 5 min dans le but d'étaler la solution déposée par forces centrifuges et évaporer une partie du solvant. Avant d'enlever le substrat nous lui avons appliqué une vitesse de rotation de 3000 tours/min afin d'éliminer tous résidus solide existant. La figure III.3 présente le diagramme des étapes suivies pour la réalisation des couches minces de MoO₃ par tournette.

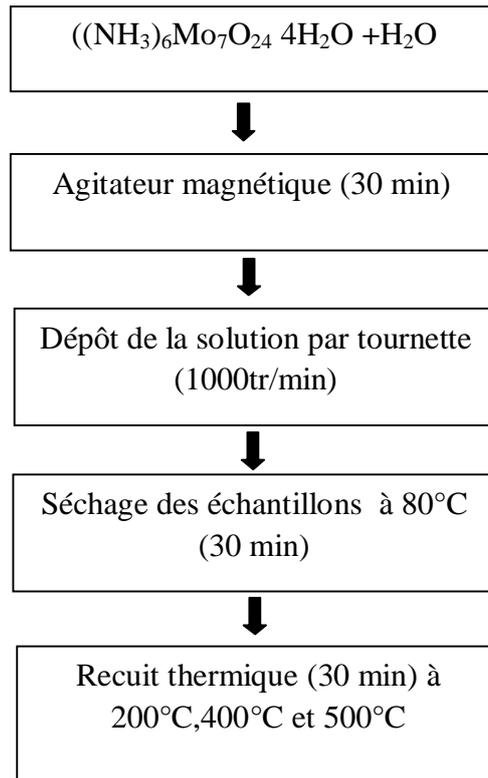
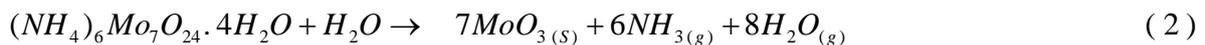


Figure.III.3. Diagramme des étapes suivies pour la préparation des couches minces de MoO₃ par tournette

Après avoir déposé les couches minces, les échantillons sont transférés dans un four tubulaire pour subir des traitements thermiques sous conditions atmosphériques à des températures de 200, 400 et 500°C pour une durée de 30min, ces traitements thermiques permettent : en premier lieu aux composants chimiques des dépôts obtenus d'interagir et en deuxième lieu au solvant de s'évaporer, ainsi donner naissance aux couches minces de trioxyde de molybdène (MoO₃). La réaction chimique qui s'est produite lors de la formation des couches minces est comme suit :



III.1.3.3. Préparation de la troisième solution et dépôt des couches minces de MoO₃ par dip-coating (série n°3)

a. Préparation de la solution (série n°3)

La troisième solution est destinée à la réalisation des couches minces de MoO₃ par le procédé du trempage-retrait (dip-coating), elle est réalisée en utilisant un seul précurseur source de molybdène et d'oxygène, il s'agit de :

- L'heptamolybdate d'ammonium tetrahydraté de formule chimique ((NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O)).

Afin d'obtenir la solution désirée, ce précurseur ((NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O) est dissout dans de l'eau dé-ionisé (H₂O) à une concentration massique de 0.1g/ml. Pour diluer efficacement le (NH₄)₆Mo₇O₂₄4H₂O, nous avons utilisé un agitateur magnétique pour une durée de 2h sous une température de 60°C. La solution obtenue est claire et homogène.

b. Dépôt des couches minces de MoO₃ par trempage-retrait

Pour déposer sur les substrats de verre la solution obtenue, nous avons utilisé un dispositif de trempage-retrait commercial à une vitesse de retrait de 5 cm min⁻¹. Après chaque retrait d'un substrat, il est suivi par un séchage à 100°C pour une durée de 30 minutes. Après trois (03) retraits à une vitesse de (5cm min⁻¹) et trois (03) séchage à 100°C pour chaque échantillon, les couches déposées sont transférées dans un four tubulaire pour subir des recuits thermiques à des températures de 150°C, 250°C et de 350°C pour une durée de deux (02) heures.

La figure III.4 présente le diagramme des étapes suivies pour la réalisation des couches minces de MoO₃ par le procédé du trempage-retrait.

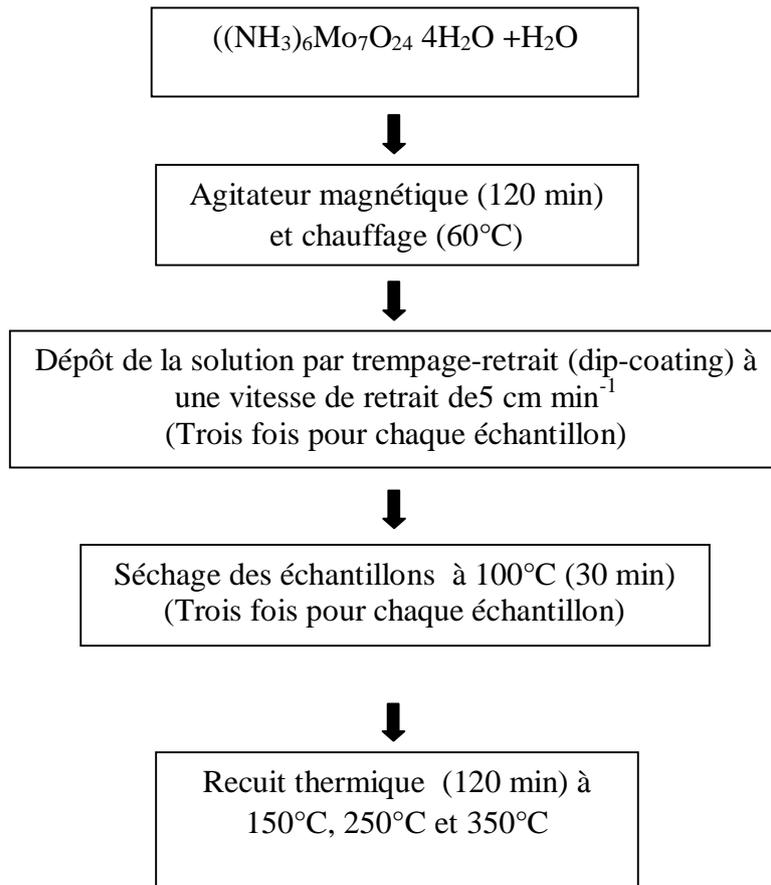
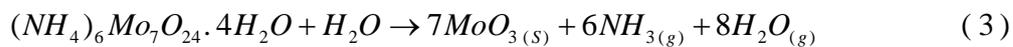


Figure.III.4. Diagramme des étapes suivies pour la préparation des couches minces de MoO₃ par trempage-retrait

La réaction chimique donnant naissance au trioxyde de molybdène est la suivante:



Les conditions expérimentales de dépôt des trois séries de couches minces préparées dans le cadre de cette thèse sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab.III.1)

Série N°1						
Méthode utilisée	Précurseur utilisé	Solvant utilisé	Vitesse de rotation [Tr/min]	Durée de rotation [min]	Températures des recuits thermiques [°C]	Matériau élaboré
La tournette (spin-coating)	NH ₄ SCN	CH ₃ OH	1000	10	200, 400 et 500	MoS ₂
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O					
Série N°2						
Méthode utilisée	Précurseur utilisé	Solvant utilisé	Vitesse de rotation [Tr/min]	Durée de rotation [min]	Température de recuit thermique [°C]	Matériau élaboré
La tournette (spin-coating)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	H ₂ O	1000	30	200, 400 et 500	MoO ₃
Série n°3						
Méthode utilisée	Précurseur utilisé	Solvant utilisé	Vitesse de retrait [cm/min]	Température de recuit thermique [°C]	Matériau élaboré	
Le retrait-trempe (dip-coating)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	H ₂ O	5	150, 250 et 350	MoO ₃	

Tab.III.1.Conditions expérimentales de dépôt des trois séries de couches minces de MoS₂ et de MoO₃

III.2. Techniques de caractérisation des couches minces de MoS₂ et de MoO₃

Dans le but d'analyser les couches minces élaborées dans ce présent travail et de confirmer l'obtention ou pas des matériaux désirés avec les propriétés désirées, leurs caractérisation s'impose. Pour ce faire nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation dont leurs principes de fonctionnement ainsi que l'appareillage utilisé sont détaillés dans ce qui suit.

III.2.1. Techniques de caractérisation structurale

III.2.1.1. La méthode de la diffraction des rayons X (XRD)

a. Appareillage expérimental

Afin d'étudier les propriétés structurales des couches minces élaborées dans ce présent travail, nous avons utilisé un diffractomètre de rayons x de type (XRD, D8 Advance, Bruker) avec une source de radiation de CuK α ayant une longueur d'onde de 1.5406 Å. Le diagramme des rayons x est pris entre $2\theta = 5^\circ - 65^\circ$ pour un pas de 0.05°.

b. Principe de fonctionnement

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière sous un angle θ (Fig.III.5) entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [119, 120].

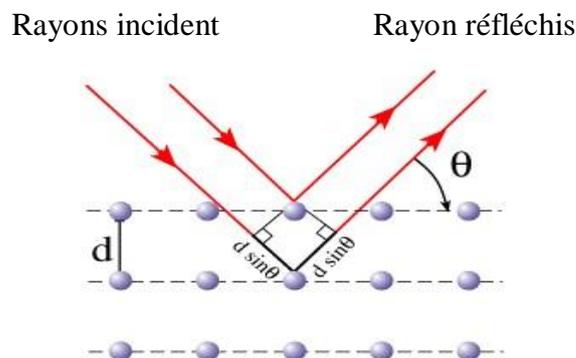


Fig.III.5. Représentation des plans atomiques en position de diffraction

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ qui est l'ordre de diffraction.

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide de différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances inter atomiques et des angles de valence. Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Fig.III.6). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon.

Les positions angulaires des pics de diffraction sont les caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des pics de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des pics permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et d'accéder ainsi aux paramètres de la maille.

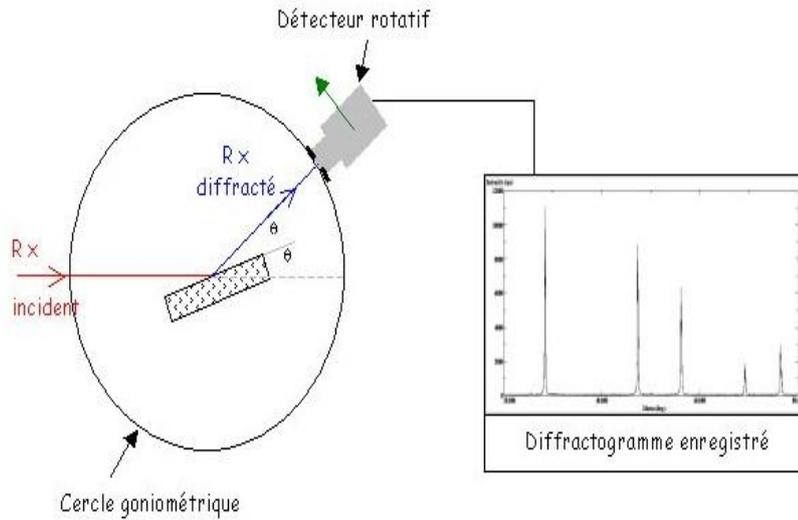


Fig.III.6. Schéma de principe d'un diffractogramme

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes :

- c. Les phases cristallines (positions des pics)
- d. La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- e. Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin.
- f. La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

III.2.1.2. Détermination des propriétés structurelle

a. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons élaborés dans notre travail a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [121, 122] donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Où : K est une constante (0.9), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident utilisé (1.5406 Å) dans ce travail, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (FWHM) pour l'angle de diffraction 2θ et θ est l'angle de diffraction. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

En guise d'illustration nous avons représenté sur la figure III.7 la largeur à mi-hauteur β d'un des pics de l'un des échantillons de MoO₃ préparé dans ce travail.

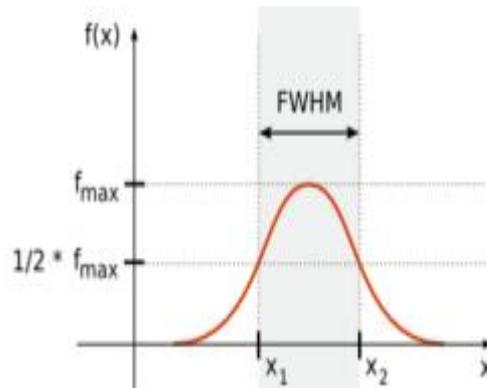


Fig.III.7. Largeur à mi-hauteur β d'un pic DRX

b. Détermination des déformations dans le réseau cristallin

A fin de déterminer les déformations ainsi que la quantité de défauts dans un cristal donné, les relations (6 et 7) sont utilisées

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7)$$

Où : ε représente la déformation subit par le cristal et δ représente la densité de dislocation dans le cristal.

III.2.2. Techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques

III.2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a. Appareillage expérimental

Afin d'observer la morphologie des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ élaborées dans ce travail, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, Scanning Electron Microscopy). Dans ce travail nous avons utilisé deux types de MEB de références Philips ESEM X L30 et ZEISS Ultra-55 scanning electron microscope.

b. Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage permet d'explorer la surface d'un échantillon point par point en utilisant un faisceau d'électrons produits par une cathode. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons accélérés, qui perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, il y'a essentiellement émission d'électrons secondaires provenant de l'ionisation des atomes du matériau, rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons Auger et de rayons X caractérisant les éléments présents dans l'échantillon. Ces particules émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont recueillies sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à reconstruire l'image en modulant la brillance d'un tube cathodique [123]. La figure ci-après (Fig.III.8) montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

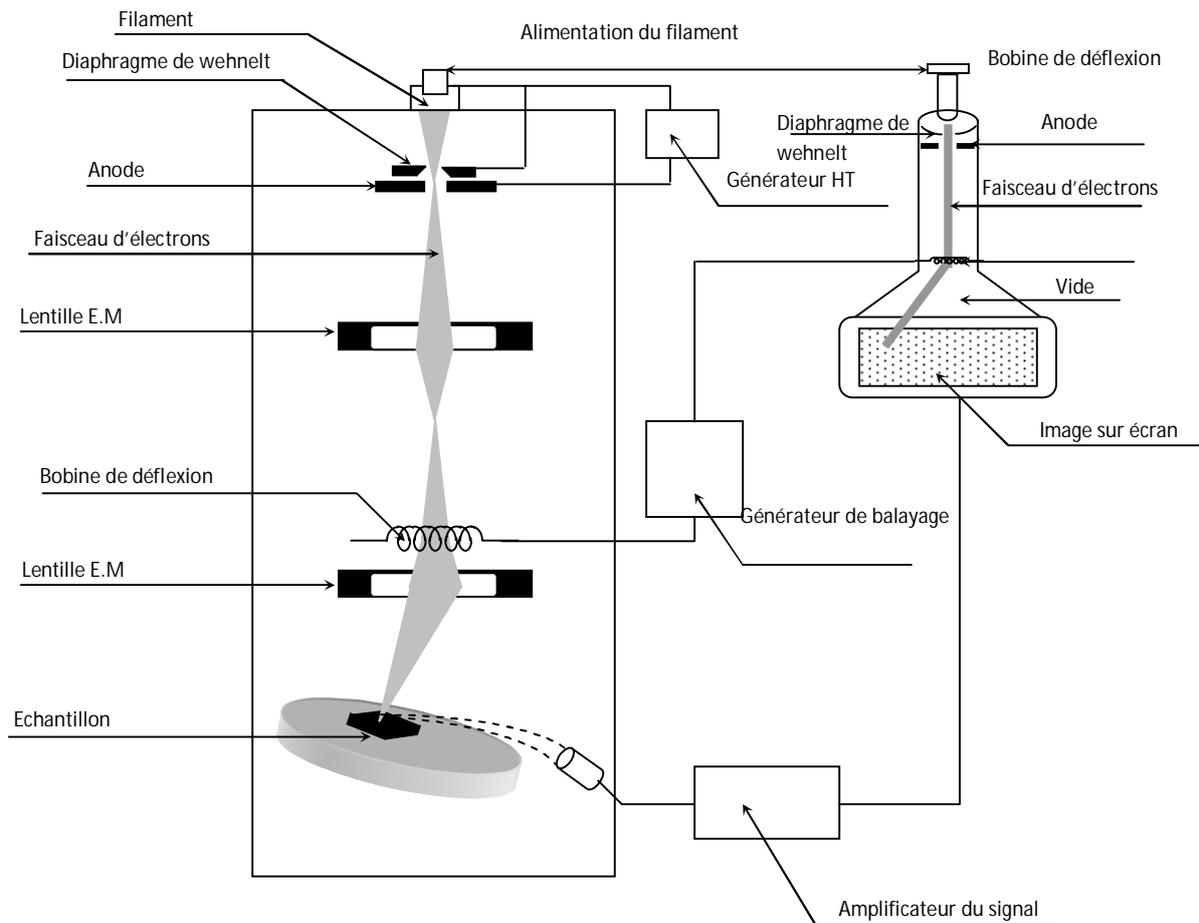


Fig.III.8.Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [151]

Le canon à électrons permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques (électrons primaires). Ces derniers passent à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseur pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombent sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés.

Comme nous l'avons expliqué précédemment l'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus, ces rayonnements sont les suivants :

- Les électrons secondaires
- Les électrons rétrodiffusés

- Les électrons Auger
- Les rayons X

Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon est donnée ci-dessous (Fig. III.9) :

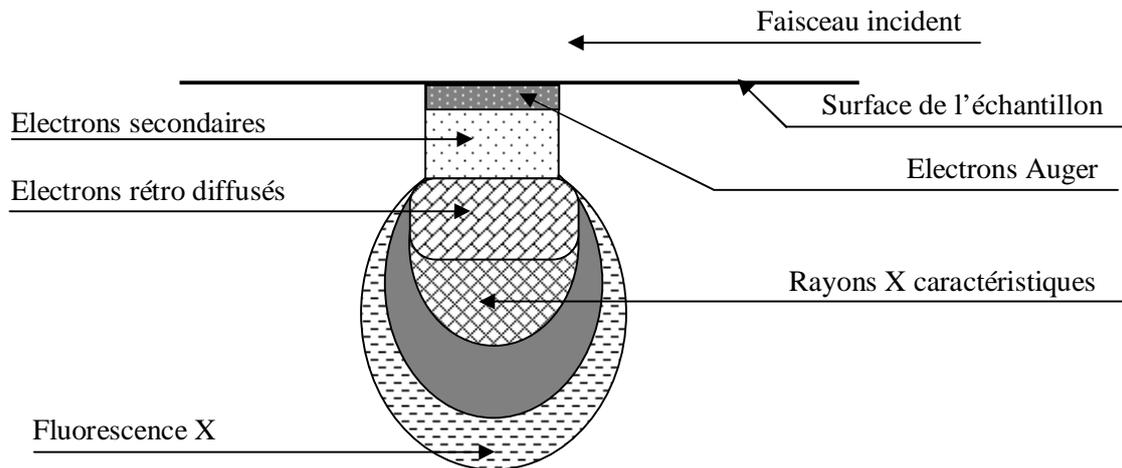


Fig.III.9. Représentation de Poire de diffusion

III.2.2. 2. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS)

a. Appareillage expérimental

L'analyse de la composition chimique des couches minces déposées dans ce travail a été réalisée grâce à un détecteur du type : « Oxford instruments X-Max detector » intégré dans le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé « ZEISS Ultra-55 scanning electron microscope ».

b. Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et d'analyser en un point de l'image de son choix dans un volume bien déterminé et ainsi déduire la quantité et la nature des éléments chimiques contenus. Le volume analysé dépend des conditions expérimentales utilisées.

Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme (Fig.III.10) avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes.

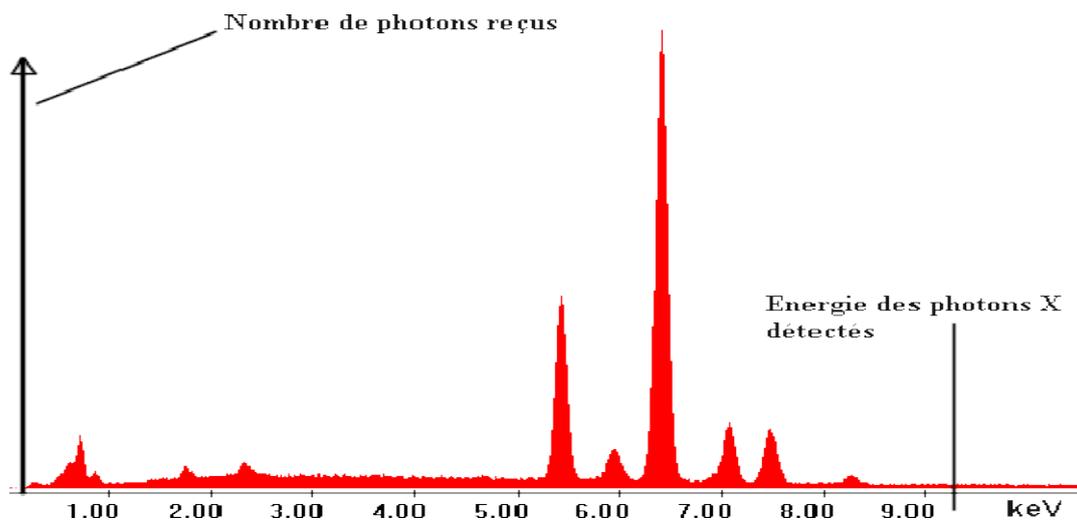


Fig.III.10. histogramme d'un spectre EDS

On analyse qualitative, il faut extraire le pic d'émission du fond continu et mesurer l'intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. ce qui se fait par un microordinateur qui prend en compte les paramètres de corrections telle que : l'effet du numéro atomique Z (rétrodiffusion et ralentissement par diffusion), l'absorption A(en

fonction de la répartition des rayons X en profondeur), et de la fluorescence F. Cette correction est appelée ZAF.

III.2.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

a. Appareillage expérimental

Pour notre étude physicochimique des dépôts, nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) de marque (Bruker-Tensor 27). Les mesures ont été effectuées de 4000 – 400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.

Ce spectromètre FTIR est composé principalement de (figure.III.11):

- Source ;
- Interféromètre ;
- Détecteur ;
- Compartiment échantillon ;
- Laser ;
- Ordinateur.

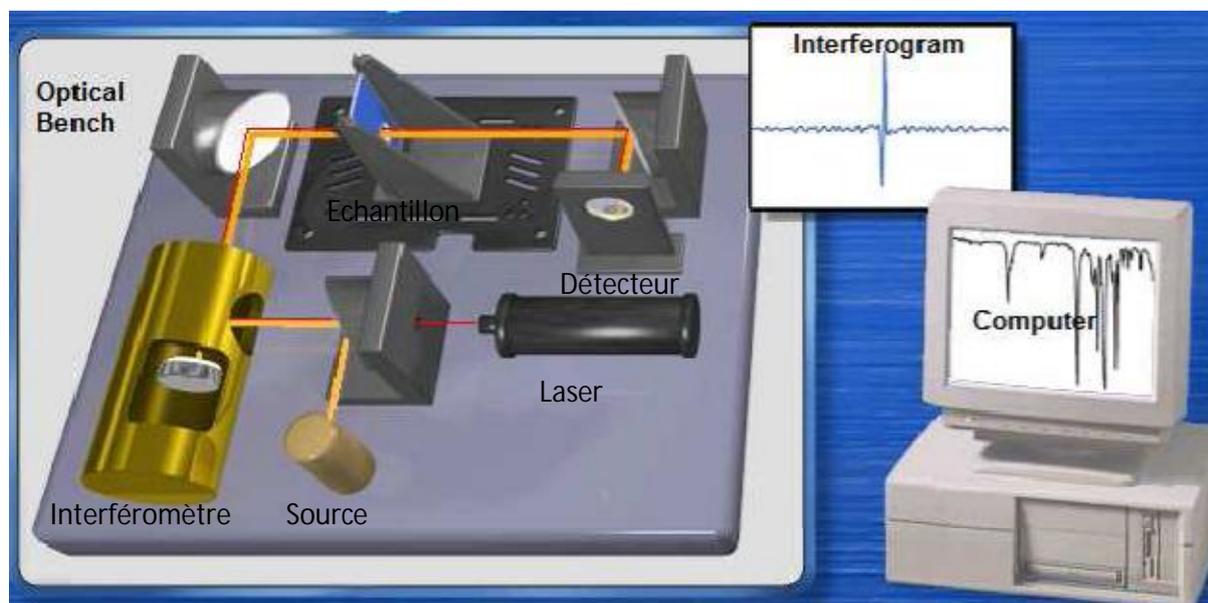


Fig.III.11. Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

a. Principe de fonctionnement

La source émet un faisceau infrarouge qui est réfléchi via un miroir et dirigé vers l'interféromètre où le codage spectral a lieu. A l'intérieur de l'interféromètre, la radiation de la source est immédiatement divisée en deux faisceaux par la séparatrice. Le premier faisceau (orienté vers un "miroir fixe") parcourt un chemin optique fixe tandis que le second un chemin optique de longueur variable (car orienté vers un "miroir mobile"), avant d'être recombinaisonnés. Cette configuration donne lieu à des interférences qui peuvent être constructives ou destructives. Ainsi, l'interféromètre permet de "scanner" toutes les fréquences du faisceau en sélectionnant une par une les longueurs d'ondes avec la résolution voulue. Ce faisceau modulé est ensuite réfléchi via un couple de miroirs et capté par un détecteur qui mesure l'intensité totale de la radiation infrarouge l'atteignant à travers toutes les fréquences et génère un "interférogramme de référence" appelé : "Background interferogram". Celui-ci enregistre l'intensité totale du rayonnement infrarouge atteignant le détecteur à chaque position du miroir mobile. L'intensité du rayonnement détecté à une position donnée le long de l'axe des X est indiquée par la hauteur (ou altitude) de la courbe à ce point.

Lorsque l'échantillon est placé, le faisceau infrarouge codé (ou modulé) interagit avec ce dernier où certaines fréquences peuvent être absorbées ou partiellement absorbées. Le détecteur enregistre l'intensité du signal à la sortie de l'échantillon en générant un "interférogramme de l'échantillon" appelé "Sample interferogram". En conséquence, le faisceau recueilli à la sortie de l'échantillon est différent de celui le heurtant à l'entrée. C'est comme si l'échantillon a laissé une "empreinte digitale" dans le faisceau infrarouge. Le laser permet le calibrage interne de l'instrument. L'ordinateur transforme les deux interférogrammes : de référence (Background interferogram) et de l'échantillon (Sample interferogram) produits par le banc optique en un spectre infrarouge.

En effet, l'ordinateur décode les données relatives à chaque interférogramme pour obtenir une courbe d'énergie en utilisant un calcul mathématique complexe à Transformée de Fourier, appelé "Transformée de Fourier Rapide". Cette courbe d'énergie montre l'intensité de la radiation atteignant le détecteur à chaque fréquence. A ces deux interférogrammes correspondent alors deux courbes d'énergies : une courbe d'énergie de référence (appelée aussi "Background energy curve") qui établit la distribution d'énergie du faisceau infrarouge

avant qu'il n'atteigne l'échantillon, et une courbe d'énergie de l'échantillon (appelée aussi "Sample energy curve").

La comparaison des deux courbes indique que le changement d'intensité à une fréquence donnée est dû tout simplement à l'énergie absorbée par l'échantillon à cette fréquence. La formule utilisée pour calculer le spectre de transmission est une simple division de la courbe d'énergie de l'échantillon par la courbe d'énergie de référence pour obtenir un pourcentage. Dans le spectre de transmission qui en résulte, les fréquences absorbées apparaissent comme des vallées où la transmission est réduite. Par contre, ces fréquences absorbées apparaissent sous forme de pics dans le spectre d'absorbance correspondant.

III.2.3. Techniques de caractérisation optiques

Dans ce travail, les propriétés optiques mesurées sont la transmission, la réflexion et le gap optique.

Pour les mesures de la transmission et la réflexion, nous avons utilisé deux méthodes :

III.2.3.1. spectrophotomètre (UV-Vis-NIR)

a. Appareillage expérimental

Les mesures de transmissions et de réflexions sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-Vis-NIR) équipé d'une sphère intégrante de marque « VARIAN Cary 500 »

b. Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR incluant le visible, soit entre 180 et 1100 nm. L'absorbance des molécules dans les régions UV ou visible est exploitée en analyse quantitative; ce qui permet d'avoir des informations sur la structure électronique du matériau.

La spectroscopie électronique correspond au passage des électrons d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure sous l'effet du rayonnement. Lorsqu'un photon interagit avec un milieu matériel, il peut être absorbé, réfléchi, diffusé ou transmis [125]. Le choix de la technique à utiliser (transmission ou réflectivité optique) dépend du type du substrat c'est-à-dire transparent ou opaque.

III.2.3.2. la sphère intégrante

a. Appareillage expérimental

La sphère que nous avons utilisée pour analyser les films que nous avons réalisés dans le cadre de cette thèse est de référence Spher- Optics. Elle a un diamètre de 6 cm et celui de ses ouvertures est de 1cm. La source lumineuse est une lampe de tungstène-halogène de 24 volts. Quant au spectromètre, il peut mesurer la variation des grandeurs optiques (réflexion, transmission, absorption) pour des longueurs d'ondes qui varient entre 200 et 1100 nm. L'acquisition et le traitement des mesures sont réalisés par le logiciel Avantes.

b. Principe de fonctionnement

Cette technique utilise une source lumineuse associée à une sphère creuse avec une paroi couverte d'un revêtement diffusant blanc. La sphère est dotée à l'intérieur d'un capteur qui transmet la quantité de la lumière transmise ou réfléchiée par l'échantillon (lumière piégée par la sphère). Ces données sont représentées sur un logiciel lié à la sphère.

III.2.3.3. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour pouvoir déterminer la valeur du gap optique des couches minces élaborées, nous devons d'abord déterminer le coefficient d'absorption (α). Pour se faire, La relation de Bouguer-Lambert-Beer [126] a été utilisée.

$$T = e^{-\alpha d} \quad (8)$$

Où d désigne l'épaisseur de film.

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha(cm)^{-1} = \frac{1}{d(cm)} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (9)$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [127]. Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est

donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [128,129] :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Où A est une constante, E_g est le gap optique [eV], et $h\nu$ est l'énergie d'un photon. Pour déterminer la valeur du gap optique d'un échantillon donné nous balayons tout le domaine d'énergie, puis nous traçons la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$, sachant que :

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (11)$$

où λ représente la longueur d'ondes.

Et en prolongeant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g (fig.III.11) :

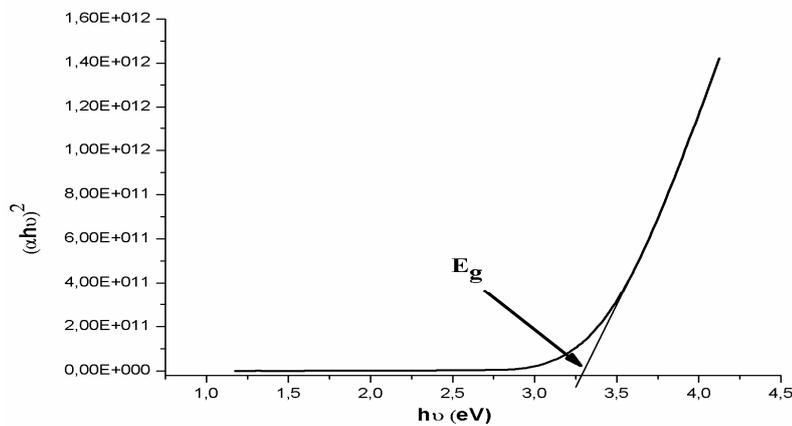


Fig.III.11. Détermination du gap optique à partir du graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

III.2.4. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

a. Appareillage expérimental

Le profilomètre que nous avons utilisé pour mesurer les épaisseurs des couches minces élaborées est le profilomètre mécanique de marque « TENCOR P11 ».

b. Principe de fonctionnement

Le principe de profilomètre repose sur le mouvement d'un palpeur à pointe en diamant qui se déplace à vitesse constante linéairement sur la surface de la couche mince. Ce palpeur, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon, subit un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistrée électroniquement [130]. L'épaisseur des couches est déterminée lorsque le palpeur effectue un saut causé par une marche (fig.III.12) créée pendant le dépôt.

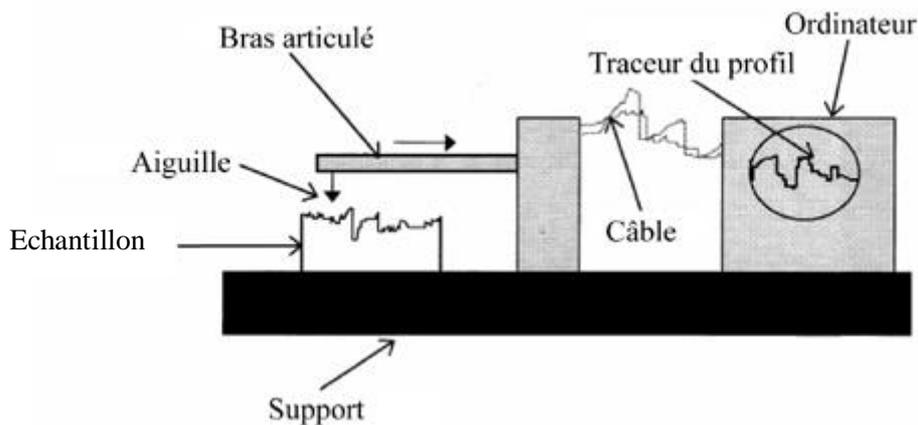


Fig.III.12. Schéma de principe d'un profilomètre

La présentation des résultats des caractérisations structurales, morphologiques, physico-chimiques et optiques des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ élaborées par la technique du sol-gel en procédant par tournette et retrait-trempage sous conditions atmosphériques suivis par les interprétations correspondantes font l'objet de ce dernier chapitre. L'influence des températures de recuit sur leurs propriétés est également étudiée.

IV.1. Caractéristiques des films de MoS₂ et de MoO₃ élaborés par sol-gel

Comme nous l'avons expliqué en détail au troisième chapitre, nous avons étudié trois séries de couches minces que nous avons élaborées sous différentes conditions expérimentales dans le but de l'optimisation de leurs propriétés pour pouvoir les intégrer dans des applications photovoltaïques. Ces trois séries sont les suivantes :

- La première série (série N°1) correspond aux films de MoS₂ élaborés par sol-gel/tournette
- La deuxième série (série N°2) correspond aux films de MoO₃ élaborés par sol-gel/tournette
- La troisième série (série N°3) correspond aux films de MoO₃ élaborés par sol-gel/retrait-trempage

IV.1.1. Caractéristiques des films de MoS₂ élaborés par tournette (série N°1)

IV.1.1.1. Caractérisation structurale des films de MoS₂ (série N°1)

La figure IV.1 (a,b et c) représente les diffractogrammes des rayons X des couches minces de MoS₂ déposées et recuites à des températures de 200°C, 400°C et 500°C. Pour les films recuits à la température de 200°C (Fig. IV.1.a) nous n'avons pas observé de pic de diffraction, ce qui revient à dire que la phase cristalline n'est pas apparue et que la nature des films est amorphe. Les diagrammes des films recuits à 400°C et 500°C (Fig. IV.1.b et c) présentent des pics de diffraction de rayons X d'orientations différentes, ce qui signifie qu'ils sont de nature polycristalline. Afin d'identifier les phases obtenues dans les films de MoS₂ recuits à 400°C et 500°C, nous avons utilisé le logiciel EVA ayant la base de données JCPDS. Nous observons sur les diffractogrammes DRX de ces films la présence de plusieurs pics avec différentes intensités orientés selon les directions (002), (004), (006) et (008), ce qui correspond la phase du bisulfure de molybdène de structure hexagonale (polytype 2H- MoS₂). Deux pics orientés

selon les directions (020) et (110) sont aussi observés et après identification, nous les avons associés à la phase du trioxyde de molybdène MoO_3 .

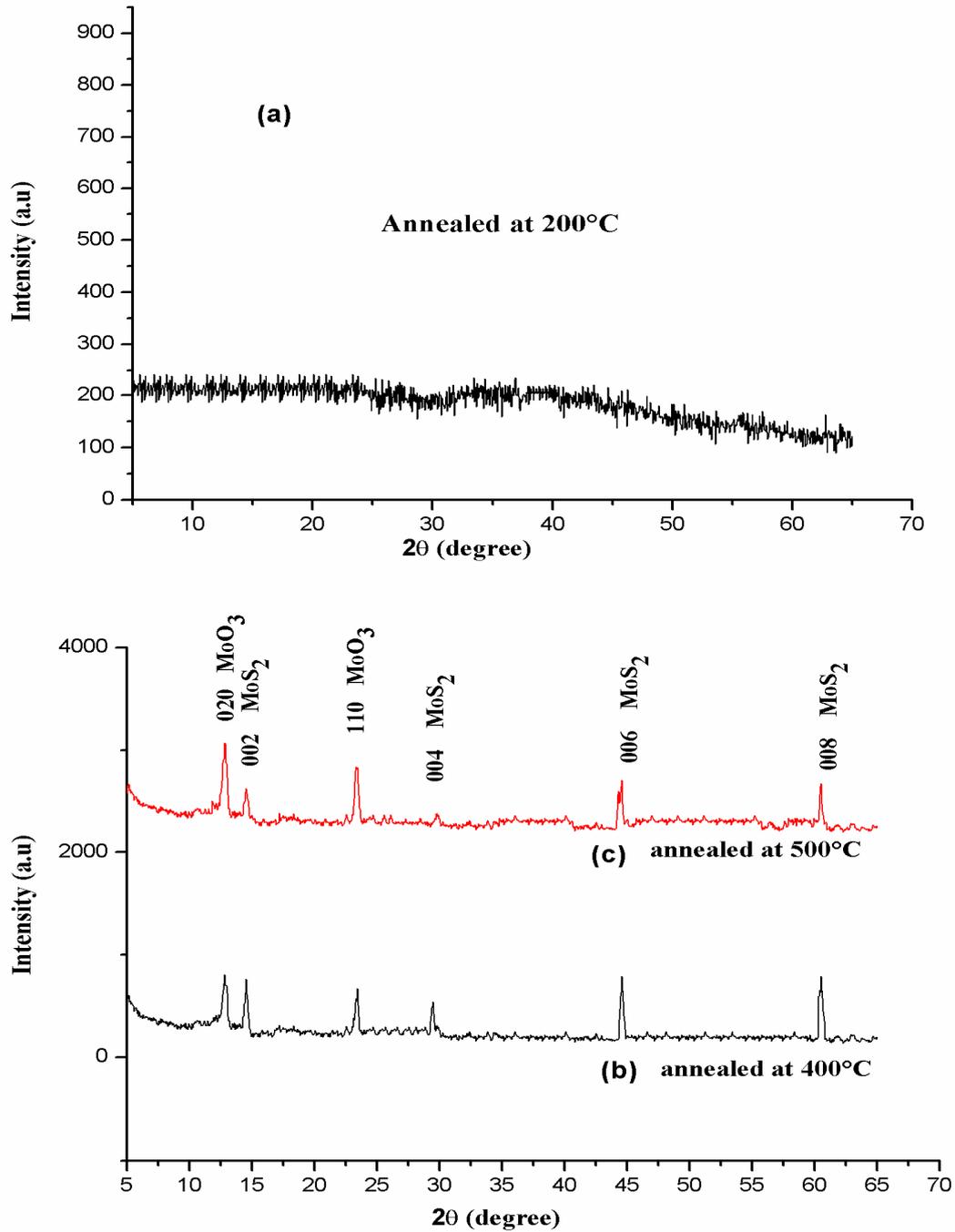


Fig.IV.1. Spectres DRX des films de MoS_2 préparés à la tournette et recuit à : 200°C (a), 400°C (b) et 500°C (c)

L'apparition de la phase du MoO_3 peut être due à l'évaporation des atomes de soufre avec l'augmentation des températures de recuit vu que les intensités des pics du MoS_2 diminuent avec l'augmentation des températures de recuit de 400°C à 500°C contrairement aux intensités des pics de MoO_3 qui augmentent. C. Ballif [20] explique dans ses travaux que l'augmentation des températures de recuit appliquées à des films de MoS_2 élaborés par pulvérisation cathodique induit l'évaporation des atomes de soufre et leur remplacement par des atomes d'oxygène.

IV.1.1.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoS_2 (série N°1)

La figure IV.2(a, b, c, d et e) montre des images MEB des films de MoS_2 à différents agrandissements, élaborés par tournette et recuits à différentes températures (200°C , 400°C et 500°C). L'image MEB (Fig. IV.1.a) représente la morphologie de surface d'un film de MoS_2 préparé à une température de recuit de 200°C avec un agrandissement de X8000, sur cette image nous remarquons que la surface est homogène formée de particules (grains) de tailles différentes allant de 0.5 à $1.5 \mu\text{m}$. Les images b et c de la Figure IV.2 représentent la surface d'un film recuit à 400°C avec deux agrandissements qui sont respectivement de X5000 et X10000, nous observons sur la surface de ces films la formation de deux types de particules : des cristallites rectangulaires de différentes tailles allant de 191nm à $2.45\mu\text{m}$ orientées aléatoirement et des particules plus petites en forme de granules, l'existence de ces cristallites confirme la nature polycristalline des films, ce qui confirme les résultats de la caractérisation par DRX. Sur la surface du film recuit à 500°C (Fig. IV.2.d et e) nous observons aussi l'apparition de cristallites rectangulaires de tailles différentes moins nombreuses en les comparant aux films recuits à une température plus basse (400°C) et le film apparaît plus adhérent au substrat. Le changement de l'aspect de surface de ces films est attribué à l'augmentation de la température de recuit.

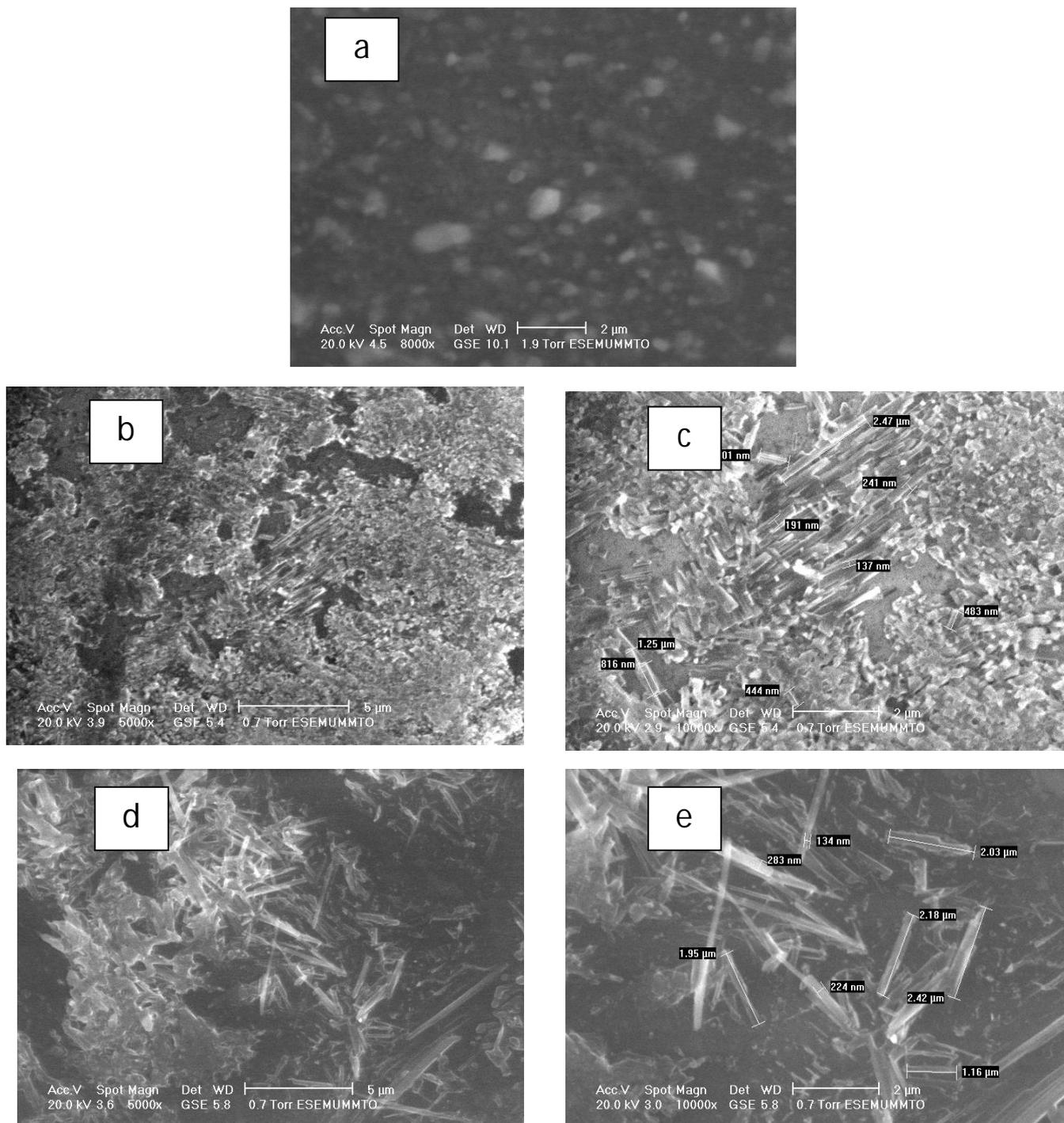


Fig.IV.2. Images MEB des films de MoS₂ élaborés par tournette et recuits à : 200°C (a), 400°C (b et c) et 500°C (d et e)

IV.1.1.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoS₂(série N°1)

IV.1.1.3.1. Caractérisation par EDAX (série N°1)

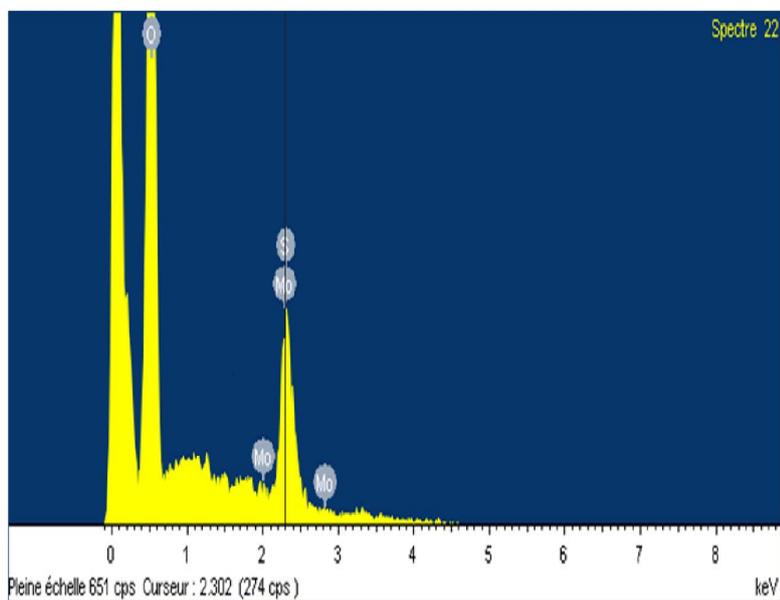


Fig.IV.3. Spectre EDAX des films de MoS₂ recuits à 500°C (c)

L'analyse EDAX des films de MoS₂ élaborés par tournette à des températures de recuit de 500°C (Fig. IV.3) révèle l'existence des éléments chimiques suivants : l'oxygène (O), le molybdène (Mo) et le soufre (S). La présence du soufre et du molybdène dans ces films confirme la formation du MoS₂. L'apparition de l'oxygène dans ces films est certainement due à la température de recuit utilisée (500°C) qui peut provoquer l'évaporation des atomes de soufre et leur remplacement par des atomes d'oxygène. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats obtenus par l'analyse DRX.

IV.1.1.4. Caractérisation optique des films de MoS₂ (série N°1)

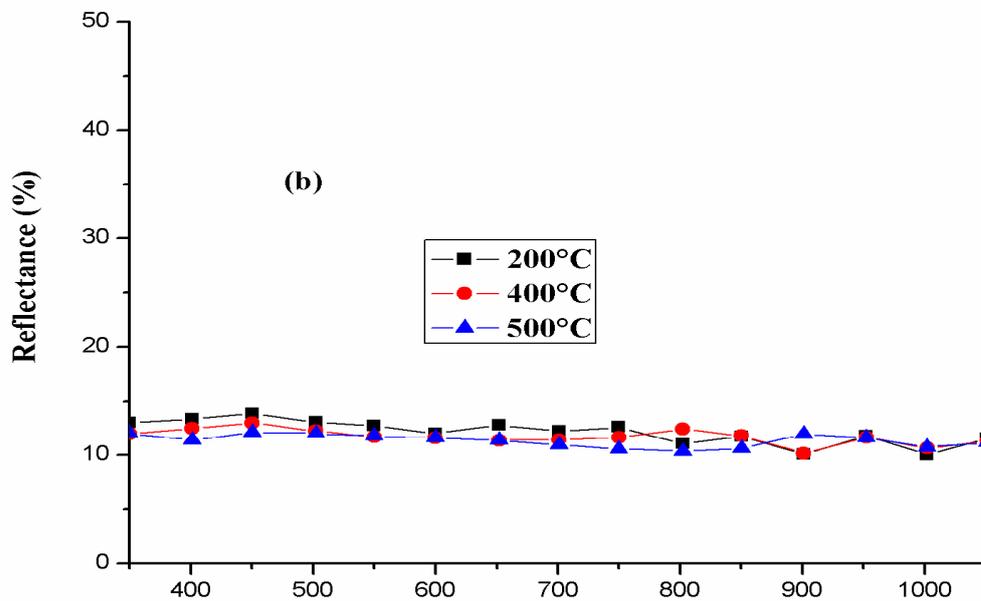
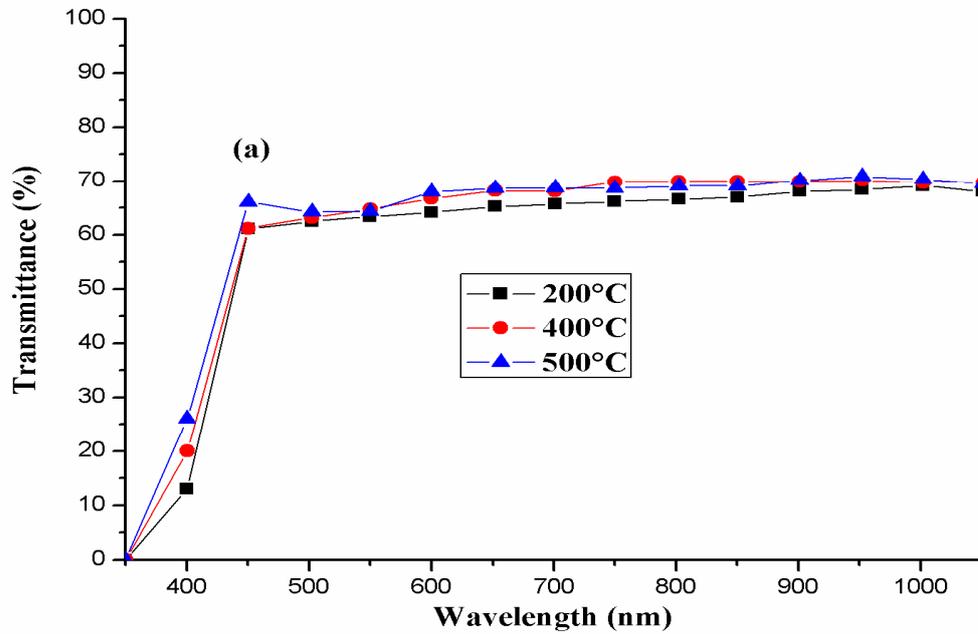


Fig.IV.4. spectres de transmission (a) et de réflexion (b) des films de MoS₂ préparés à la tournette et recuits à différentes températures (200°C, 400°C et 500°C)

La figure IV.8 (a et b) présente respectivement les spectres de transmission et de réflexion des films de MoS₂ préparés par la méthode de la tournette et recuits à différentes températures (200°C, 400°C et 500°C). Nous observons sur cette figure que les spectres de transmission des films recuits à 400°C et 500°C sont pratiquement similaires et leurs valeurs de transmission dans le domaine du visible varient entre 61%-69%. Pour les films recuits à 200°C la valeur de la transmission est plus basse et elle est de l'ordre de 61%-66%. L'augmentation de la transmission de ces films avec l'augmentation des températures de recuit peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité de ces films. Pour les valeurs de la réflexion, nous avons constaté que les films de MoS₂ recuits à 500°C présentent les valeurs de réflexions les plus basses qui sont de l'ordre de 10% à 12% dans le domaine du visible alors que les films recuits à 200°C et 400°C présentent des valeurs de réflexions de l'ordre de (11%-13%).

IV.1.2. Caractéristiques des films de MoO₃ élaborés par tournette (série N°2)

IV.1.2.1. Caractérisation structurale des films de MoO₃ (série n°2)

Les spectres DRX des films de MoO₃ préparés à différentes températures de recuit (200°C, 400°C and 500°C) sont représentés sur la figure VI.5 (a, b et c). On observe sur le spectre DRX du film recuit à 200°C (fig. IV.5.a) qu'aucun pic de diffraction de rayon x n'est enregistré, ce qui signifie que sa nature est amorphe. Pour les spectres DRX des films recuits à 400°C et 500°C, ils présentent des pics de diffraction de rayon x de différentes orientations ce qui signifie que leurs nature est polycristalline. Nous observons aussi que les intensités des pics DRX relatives au film recuit à 500°C sont plus élevées en les comparant avec celles du film recuit à 400°C, ce qui signifie que la cristallinité des films recuit à 500°C est meilleure.

Pour l'identification des phases obtenues, nous avons utilisé le logiciel EVA ayant la base de données JCPDS qui nous a permis de mettre en évidence la présence de la phase du MoO₃ pour les films recuits à 400°C et 500°C, cristallisée sous la forme orthorhombique avec le groupe d'espace Pbnm (62) ayant les paramètres de maille (a= 3,96300, b=13,8600, c=3,660). Les positions des pics (2 θ), leurs intensités et leurs indices hkl sont représentés sur le tableau IV.1.

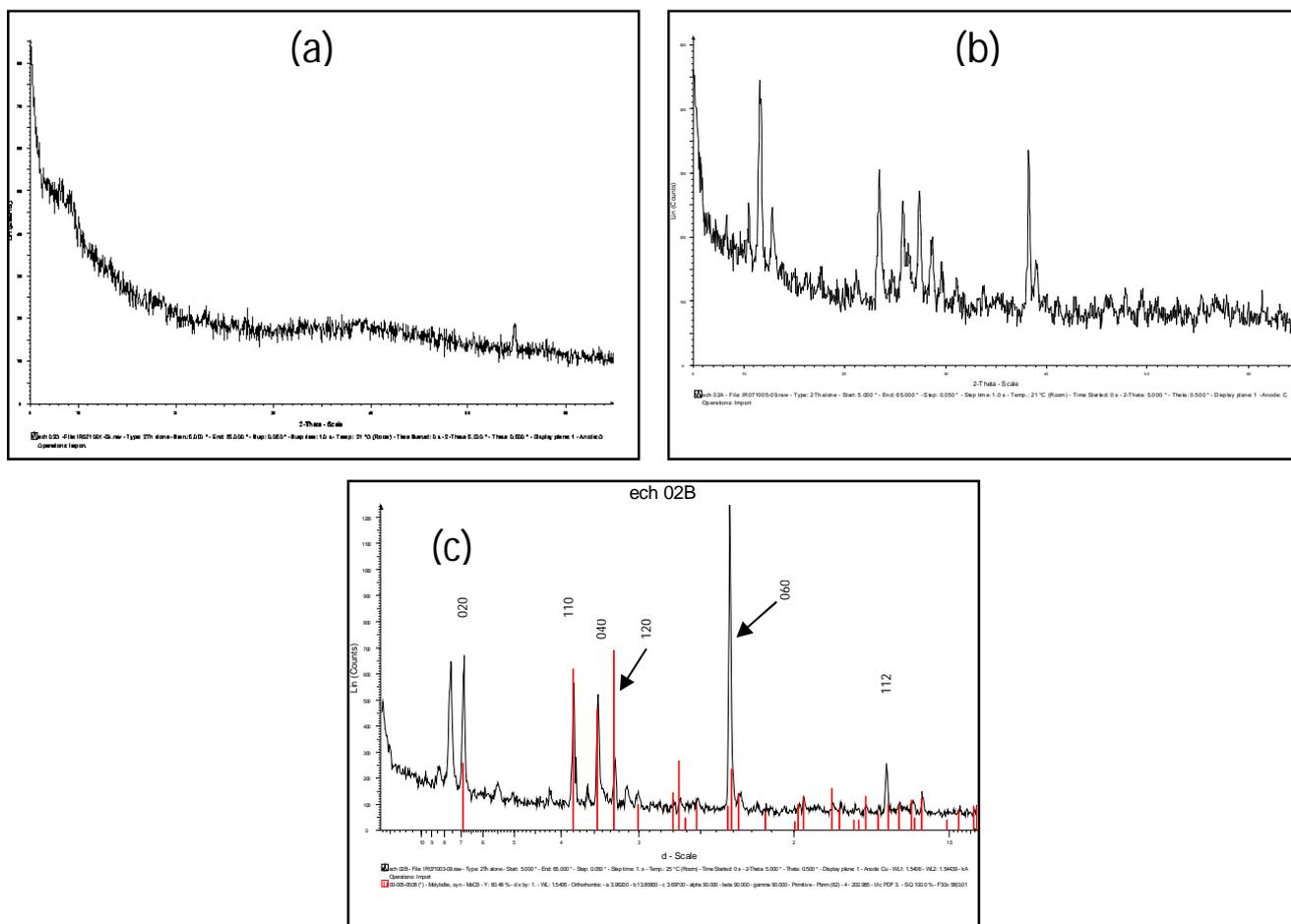


Fig.IV.5. Spectres DRX des films de MoO₃ préparés à la tournette et recuit à : 200°C (a), 400°C (b) et 500°C (c)

Peak position (2θ)	Intensity (I)	hkl
12.780	36	020
23.340	77	110
25.700	38	040
25.880	31	120
38.980	21	060
55.200	10	112
58.840	11	081

Tab. IV.1. Représentation des positions des pics (2θ), des intensités (I) et des indices hkl des films de MoO_3 déposés à 500°C

IV.1.2.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoO_3 (série n°2)

Les films obtenus sont d'une couleur gris transparent est adhérent totalement aux substrats de verres utilisés. Leur épaisseur est estimée à $0.2\mu\text{-}0.4\ \mu\text{m}$. La figure IV.6 (a,b,c,d,e et f) représente les images MEB avec deux agrandissements pour chaque échantillon de MoO_3 préparés par tournette à différentes températures de recuit (200°C , 400°C et 500°C). Sur la Fig.IV.6.a,b représentant la surface d'un film recuit à 200°C avec deux agrandissements différents, nous observons que la surface de ce film est relativement lisse et le substrat est totalement couvert, l'aspect lamellaire caractéristique des couches minces de MoO_3 n'est pas observé ce qui peut être expliqué par la basse température de recuit utilisée pour l'élaboration de ces films. La figure IV.6.c, d représente des images MEB d'un film de MoO_3 recuit à 400°C avec deux agrandissements différents. Nous observons que ce film est composé de cristallites orientées aléatoirement, de formes rectangulaires d'aspect lamellaire avec différentes dimensions. Sur les images MEB des films de MoO_3 recuits à 500°C (fig.IV.6.e,f) nous observons aussi l'apparition de cristallites d'aspect lamellaire orientées aléatoirement avec des dimensions nettement supérieures à celles des cristallites observées sur les films recuits à 400°C .

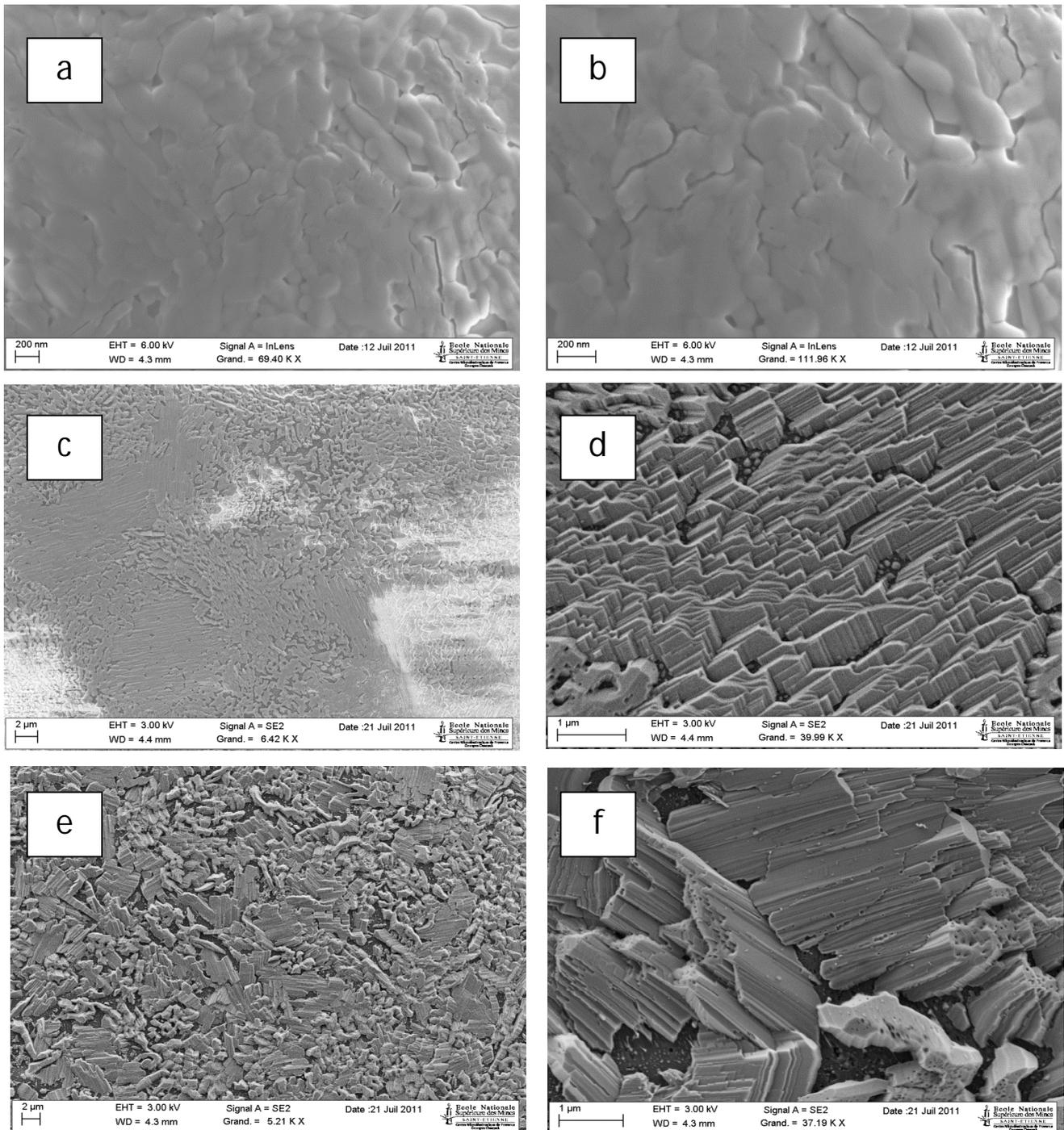


Fig.IV.6. Images MEB de films de MoO₃ préparés par tournette et recuits à : 200°C (a), 400°C (b et c) et 500°C (d et e)

IV.1.2.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoO₃(série n°2)

IV.1.2.3.1. Caractérisation par EDAX (série n°2)

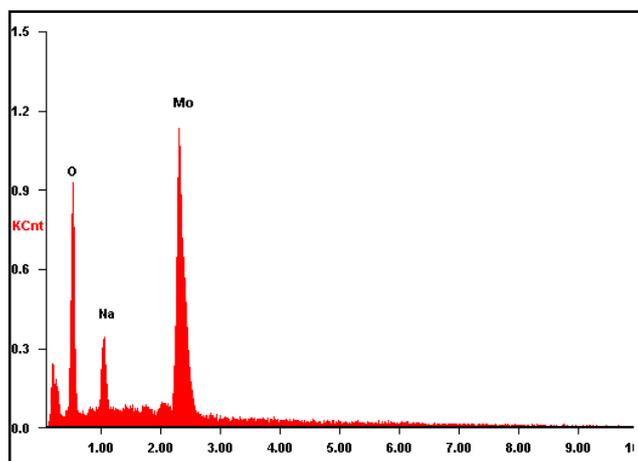


Fig.IV.7. Spectre EDAX d'un film de MoO₃ recuit à 500°C

La figure IV.7 représente le spectre EDAX d'un film de MoO₃ préparé par tournette et recuit à 500°C, les pics présents dans ce spectre sont ceux caractéristiques de l'oxygène (O), du molybdène (Mo) et du sodium (Na), ce qui correspond aux constituants du film de MoO₃ déposé. La présence du sodium dans ce film est certainement due aux substrats utilisés qui sont en verre dont le sodium fait partie de leur constitution.

IV.1.2.4. Caractérisation optique des films de MoO₃

La figure IV.8 (a et b) présente les spectres de transmission et de réflexion des films de MoO₃ préparés par la méthode de la tournette et recuits à différentes températures (200°C, 400°C et 500°C). Nous observons sur la Fig. IV.8.a que les spectres de transmission des films recuits à 400°C et 500°C sont pratiquement similaires et leurs valeurs de transmission dans le domaine du visible varient entre 63%-72%. Pour les films recuits à 200°C la valeur de la transmission est plus basse et elle est de l'ordre de 54%-67%.

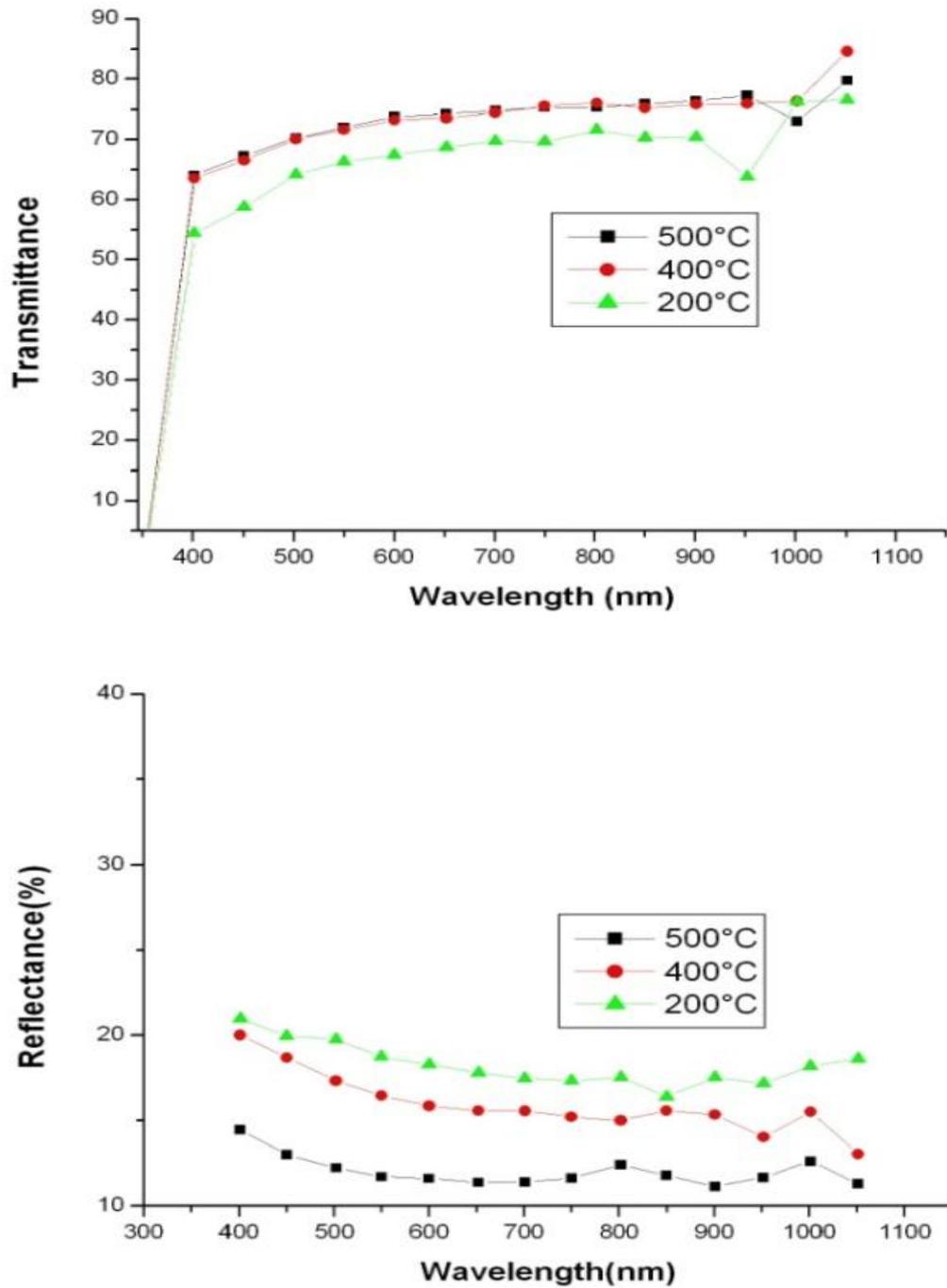


Fig.IV.8. spectres de transmission (a) et de réflexion (b) des films de MoO₃ préparé à la tournette et recuits à différentes températures (200°C, 400°C et 500°C)

S. Subbarayudu et al [131] expliquent que la basse transmission dans les films de MoO₃ déposés à basse température de recuit peut être associée à l'existence de lacunes d'oxygène au sein des films ce qui contribue à chasser les photons incidents et l'augmentation de la température de recuit réduit ces lacunes d'oxygène, améliore la cristallinité des films et ainsi augmente leur transmission. Pour les valeurs de la réflexion de ces films, nous avons constaté que les films de MoO₃ recuits à 500°C présentent les valeurs de réflexions les plus basses qui sont de l'ordre de (11%-14%) dans le domaine du visible alors que les films recuits à 200°C et 400°C présentent respectivement des valeurs de réflexions de l'ordre de (18%-21%) et de (16%-20%). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par S. Subbarayudu et al. [131] et Gesheva, et al. [132].

IV.1.3. Caractéristiques des films de MoO₃ élaborés par retrait-trempage (série N°3)

IV.1.3.1. Caractérisation structurale des films de MoO₃ (série n°3)

La caractérisation par DRX dans cette série d'échantillon est réalisée sur des couches minces de MoO₃ non recuites (séchées à 100°C) et des couches minces recuites à 150°C, 250°C et 350°C ayant respectivement les épaisseurs suivantes : 215 nm, 181 nm, 189 nm et 170 nm. Les spectres de diffraction des rayons X des films non recuits et recuits à 150°C sont représentés respectivement sur les figures Fig.IV.9.a et Fig.IV.9.b sur lesquels nous ne observons pas de pics DRX, ce qui indique que ces films sont de nature amorphe. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la cristallisation de ces films ne peut être initiée en utilisant de basses températures de recuit. Les figures IV.9.c et d présentent respectivement les spectres DRX des films recuits à l'air atmosphérique à des températures de 250°C et de 350°C. Sur ces spectres nous observons l'apparition de plusieurs pics DRX orientés dans plusieurs directions signifiant ainsi que leur nature est polycristalline. Nous constatons qu'avec l'augmentation des températures de recuit des films déposés présentent une meilleure cristallinité. Sur les figures IV.9.c et d nous observons que les pics DRX apparaissent à $2\theta = 12.83, 23.4, 25.84, 27.34, 33.73, 38.97, 52.87$ and 58.87 , ce qui correspond respectivement aux plans (020), (110), (040), (021), (111), (060), (211) and (081) qui sont caractéristique de la phase orthorhombique du trioxyde de molybdène (α -MoO₃) avec les paramètres de maille suivants: $a = 3.963 \text{ \AA}$, $b = 13.856 \text{ \AA}$, $c = 3.696 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS N°00-035-0609).

Ces résultats sont en accord avec les travaux de M. Dhanasankar et al. [106] dans lesquels ils ont obtenu la phase orthorhombique du trioxyde de molybdène (α -MoO₃) en utilisant la méthode du sol-gel en procédant par retrait-trempe suivie par un recuit thermique à une température de 250°C et ils ont déduit que avec l'augmentation de la température de recuit les intensités des pics augmentent ce qui signifie que même la cristallinité de ces films s'améliore. Dans notre présent travail, nous avons constaté que en augmentant la température de recuit de 250°C à 350°C (Fig.VI.9.c et d) les pics DRX s'affinent et leurs intensités augmentent ce qui confirme que l'augmentation des températures de recuit améliore la cristallinité des films de MoO₃. Nous observons aussi que sur les deux spectres DRX des films recuits à 250°C à 350°C les pics les plus intenses sont observés suivant les directions (0k0) avec k =2, 4, 6, prouvant ainsi que la structure des films déposés est lamellaire [135], ce qui est une caractéristique de la phase orthorhombique du trioxyde de molybdène (α -MoO₃).

Le tableau ci-dessous (Tab.IV.2) montre les variations des paramètres microstructuraux (taille des grains (D), le taux de déformation du réseau cristallin (ϵ) et la densité de dislocation(δ))des films de MoO₃ recuits à des températures de 250°C et 350°C.

Temperature de recuit (°C)	FWHM (degré)	Taille des grains (D) (nm)	Stress (ϵ) (line ⁻² m ⁻¹)	Densité de dislocation (δ) (Line/ m ²)
250	0.264	31	1.11×10^{-3}	1.04×10^{15}
350	0.220	37.1	0.93×10^{-3}	0.72×10^{15}

Tab.IV.2. Les paramètres microstructuraux des films de MoO₃ recuits à 250°C et 350°C

Les paramètres microstructuraux cités dans le tableau IV.2 sont calculés en utilisant des formules citées et expliquées en détail dans le chapitre précédent (chapitre III).D'après le tableau IV.2 nous constatons que suivant l'orientation préférentielle (040) la taille des grains augmente de 31 nm à 37.1 nm avec l'augmentation de la température de recuit de 250°C à 350°C. En comparant les valeurs obtenues des taux de déformation du réseau cristallin (ϵ) et de la densité de dislocation(δ) des films de MoO₃ recuits à 250°C et 350°C (Tab.IV.2), nous constatons que ces deux paramètres diminuent avec l'augmentation de la température de recuit ce qui signifie que la qualité de ces films s'améliore avec l'augmentation des températures de recuit. M. Balaji et al. [136] expliquent que la taille des grains des films de MoO₃ préparés par la méthode sol-gel augmente avec l'augmentation de la température des

substrats. Subbarayudu et al. [137] expliquent que l'énergie thermique apportée aux grains par recuit thermique contribue au réarrangement des atomes dans les couches déposées et ainsi augmenter la taille des grains les composant. Et l'augmentation de la taille des grains réduit les surfaces des joints de grains ce qui réduit la densité de dislocation(δ) du réseau cristallin ainsi que le taux de déformation (ϵ).

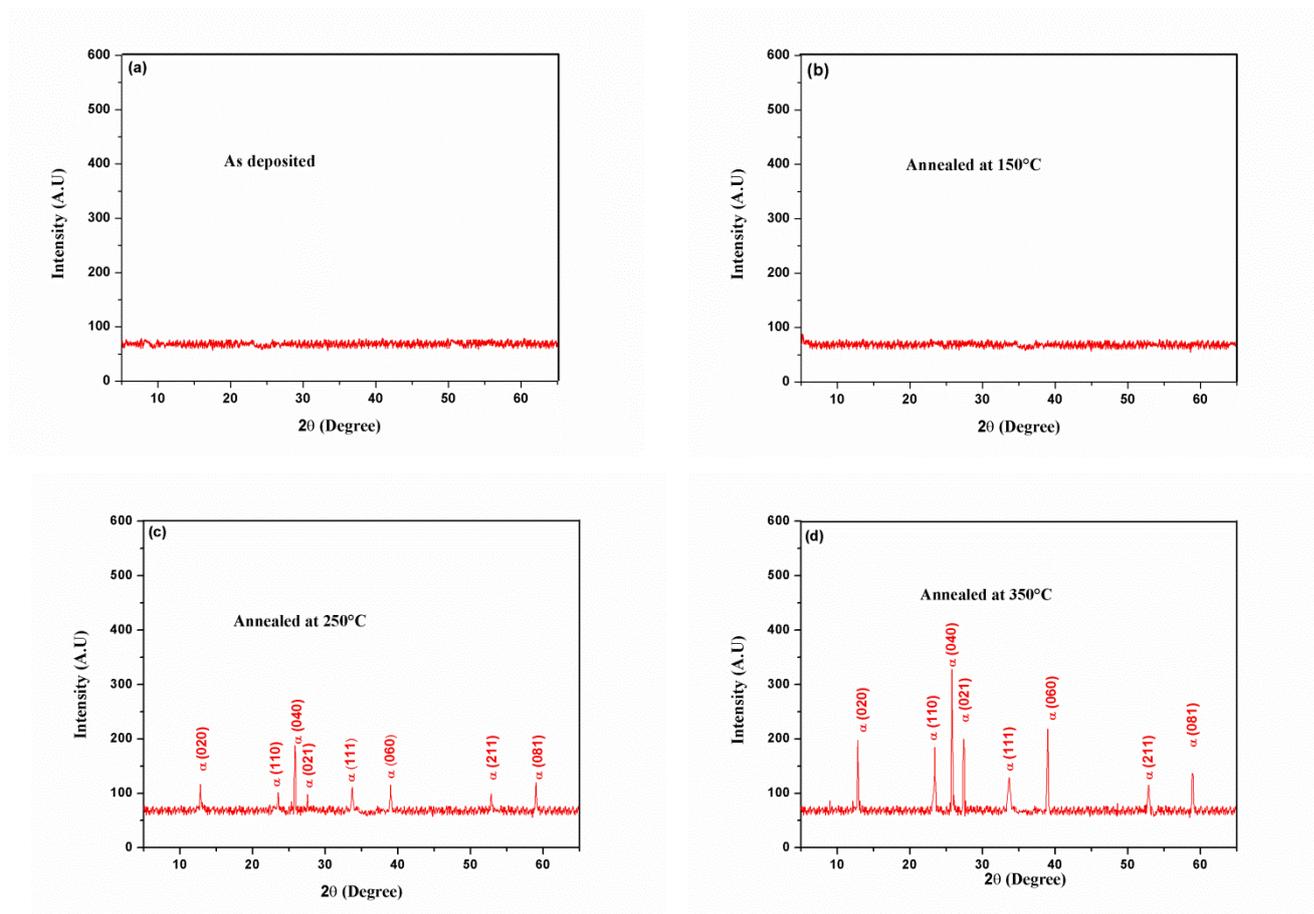


Fig.IV.9. Spectres DRX des films de MoO₃: sans-recuit (a); recuit à 150°C (b), 250°C (c) et 350°C(d)

IV.1.3.2. Caractérisation de la morphologie de surface des films de MoO₃ (série n°3)

La figure IV.10 représente des images MEB des films de MoO₃ préparés sous conditions atmosphériques par la méthode du retrait-trempe et recuits à différentes températures (150°C, 250°C et 350°C). Nous observons sur la figure IV.10.a que le film recuit à 150°C est constitué de cristallites orientées aléatoirement avec différentes formes et tailles. Des lacunes et des fissures sont observées sur la surface de ces films.

L'image MEB d'un des films recuit à 250°C révèle la formation d'une couche mince compacte et bien adhérente au substrat formée de cristallites de forme rectangulaires de largeur allant de 120 nm à 140 nm et de longueurs allant de 600 nm à 800 nm. Sur les images MEB du film recuit à 350°C (Fig.IV.10.c) nous avons aussi observé la formation de cristallites rectangulaires de largeur allant de 200 nm à 400 nm et de longueurs allant de 1500 nm à 2000 nm. Aucune fissuration ni lacune n'est observée sur les images MEB des films recuits à 250°C et 350°C. En observant les figures IV.10.b et c nous avons constaté que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation des températures de recuit, ceci confirme les résultats obtenus par caractérisation DRX où l'intensité des pics DRX suivant les plans (0 k 0) augmente avec l'augmentation des températures de recuit. M. Balaji et al. [138] expliquent que les changements morphologiques des couches minces de MoO₃ avec l'augmentation des températures de recuit peuvent être attribués à l'agrégation ou la fusion de petites particules sous l'effet de la température de recuit pour former de plus grandes. La figure IV.10.d représente l'image MEB d'une cristallite d'une couche mince de MoO₃ recuite à 350°C, nous constatons qu'elle est constituée d'un empilement de plusieurs couches d'une épaisseur d'environ 30 nm à 40 nm ce qui est une caractéristique du MoO₃, ceci rend la formation du MoO₃ évidente. Des résultats similaires ont été reportés par B. Kannan et al. [139] et R. Pandeewari et al. [140].

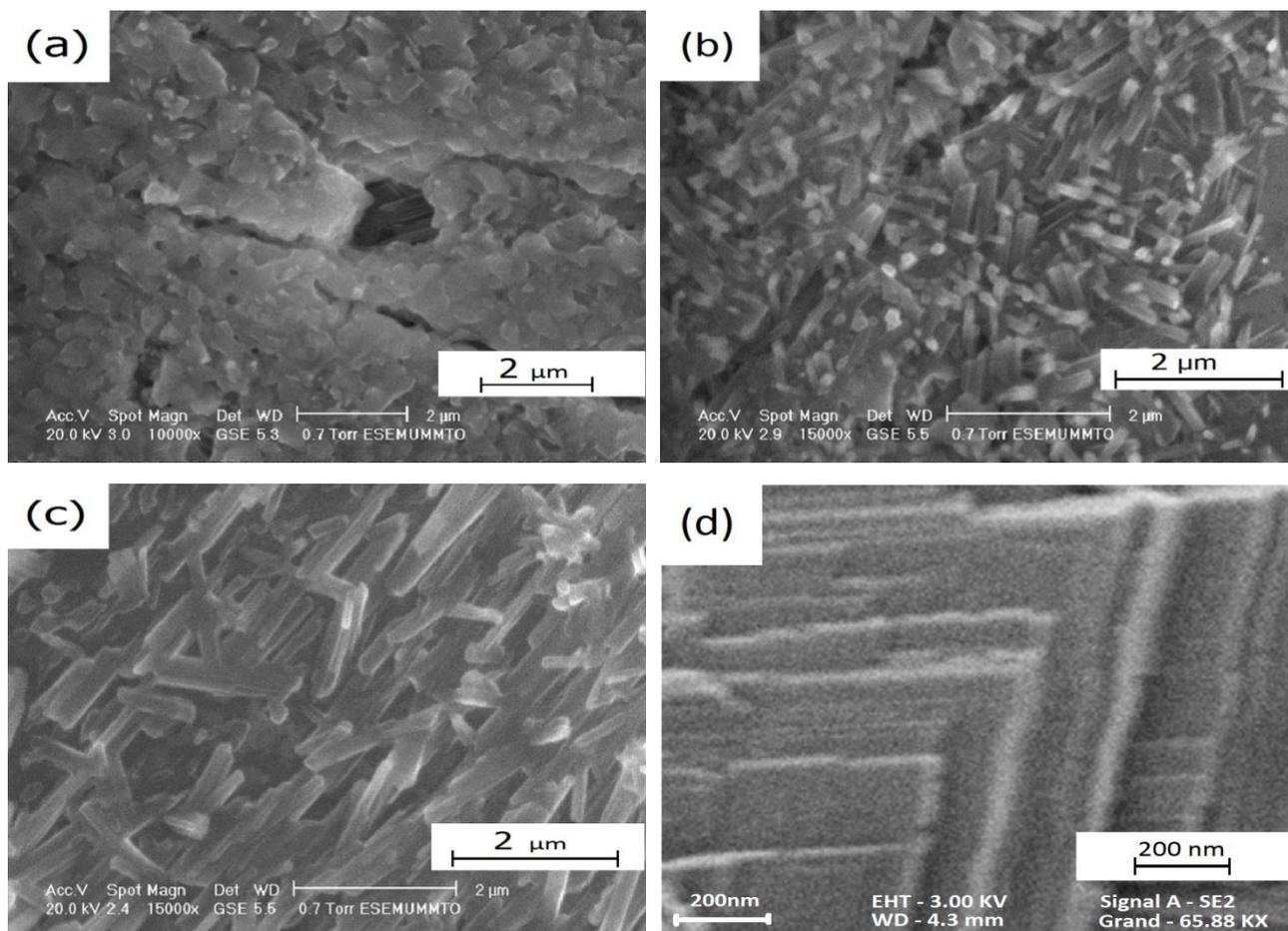


Fig.IV.10. Images MEB des films de MoO₃ élaborés par retrait- trempage et recuits à : 150°C (a), 250°C (b) et 350°C (c) ; cristallite d'une couche mince de MoO₃ recuite à 350°C (d).

IV.1.3.3. Caractérisation physico-chimique des films de MoO₃ (série n°3)

IV.1.3.3.1. Caractérisation par EDAX

La caractérisation par la dispersion des rayons x ou « energy dispersive x-ray analysis (EDAX) » à différentes positions sur les films déposés révèle l'existence du molybdène (Mo) et de l'oxygène (O). La figure IV.11 montre le spectre EDAX pour l'une de ces positions sur une couche mince de MoO₃ préparée à une température de recuit de 350°C. Ce spectre contient les pics caractéristiques du molybdène et de l'oxygène. Les spectres EDAX des films de MoO₃ sans recuit et ceux recuits à 150°C et 250°C sont pratiquement similaires à ceux des films recuits à 350°C et présentent tous les pics caractéristiques du molybdène et de l'oxygène.

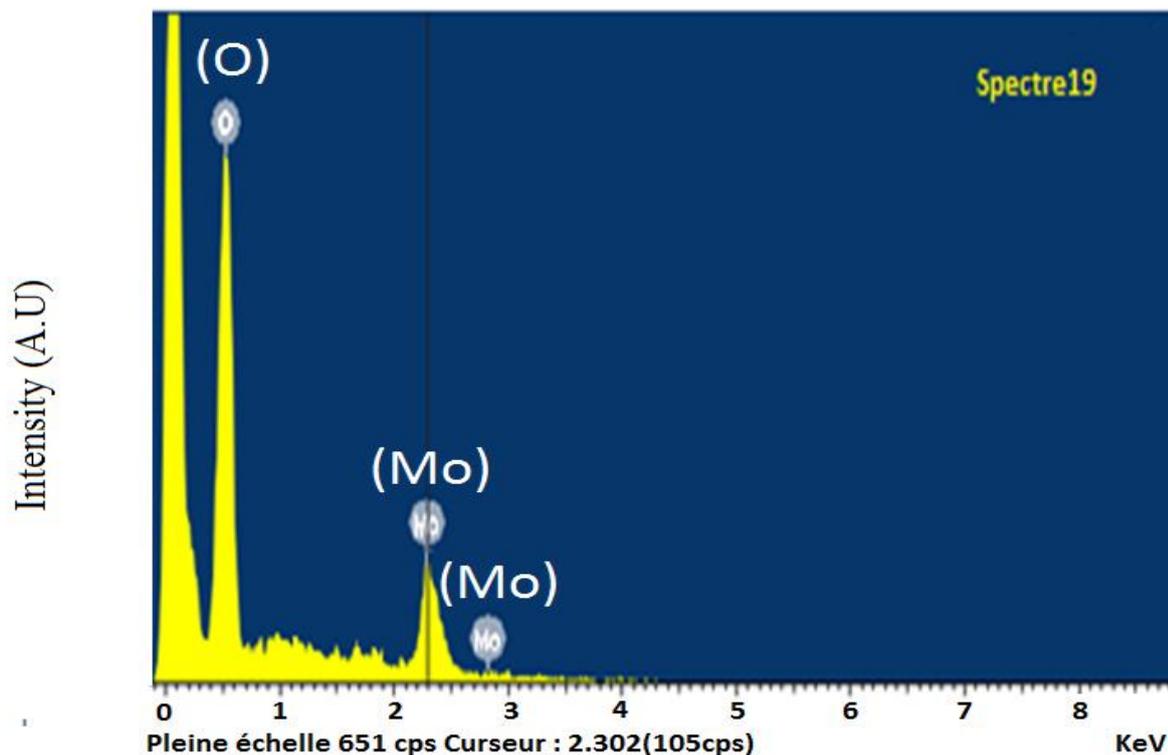


Fig.IV.11. Spectre EDAX d'un film de MoO₃ recuit à 350°C

IV.1.3.3.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La figure IV.12 (a, b, c et d) représente le spectre infrarouge à transformée de fourier des films de MoO₃ préparés sur des substrats de verre à différentes températures de recuit (150°C, 250°C et 350°C). D'après M. Dhanasankar et al. [141] les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons chimiques constituant les métaux de transition apparaissent dans la région située entre 400 cm⁻¹–2000 cm⁻¹ ce qui est le cas des couches minces de MoO₃ déposées dans ce présent travail. Sur le spectre FTIR des films de MoO₃ de la figure IV.12 nous observons l'apparition des bandes de vibrations à des longueurs d'ondes de 430 cm⁻¹, 470 cm⁻¹ (Fig. IV.12.a, b), 473 cm⁻¹ et 507 cm⁻¹ (Fig. IV.12.c, d) ce qui correspond aux vibrations de valences de l'atome d'oxygène dans la molécule O-Mo-O. S.A. Halawy et al.

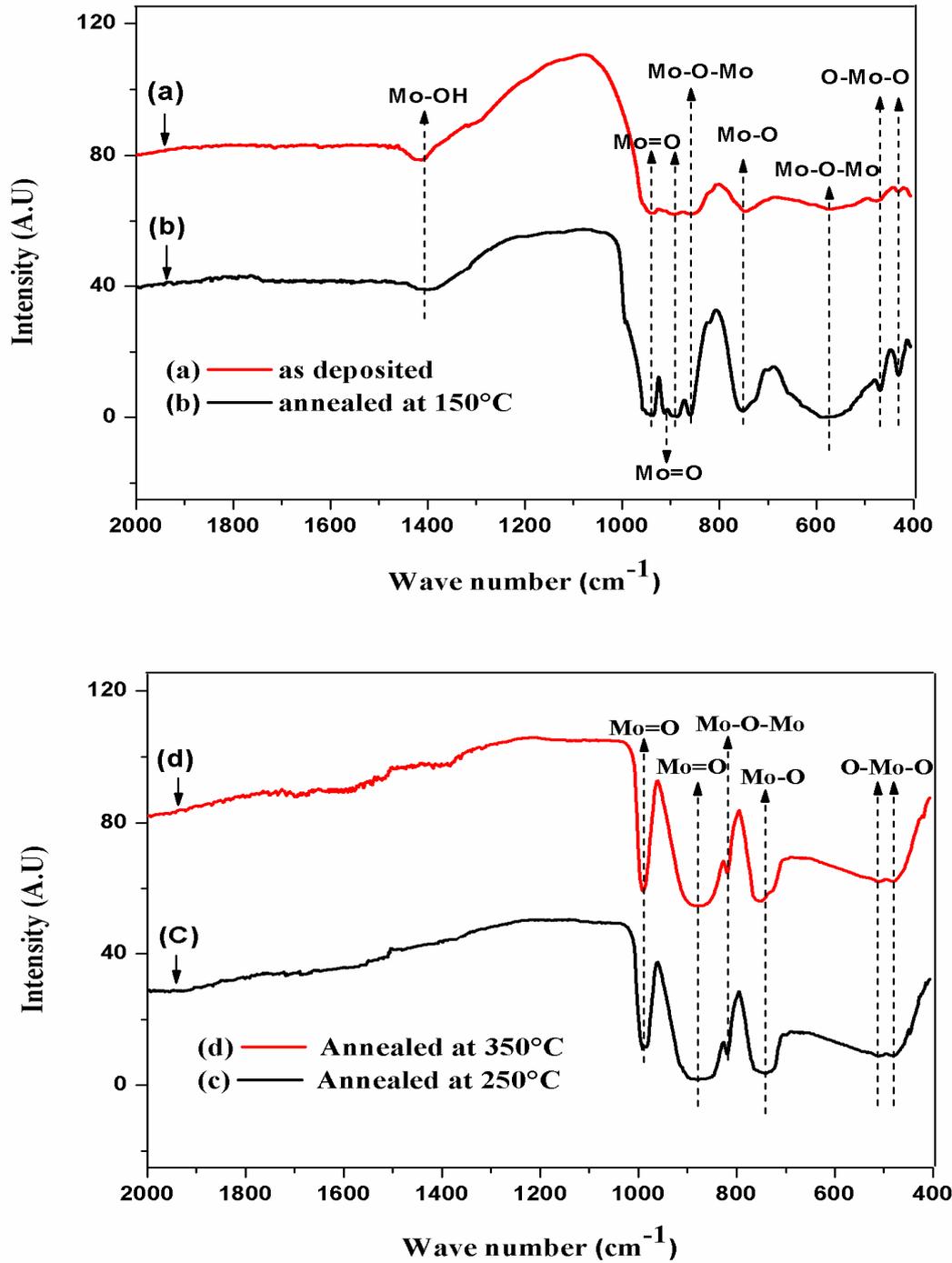


Fig. IV.12. Les spectres FTIR des films de α -MoO₃ préparés par retrait-trempage : sans recuit (a) , recuit à 150°C (b), recuit à 250°C (c) et recuit à 350°C (d)

[142] expliquent que les bandes de vibrations caractéristiques de l'oxygène dans l'atome O-Mo-O sont notées entre 500 cm^{-1} et 371 cm^{-1} du spectre infrarouge. A la longueur d'onde de 750 cm^{-1} nous observons sur tous les films préparés dans ce travail (fig. IV.12) un large pic d'absorption associé à la vibration de valence de la molécule Mo-O [143]. Les trois pics

d'absorption apparus à 581 cm^{-1} , 850 cm^{-1} (Fig.IV.12.a,b) et à 812 cm^{-1} (Fig.IV.12.c,d) correspondent aux bandes de vibration de l'oxygène dans l'atome(Mo-O-Mo) [117-119]. Pour les quatre pics observés à 941 cm^{-1} , 891 cm^{-1} (Fig.IV.12.a, b); 879 cm^{-1} et 990 cm^{-1} (Fig.IV.12.c, d), ils correspondent à la vibration de valence du Mo=O, qui est une caractéristique de la structure lamellaire de la phase orthorhombique du MoO₃ [144].

A 1400 cm^{-1} on remarque l'apparition d'un large pic d'absorption (Fig.IV.12. a, b) que nous avons associé à la bande de vibration du Mo-OH [147, 148], la présence de ce pic indique la formation de films humides et l'intensité de ce pic diminue dans le spectre du film recuit à 150°C (Fig. IV.12.b) et disparaît dans le spectre des films recuit à 250°C et 350°C (Fig4.IV.12. c, d).Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation des températures de recuit appliquées à ces films. Il est observé que l'intensité des pics du spectre FTIR augmente avec l'augmentation des températures de recuit, ce qui peut être du à l'amélioration de la cristallinité des films avec l'augmentation des températures de recuit.

IV.1.3.4. Caractérisation optique des films de MoO₃ (série n°3)

La figure VI.13 montre les spectres transmission et de réflexion des films de MoO₃ sans recuit et recuits à différentes températures, enregistrés entre les longueurs d'ondes de 350-1100 nm. Sur la Fig.IV.13.a nous observons que le film de MoO₃ sans recuit présente un taux de transmission de 69% dans le spectre du visible. La valeur de la transmission des films recuit à 150°C et 250°C dans le domaine du visible sont presque les mêmes et leurs taux est entre 74% -77%. Pour les films recuits à 350°C il présente un taux de transmission de 82% à la longueur d'onde de 600 nm située dans le domaine du visible. Les spectres de réflexion des films de MoO₃ sont représentés sur la figure IV.13.b. Nous observons que les taux de réflexion des films de MoO₃ : sans recuit et recuits à 150°C , 250°C et 350°C sont respectivement de 15.3 %, 14.5 %, 13.2% et 10.5 %. Nous avons constaté que l'augmentation des températures de recuit de ces films diminue leurs taux de réflexions, ce que nous avons expliqué par l'amélioration de la cristallinité des films élaborés. S. Subbarayudu et al. [137] expliquent que la faible transmission de films de MoO₃ préparés par pulvérisation cathodique à des températures de recuit basses est due à la présence de lacune d'atomes d'oxygène et l'augmentation des températures de recuit réduit le nombre de lacunes d'oxygène ainsi améliore le taux de transmission et réduit le taux de réflexion de ces films.

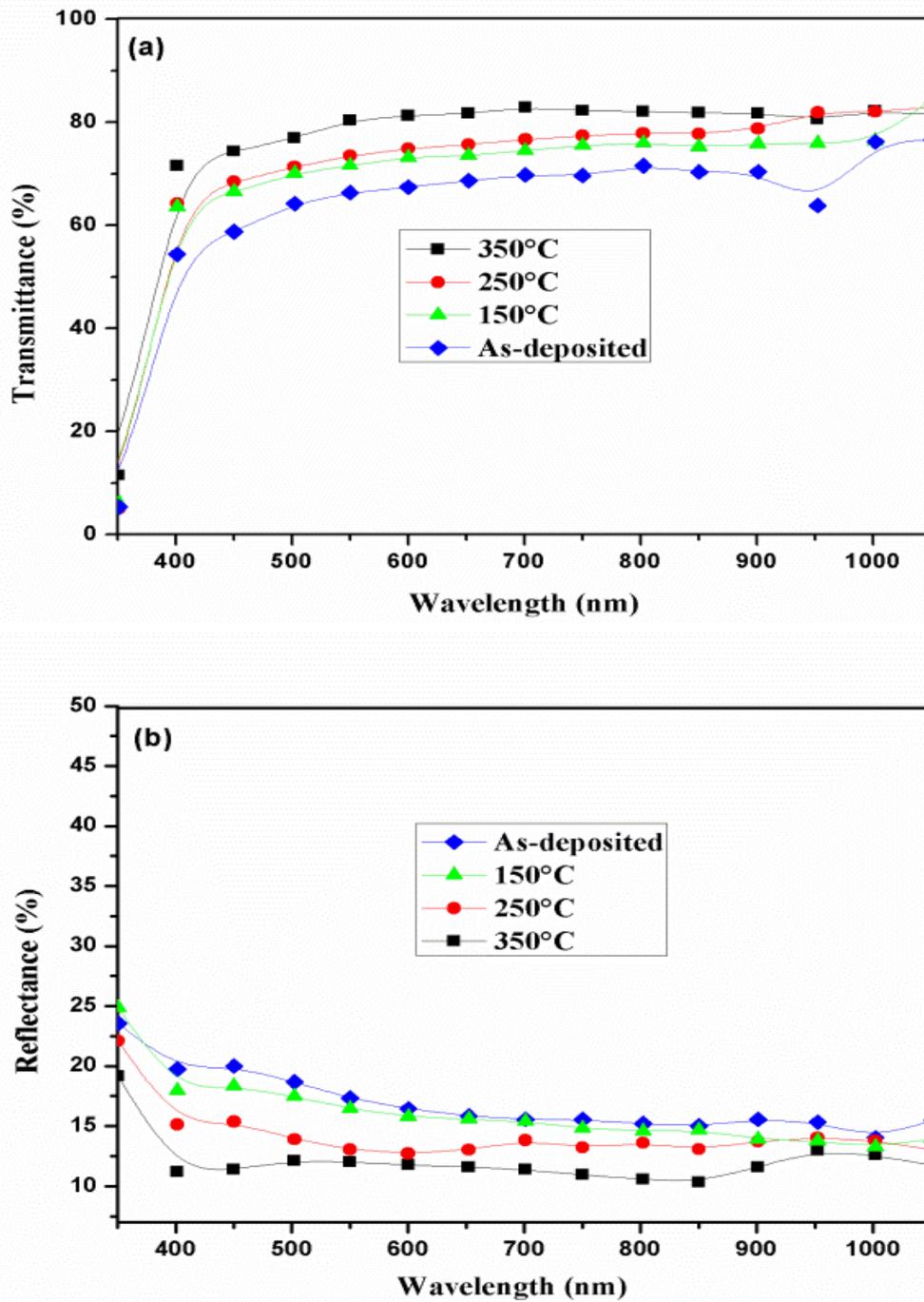


Fig. IV.13. Spectres de transmission (a) et de réflexion (b) des films de MoO₃ préparé par retrait-trempe et recuits à différentes températures (200°C, 400°C et 500°C)

La figure IV.14 montre la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ utilisée pour la détermination des gaps optiques des films de MoO_3 en utilisant la relation de Tauc comme il est expliqué en détail dans le chapitre précédent (chapitre III). Les valeurs des gaps optiques (Fig. IV.14) des films de MoO_3 déposés sans recuit et recuits à 150 °C, 250 °C et 350 °C sont respectivement de 3.28 eV, 3.33 eV, 3.35 eV et 3.40 eV.

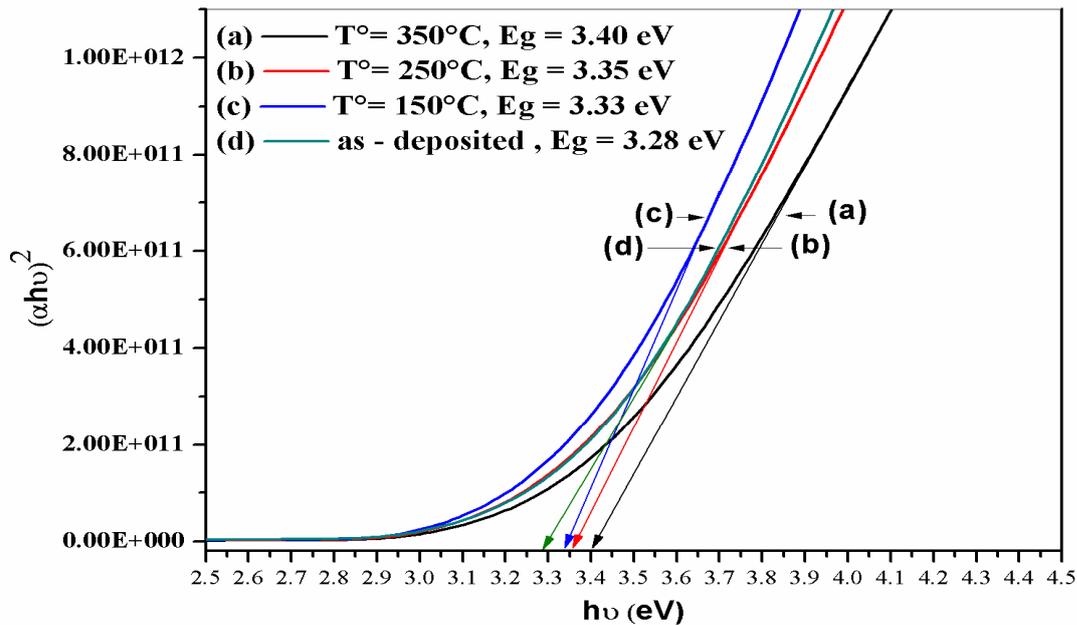


Fig.IV.14. la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des films de MoO_3 :sans recuit (a) , recuit à 150°C (b), recuit à 250°C (c) et recuit à 350°C (d)

Les valeurs des gaps optiques de ces films en fonction des températures de recuit sont représentées sur le tableau ci-dessous (Tab.IV.3). Nous remarquons que ces valeurs varient entre 3.28 eV and 3.40 eV ce qui est en parfait accord avec de précédents travaux [139, 149,150].

Annealing temperature (°C)	Energy band gap (eV)
As-deposited	3.28
150	3.33
250	3.35
350	3.40

Tab.IV.3. Les valeurs des gaps optiques des films de MoO₃ en fonction des températures de recuit

Le gap optique des couches minces de MoO₃ augmente avec la température de recuit (Tab.IV.3) ce qui peut être attribué à la réduction des lacunes d'oxygène dans les couches minces déposées avec l'augmentation des températures de recuit. Dans les travaux de Bouzidi et al. [124] le gap optique de couches minces de MoO₃ préparées par spray pyrolyse augmente de 3.3 eV à 3.34 eV avec l'augmentation de la température de leurs substrats de 200°C à 250°C et à partir de 250°C le gap diminue à 3.14 eV pour une température de substrat de 300°C. A partir de ces résultats ils concluent que l'augmentation du gap est attribuée à la diminution des lacunes d'oxygène dans ces couches et la diminution du gap est due à la formation de lacunes d'oxygène. Dans le même contexte Xi Fan et al. [152] observe dans leurs travaux que le gap optique de couches minces de MoO₃ augmente de 3.67 eV à 3.82 eV avec l'augmentation de la température du substrat de 100 °C à 400°C. S. Subbarayudu et al. [149] ont rapporté que le gap optique de couches minces de MoO₃ augmente de 3.08 à 3.15 eV avec l'augmentation de la température de recuit de 300°C à 400°C.

Conclusion générale

Notre étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de bisulfure de molybdène (MoS_2) et de trioxyde de molybdène (MoO_3) par la méthode du sol-gel en procédant par deux procédés à savoir : la tournette et le retrait-trempage. L'objectif principal de ce travail est d'arriver à réaliser des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 non couteuses, de qualité comparable à celles élaborées par des techniques plus sophistiquées et avec des propriétés favorables pour les applications photovoltaïques. Pour ce faire, il est primordial de choisir la méthode d'élaboration et les conditions expérimentales les plus appropriées. Afin de pouvoir atteindre notre objectif, notre choix s'est porté sur la méthode du sol-gel, un choix justifié par les nombreux avantages que présente cette technique, parmi lesquels nous citerons : sa simplicité de mise en œuvre, peu couteuse, non énergivore et offrant la possibilité d'utiliser une variété de précurseurs pas chers et non toxiques.

La partie expérimentale de notre travail a consisté en la réalisation de trois séries de dépôts de couches minces en utilisant différents précurseurs et solvants sous différentes conditions expérimentales. Dans un souci d'optimisation des coûts, tous les dépôts obtenus sont traités par recuits thermiques à des températures relativement basses sous conditions atmosphériques.

La première série de dépôts concerne les couches minces de bisulfure de molybdène (MoS_2) élaborées par la méthode du sol-gel à la tournette en utilisant comme précurseurs le thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) avec l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$), les deux dilués dans du méthanol (CH_3OH).

Pour la deuxième série de dépôts, il s'agit des couches minces de trioxyde de molybdène (MoO_3) que nous avons élaborées par la méthode du sol-gel à la tournette. L'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$) est utilisé comme seul précurseur dilué dans de l'eau désionisée. Les dépôts que nous avons obtenus pour ces deux séries sont recuits à des températures de 200°C , 400°C et 500°C .

La troisième série de dépôts correspond aux couches minces de trioxyde de molybdène (MoO_3) préparées par sol-gel avec la méthode de retrait-trempage. Le précurseur utilisé est l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$) dilué dans de l'eau

Conclusion générale

désionisée. Les températures des recuits thermiques appliquées à ces dépôts sont plus basses (150°C, 250°C et 350°C).

Les résultats de caractérisation par DRX des films correspondants à la première série de dépôt nous ont permis de constater que ces films sont amorphes aux basses températures de recuit (200°C) et deviennent multicristallins en augmentant les températures de recuit (400°C et 500°C) avec la mise en évidence de la phase du bisulfure de molybdène cristallisé sous la forme hexagonale (polytype 2H- MoS₂). La caractérisation morphologique de ces dépôts a montré qu'avec l'augmentation des températures de recuit, la taille des cristallites les constituant augmente. Nous avons pu confirmer la présence des éléments chimiques constituant ces dépôts de MoS₂ par EDAX. Les résultats des caractérisations optiques montrent que les valeurs de la transmission optique dans le domaine du visible varient entre 61% et 66% pour les films recuit à 200°C et entre 63% et 69% pour les films recuit à 400°C et 500°C. Pour les valeurs de la réflexion dans le domaine du visible, elles sont de 11% à 13% pour les films recuits à 200°C et de 10% à 12% pour les films recuits à 200°C et 400°C. Il y'a donc une partie du rayonnement qui est absorbée.

Pour les couches minces de la deuxième série, les caractérisations par DRX ont montré qu'elles sont de nature amorphe à des températures de recuits de 200°C et deviennent multicristallines avec l'augmentation des températures de recuit à 400°C et 500°C, la phase du trioxyde de molybdène sous la forme orthorhombique (α -MoO₃) est mise en évidence. Les intensités des pics correspondants augmentent avec les températures de recuit de 400°C à 500°C. Les images MEB correspondantes à ces couches montrent que celles préparées à 200°C présentent un aspect lisse et uniforme, quant à celles préparées à 400°C et 500°C, elles sont constituées de cristallites orientées aléatoirement, de formes rectangulaires d'aspect lamellaire avec différentes dimensions. Ces dernières augmentent avec l'augmentation des températures de recuit. La caractérisation par EDAX a confirmé la présence des constituants chimiques de la molécule du MoO₃. Les valeurs de la transmission optique observées sont de l'ordre de 54%-67% pour les films recuits à 200°C et de l'ordre de 63%-72% pour les films recuits à 400°C et 500°C. Pour les valeurs de la réflexion dans le domaine du visible, elles sont respectivement de l'ordre de : 18%-21%, 16%-20% et 11%-14% pour les films de MoO₃ recuits à 200°C, 400°C et 500°C. On peut constater une analogie dans les propriétés optiques entre les deux matériaux MoS₂ et MoO₃.

La caractérisation DRX pour les couches minces de la troisième série montre que les films obtenus sans recuit et avec recuit à 150°C sont amorphes alors que les films obtenus à des

Conclusion générale

températures de recuit de 250°C et 350°C sont de nature polycristalline présentant les pics caractéristiques de la phase orthorhombique du trioxyde de molybdène (α -MoO₃), ces pics DRX s'affinent, leurs intensités augmentent et la taille des grains suivant l'orientation (040) augmente de 31 nm à 37.1 nm avec l'augmentation des températures de recuit de 250°C à 350°C. Les taux de déformation du réseau cristallin (ϵ) et de la densité de dislocation (δ) des films de MoO₃ diminuent de ($\epsilon = 1.11 \times 10^{-3} \text{ line}^{-2} \text{ m}^{-1}$, $\delta = 1.04 \times 10^{15} \text{ Line/ m}^2$) à ($\epsilon = 0.93 \times 10^{-3} \text{ line}^{-2} \text{ m}^{-1}$, $\delta = 0.72 \times 10^{15} \text{ Line/ m}^2$) avec l'augmentation de la température de recuit 250°C à 350°C. La caractérisation par MEB de ces films montre qu'avec l'augmentation des températures de recuit l'aspect lamellaire caractéristique du MoO₃ apparait. La taille des cristallites observées augmente avec la température de recuit. Les résultats par caractérisation EDAX confirment la présence des constituants de la molécule du MoO₃.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirme la formation des couches minces de MoO₃ et les pics caractéristiques de la structure lamellaire de la phase orthorhombique du MoO₃ correspondant à la vibration de valence du Mo=O sont observés. Pour les valeurs de la transmission optique obtenues, elles sont respectivement de : de 69% pour les films sans recuit, de 74% -77% pour les films recuits à 150°C et 250°C et de 82% pour les films recuits à 350°C. Pour les taux de réflexion de ces films : sans recuit et recuits à 150°C, 250°C et 350°C, ils sont respectivement de 15.3 %, 14.5 %, 13.2% et 10.5%.

Les valeurs des gaps optiques de ces films déposés sans recuit et recuits à 150 °C, 250 °C et 350 °C sont respectivement de 3.28 eV, 3.33 eV, 3.35 eV et 3.40 eV.

D'après les résultats de caractérisation que nous avons effectués dans ce présent travail, nous pouvons conclure que la méthode du sol-gel en procédant par tournette ou retrait-trempage permet de réaliser des couches minces de MoS₂ et de MoO₃ avec des propriétés structurales, morphologiques et optiques favorables pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques. L'influence des températures de recuits sur les couches minces déposées est évidente, car avec l'augmentation des températures de recuit la cristallinité des couches obtenues s'améliore, la transmission optique augmente contrairement à la réflexion qui diminue. Les couches minces de MoO₃ obtenues par retrait- trempage à une température de recuit de 350°C sont de meilleure qualité et présentent des taux de transparence dans le domaine du visible atteignant le 82%.

Conclusion générale

L'ensemble des résultats acquis au cours de cette étude sont très encourageants et ont montré les potentialités de la méthode du sol-gel pour la réalisation des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 de très bonne qualité en utilisant des précurseurs non couteux et des températures de recuit relativement basses.

En termes de perspectives, il s'agira au vu des propriétés optiques de ces matériaux (faible réflexion en surface) de les employer principalement comme couches-tampons dans les dispositifs photovoltaïques mais surtout, au vu de leur aspect structural, à savoir lamellaire de les utiliser dans un cadre d'intercalation pour réaliser des multistructures électroniques aussi bien pour des application photovoltaïques que dans des batteries spécifiques voire même dans des structures hybrides.

Bibliographie

- [1] Sylvain Vedraïne, Intégration de nanostructures plasmatiques aux sein de dispositifs photovoltaïques organiques : Etude numérique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Aix-Marseille Université, (2012).
- [2] EIA , International Energy Outlook (2013).
- [3] Nitsch, F, Technologische und energiewirts chaftliche Perspektiven erneuerbarer Energien. German Aerospace Center. (2007).
- [4] F. Pharabot, Atlas mondial de l'énergie, Editech, (1989).
- [5] Ministère de l'énergie algérien, potentiel des énergies renouvelables, <http://www.mem-algeria.org>.
- [6] Armel Bertrand Oumbe Ndeffotsing, Exploitation des nouvelles capacités d'observation de la terre pour evaluer le rayonnement solaire incident au sol, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de paris, (2009).
- [7] J.M. Marshall and D. Dimova-Malinovska, Photovoltaic and Photo-active Materials Properties, Technology and Applications, 80,117. London, (2002). ISBN 1-4020-0823-6.
- [8] Bais.A, Kazantzidis.A, Kazadzis.S, Balis.D, Zerefos.C, Meleti.C,39,6, 1093-1102,(2005).
- [9] A.F. Bais, A. Kazantzidis, S. Kazadzis, D.S. Balis, C.S. Zerefos, C. Meleti, Atmospheric Environment, 39 :1093-1102 (2005).
- [10] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, Wiley.N.Y (1981).
- [11] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes, 51, 1-42 (2005).
- [12] R.H. Bube, Photovoltaic Materials, Imperial College Press, (1998).
- [13] Cao, Y. Shen, Journal of Crystal Growth 94, 221-226 (2011).
- [14] Greenpeace, EPIA Solar generation VI (2010).
- [15] Solar photovoltaics competing in the energy sector-on the road to competitiveness, European Photovoltaic Industry Association, (2011).
- [16] NREL, "2010 Solar Technologies Market Report". Golden, Colorado (2011).
- [17] <http://www.Futura-Sciences.com>
- [18] http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/licence/lecture_2/lec2.html
- [19] Park, Juhong, Nitin Choudhary, Jesse Smith, Gilsik Lee, Applied Physics Letters 106 (1) (2015).
- [20] C. Ballif, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MoS₂ en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat es Science, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1998).
- [21] Alpa Dashora, Ushma Ahuja, K. Venugopalan, computational materials Science 69, 216-221(2013).
- [22] R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. 163, 743 (1967).
- [23] S.H. El-Mahalawy, B. L. Evans, Phys. Stat. Sol (b).79, 713 (1977).
- [24] R.M.M Fonville, Geertsma W, Haas.C , Phys. Stat. Sol (b).85, 621 (1978).
- [25] Ding S, Zhang D, Chen JS, Lou XW, Nanoscale, 4: 95-8 (2012).
- [26] T.Stephenson, Z.Li, B.Olsen, D.Mitlin, Energy Environ. Sci, 7, 209-231(2014).
- [27] M.S. Belkaid, Etude des propriétés de surface de semiconducteurs lamellaires par Microscopie à Effet Tunnel, Thèses de Doctorat d'Etat , Laboratoire de Physique des Solides , Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou,(1996).
- [28] J.Kang, W.Liu, K.Banerjee, Appl. Phys. Lett. 104, 093106 (2014).
- [29] S. Das, H-Y. Chen, A V.Penumatcha, J. Appenzeller, Nano letters, 13(1), 100-105 (2013).

Bibliographie

- [30] M. Hugo Casademont, Semi-conducteurs 2D pour l'électronique flexible : évaluation du potentiel du MoS₂ monocouche en tant que matériau de canal, these de doctorat, (2016).
- [31] R D.Nikam, P A. Sonawane, R.Sankar, Y-T.Chen, Nano Energy, 32, 454-462 (2017).
- [32] Wi S, Kim H, Chen M, Nam H, Guo LJ, Meyhofer E, ACS Nano, 8:5270 -81(2014).
- [33] L.Hao, Y.Liu, W. Gao, Z. Han, Q. Xue, Journal of Applied Physics 117, 114502 (2015).
- [34] P.Huang, Z.Wang, Y. Liu, K. Zhang, L. Yuan, Y.Zhou, B.Song, Y. Li, ACS Applied Materials & Interfaces,(2017).
- [35] Handbook of Mineralogy 2001-2005, Mineral Data Publishing, version 1
- [36] <http://www.johnbettsfineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=20417>.
- [37] C. Hägg, A. Magnéli, Arkiv. Kemi, mineral. Geol., A19, 2 (1994).
- [38] L. Kihlberg, Arkiv Kemi, 21, 357 (1963).
- [39] G. Anderson, A. Magneli, Acta Chem. Scand. 4, 793 (1950).
- [40] G. A. Nazri, C. Julien, Solid State Ionics. 53-56, 376 (1992).
- [41] E. M. McCarron III, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 4, 336 (1986).
- [42] M. Figlarz, Prog. Solid State Chem. 19, 1 (1989).
- [43] T. P. Feist, P.K Davies, Chem. Mater. 3, 1011 (1991).
- [44] R. Cardenas, J. Torres, J.E Alfonso, Thin Solid Films, 478, 146-151 (2005).
- [45] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Appl. Surf. Sci. 257(6), 2074 (2011).
- [46] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [47] F. Xi, F. Guojia, Q.Pingli, S. Nanhai, L. Nishuang, Z. Qiao, C. Fei, Y. Longyan, Z. Xingzhong, J.Phys. D: Appl. Phys. 44, 045101 (2011).
- [48] A. Hojabri, F. Hajakbari, A. Emami Meibodi, J Theor Appl Phys, 9, 67-73 (2015)
- [49] L. D. Lopez-Carreno, A. Pardo, M. Zuluaga, O. L. Cortes-Bracho, J. Torres, and J. E. Alfonso, phys. stat. sol. (c) 4,11, 4064-4069 (2007).
- [50] Muhammad Yahaya, M.M. Salleh, Ibrahim A. Talib, Solid State Ionics.113-115, 421-423(1998).
- [51] A. Gavriluk, U. Tritthart, W. Gey, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95, 1846 (2011).
- [52] S.H. Kim, K.S Yook, J.Y. Lee, J. Jang, Appl. Phys. Lett. 93, 053306 (2008).
- [53] M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, J. Yu, A.Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Sens. Actuators,B. 145, 13 (2010).
- [54] R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Biosens. Bioelectron. 53, 182 (2014).
- [55] M.C. Rao, K. Ravindranadh, A. Kasturi, M.S. Shekhawat, Res. J. Recent Sci. 2, 67 (2013).
- [56] L. Zhou, L. Yang, P. Yuan, J. Zou, Y. Wu, C. Yu, J. Phy.Chem. C. 114(49), 21868 (2010).
- [57] C. Battaglia, X.Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace, A Javey, Nano Lett.14, 967 (2014).
- [58] M. Zadsar, H.R. Fallah, M.H. Mahmoodzadeh, S.V. Tabatabaei, J. Lumin. 132 (4), 992 (2012).
- [59] K.S. Yook, J.Y. Lee, Synth. Met. 159 (1-2), 69 (2009).
- [60] M. Balaji, J. Chandrasekaran, Mater. Sci. Semicond. Process. 43, 104 (2016).
- [61] Y. Bai, X. Liu, L. Chen, B.Khizar-ul-Haq, M.A. Khan, W.Q. Zhu, X.Y. Jiang, Z.L. Zhang, Microelectron. J. 38 (12), 1185 (2007).
- [62] Q.J Sun, Z. Xu, S.L. Zhao, F.J. Zhang, L.Y. Gao, Y.S. Wang, Synth. Met. 160 (21-22), 2239 (2010).
- [63] L.Fang, S.J. Baik, K.S. Lim, Thin Solid Films. 556, 515 (2014).
- [64] H.J. Kim, K.W.Seo, Y.J. Noh, S.I.Na, A.Sohn, D.W. Kim, H.K.Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells.141, 194 (2015).
- [65] H.M. Lee, S.S. Kim, H.K. Kim, Appl. Surf. Sci. 364, 340 (2016).

Bibliographie

- [66] B.S Kim, T.M Kim, M.S Choi, H.S Shim, J.J Kim, *Org. Electron.* 17, 102 (2015).
- [67] C. Liu, Z.Su, W. Li, F. Jin, B. Chu, J.Wang, H. Zhao, C.S. Lee, J. Tang, B. Kang, *Org. Electron.* 33,221 (2016).
- [68] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [69] Géraldine Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des couches minces microbatteries au lithium, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006).
- [70] H. Chenoufi, Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion, Thèse de Magister en Electrotechnique, Université de Batna, (2005).
- [71] L. Falter Francis, *Mater. Manuf. Processes.* 12, 963 (1997).
- [72] J.Tao, J.Chai, X.Lu, L M. Wong, T I.Wong, J.Pan, Q.Xiong, D. Chi, S. Wang, *Nanoscale*, 7, 2497-2503 (2015).
- [73] Z. P. Ling, R. Yang, J. W. Chai, S. J. Wang, W.S. Leong, Y. Tong, D. Lei, Q. Zhou, X. Gong, D. Z. Chi, K.-W. Ang, *Optics Express*, 23, 13580-13586 (2015).
- [74] E. Gourmelon, O. Lignier, H. Hadouda, J.C. Bernède, J. Salardenne, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46, 115-121 (1997).
- [75] N. T. Mc Devitt, J.S. Zabinski, M.S. Donley, *Thin Solid Films*, 240, 76-81 (1994).
- [76] C R. Serrao, A M. Diamond, S-L . Hsu, L. You, S. Gadgil, J. Clarkson, C. Carraro, R. Maboudian, C. Hu, S. Salahuddin, *Appl. Phys. Lett.* 106, 052101 (2015)
- [77] I. Serna, S H. Yoo, S. Moreno, Y. Xi, JP. Oviedo, H. Choi, H N. Alshareef, MJ. Kim, M. Minary-Jolandan, Manue A. Quevedo-Lopez, *ACS Nano*, 10 (6), 6054-6061(2016).
- [78] Tamie A.J. Loh, Daniel H.C. Chua, *Chemical Physics Letters*, 610-611, 284-287 (2014).
- [79] Sangram K. Pradhan, Bo Xiao, Aswini K. Pradhan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144, 117-127 (2016).
- [80] S. Infant Raj, X. Xu, W. Yang, F. Yang, L. Hou, Y. Li, Highly, *Electrochimica Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2016.07.059.
- [81] W.-J. Su, H.-C. Chang, Y.-T. Shih, Y.-P. Wang, H.-P. Hsu, Y.-S. Huang, K.-Y. Lee, *Journal of Alloys and Compounds* (2016), doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.053.
- [82] H J. Park, M S. Kim, J. Kim, J. Joo, *Current Applied Physics*, 16, 1320-1325 (2016).
- [83] A. Abinaya, B.G. Jeyaprakash, *Materials Science in Semiconductor Processing* 31, 582-587 (2015).
- [84] Albu-Yaron, C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, R. Tenne, *Thin Solid Films*, 361-362, 223-228 (2000).
- [85] Seok-Soon Kim, Jin-Won Lee, Jin-Mun Yun, Seok-In Na, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2015).
- [86] J. Putz, M.A, *Thin Solid Films* 351, 119-124 (1999).
- [87] S.S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, T. Gnanasekaran, *Sens. Actuators, B.* 94(2), 189-196 (2003).
- [88] H. Kermani, H.R. Fallah, M. Hajimahmoodzadeh, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* 47, 303-308 (2013).
- [89] N.R. Paudel, A.D. Compaan, Y. Yan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* . 113, 26-30, (2013).
- [90] M. G. Varnamkhasti, H.R. Fallah, M. Mostajaboddavati, A. Hassanzadeh, *Vacuum.* 86(9), 1318-1322 (2012).
- [91] Q. Yang, D. Yang, S. Zhao, Y. Huang, Z. Xu, X. Liu, W. Gong, X. Fan, Q. Huang, X. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 284, 849-854 (2013).
- [92] J. Zhou, S.Z. Deng, N.S. Xu, J. Chen, J.C. She, *Appl. Phys. Lett.* 83(13), 2653-2655 (2003).

Bibliographie

- [93] A. Arfaoui, S. Touihri, A. Mhamdi, A. Labidi, T. Manoubi, *Appl. Surf. Sci.* 357, Part A, 1089-1096 (2015).
- [94] A.K. Prasad, P.I. Gouma, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, P.J. Schmitz, *Thin Solid Films.* 436(1) 46-51 (2003).
- [95] S. Subbarayudu, V. Madhavi, S. Uthanna, *IJMSci.* 4(2), 78-89 (2014).
- [96] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derranz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, *Mater. Sci. Eng. B.* 97(1), 5-8 (2003).
- [97] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, *Ceram. Int.* 40 (4) 5817-5823 (2014).
- [98] Y. Bai, X. Liu, L. Chen, B.Khizar-ul-Haq, M.A. Khan, W.Q. Zhu, X.Y. Jiang, Z.L. Zhang, *Microelectron. J.* 38 (12), 1185-1190 (2007).
- [99] Q.J Sun, Z. Xu, S.L. Zhao, F.J. Zhang, L.Y. Gao, Y.S. Wang, *Synth. Met.* 160 (21-22), 2239-2243 (2010).
- [100] K.A. Gesheva, T. Ivanova, *Chem. Vap. Deposition.* 12 (4), 231-238, (2006).
- [101] A. Gavriyuk, U. Tritthart, W. Gey, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95, 1846-1851 (2011).
- [102] J. Haber, E. Lalik, *Catal. Today.* 33, 119-137 (1997).
- [103] 103A.K. Prasad, D.J. Kubinski, P.I. Gouma, *Sens. Actuators B: Chem.* 93(1), 25-30 (2003).
- [104] YX.li, K. Galatsis, W.Wlodarski, M. Passacantando, S. Santucci, P. Siciliano, M. Catalano, *Sens. Actuators, B.*77, 27-34 (2001).
- [105] P.Y. Ho, J.Y. Sun, S.H. Kao, C.Y. Kao, S.H. Lin, S. Lan, W.H. Tseng, C.I.Wu, C.F. Lin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*119, 235-240 (2013).
- [106] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, *Appl. Surf. Sci.* 257 (6), 2074-2079 (2011).
- [107] M. Ebelmen, *Ann, Chim. Phys.* 16, 129-166 (1846).
- [108] H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 40, 115-130 (2006).
- [109] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [110] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90, 33-72 (1990).
- [111] M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, *Ultrastructure Processing of Advances Materials*, John Wiley & Sons, New York, pp.23-45, (1992).
- [112] M. Carpineti, M. Giglio, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3828 (1993).
- [113] L. Falter Francis, *Mater. Manuf. Processes.* 12, 963 (1997).
- [114] D.C. Bradley, *Chem. Rev.* 89, 1317-1322 (1989).
- [115] K.S. Mazdiyasi, *Ceram. Int.* 8, 42-56 (1982).
- [116] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer & V. Huch, *J. Mater. Chem.* 9, 3069-3079 (1999).
- [117] D.S. Xing, K.W. Cheah, P.Y. Cheng, J. Xu, J.X. Shi & coll., *Solid State Comm.* 134, 809-813 (2005).
- [118] J.C.Plenet et al., *La méthode sol-gel*, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Claude Bernard Lyon 1-CNRS (2004).
- [119] Emanuel Defay, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de Doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).
- [120] F. Ng. Cheng, M. Roshin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31(1998).
- [121] L. A. Goodman, *RcA, Rev* 35, 613 (1974).
- [122] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.* 6-11(1981).
- [123] <http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>

Bibliographie

- [124] L.Chibane, Etude des propriétés électroniques et structurales du semiconducteur lamellaire MoS₂ pour une application photovoltaïque, These de magister,UMMTO, (2009).
- [125] Steve Bourgoing, Photochimie de la lignine et inhibition de la réservation à l'aide de divers agents fluorescents, mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, (1997).
- [126] Charles, S. Williams, Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [127] D. Mencaraglia, Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1987).
- [128] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non- Cryst. Solids. 282. 197- 202 (2001).
- [129] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engeneering, Hacettepe University (2001).
- [130] [Http://WWW.Profilometrie.Fr/Dektak/Dektak3/Mesure/Couches.html](http://WWW.Profilometrie.Fr/Dektak/Dektak3/Mesure/Couches.html).
- [131] S. Subbarayudu, V. Madhavi, S. Uthanna, Adv. Mat. Lett. 4(8), 637 (2013).
- [132] K.A. Gesheva, T. Ivanova, Chem. Vap. Deposition. 12 (4), 231 (2006).
- [133] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Appl. Surf. Sci. 257(6), 2074 (2011).
- [134] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [135] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [136] M. Balaji,J. Chandrasekaran, Mater. Sci. Semicond. Process. 43, 104 (2016).
- [137] S. Subbarayudu, V. Madhavi, S. Uthanna, Adv. Mat. Lett. 4(8), 637 (2013).
- [138] M. Balaji,J. Chandrasekaran, Mater. Sci. Semicond. Process. 43, 104 (2016).
- [139] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Ceram. Int. 40 (4) 5817 (2014).
- [140] R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Biosens. Bioelectron. 53, 182 (2014).
- [141] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Appl. Surf. Sci. 257(6), 2074 (2011).
- [142] S.A. Halawy, A. Mohamed, Thermochim. Acta. 345(2), 157 (2000).
- [143] T.Weber, J.C Muijsers, J.H.M.C.van Wolput, C.P.J.Verhagen, J.W.Niemantsverdriet, Basic Phys. Chem. 100, 14144 (1996).
- [144] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lasseguies, Spectrochim. Acta, Part A. 51, 1323 (1995).
- [145] T.C. Xiao, A.P.E. York, H. Al-Megren, C.V. Williams, H.T.Wang, M.L.H. Green, J. Catal. 202(1) 100 (2001).
- [146] W. Dong, B. Dunn, J. Mater. Chem.8, 665 (1998).
- [147] H. Luo, M. Wei, K. Wei, Mater. Chem. Phys. 113, 85 (2009).
- [148] P.Y. Ho, J.Y. Sun, S.H. Kao, C.Y. Kao, S.H. Lin, S. Lan, W.H. Tseng, C.I.Wu, C.F. Lin, Sol. Energy Mater. Sol. Cells.119, 235 (2013).
- [149] S. Subbarayudu, V. Madhavi, S. Uthanna, IJMSCI. 4 (2), 78 (2014).
- [150] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, solid state sci.12, 246 (2010).
- [151] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derranz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Mater. Sci. Eng. B. 97(1), 5 (2003).
- [152] F. Xi, F. Guojia, Q.Pingli, S. Nanhai, L. Nishuang, Z. Qiao, C. Fei, Y. Longyan, Z. Xingzhong, J.Phys. D: Appl. Phys. 44, 045101 (2011).

Résumé thèse de Doctorat

Thème : Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque

CHIBANE- BOUDJELLAL LOUNDJA

Résumé

Ce travail porte sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation des couches minces de bisulfure de molybdène (MoS_2) et de trioxyde de molybdène (MoO_3) préparés par la méthode du sol-gel en procédant par deux dispositifs à savoir : la tournette et le retrait-trempage. L'objectif principal de ce travail est la réalisation de couches minces de MoS_2 et de MoO_3 non couteuses, de qualité comparable à celles élaborées par des techniques plus sophistiquées et avec des propriétés favorables pour les applications photovoltaïques. L'influence des températures de recuit sur les propriétés optiques et structurales des couches minces obtenues est également étudiée.

Les films de MoS_2 et de MoO_3 obtenus présentent des propriétés structurales et morphologiques assez remarquables avec des taux de transmission respectivement de l'ordre de 61% - 69% et de 72% - 82% dans le domaine du visible. Ces résultats encourageants prouvent l'efficacité de la méthode du sol-gel pour l'élaboration des couches minces de MoS_2 et de MoO_3 avec des propriétés structurales, morphologiques et optiques favorables pour les applications photovoltaïques.

Mots clés

Photovoltaïque, couches minces, sol-gel, MoS_2 , MoO_3 .

Abstract

This work focuses on the study, elaboration, optimization and characterization of the thin films of molybdenum disulfide (MoS_2) and molybdenum trioxide (MoO_3) prepared by the sol-gel method using the spin-coating and dip-coating process. The main objective of this work is the development of transparent MoS_2 and MoO_3 thin films with a low production costs and better quality comparable to that made by more sophisticated techniques, for possible use in the photovoltaic applications. Influence of the annealing temperatures on the optical and structural properties of the obtained thin films are also studied.

The obtained MoS_2 and MoO_3 thin films show good structural and morphological properties with optical transmittance respectively of 61% - 69% and 72% - 82% in the visible range.

These encouraging results demonstrate the efficiency of the sol-gel method for elaboration of the MoS_2 and MoO_3 thin films with structural, morphological and optical properties favorable to the photovoltaic applications.

Keys words

Photovoltaic, thin films, sol-gel, MoS_2 , MoO_3 .