

République Algérienne Démocratique et Populaire
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

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Microélectronique

Présenté par
CHIBANE Loundja

THEME

**Etude des propriétés électroniques et structurales du
semiconducteur lamellaire MoS₂ pour une
application photovoltaïque**

Devant la commission d'examen :

Mr AMEUR Soltane	Professeur	UMM Tizi-Ouzou	Président
Mr BELKAID M ^{ed} Said	Professeur	UMM Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr EL KECHAI Omar	Maître de conférences	UMM Tizi-Ouzou	Examineur
Mr LAGHROUCHE Mourad	Maître de conférences	UMM Tizi-Ouzou	Examineur

Soutenu le / / 2009

Remerciements

Pour la confiance qu'il à placé en moi, pour ses précieux conseils et pour toute la disponibilité dont il à fait montre durant 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 au professeur S. Ameer pour l'insigne honneur qu'il m'a fait, en acceptant de présider le jury.

Je tiens aussi à remercier messieurs O. El-Kechai, M. Laghrouche, membre du jury, pour leur éminente contribution à l'évaluation de ce projet, sans oublier madame Belaroussi du CDTA, pour les efforts qu'elle à fourni pour mener à bien les travaux d'analyse au microscope électronique à balayage.

Dédicaces

- ✚ A mon père, à ma mère
- ✚ A mon frère et sœurs
- ✚ A mon fiancé Sofiane et sa famille
- ✚ A mon beau frère Mohamed et sa famille
- ✚ A la mémoire de mes grands parents
- ✚ A tout mes amis (es)
- ✚ A tout mes maîtres et professeurs : du primaire au supérieur
- ✚ A tous ceux qui ont contribué au développement des sciences en général et de l'électronique en particulier

Introduction générale.....	2
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Le bisulfure de molybdène

Introduction	5
1. Les solides lamellaires.....	5
2. Le bisulfure de molybdène massif	7
2.1. Structure cristalline	9
2.1.1. Les polytypes du MoS₂	10
2.1.2. Surfaces et plans basaux.....	11
3. Les propriétés du bisulfure de molybdène sous forme de couches minces ..	13
3.1. Propriétés structurales.....	13
3.2. Propriétés optiques du MoS₂	16
3.2.1. Structure de bande du MoS₂	18
3.3. Propriétés électriques du MoS₂	20
3.3.1. Conductivité et mobilité.....	20
3.3.2. Longueur de diffusion, durée de vie	22
3.3.3. Dopage du MoS₂.....	22
3.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoS₂	22
4. les principaux facteurs influençant les propriétés du MoS₂.....	23
4.1. Les températures de recuit.....	23
4.2. Les promoteurs de cristallisation.....	24
4.3. Les gaz réactifs	26
5. Domaine d'applications du MoS₂	26
5.1. Domaine de l'industrie.....	26
5.2. Dans le domaine de la recherche.....	27

CHAPITRE II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de MoS₂

1. Techniques d'élaboration du MoS ₂ sous forme de couches minces.....	29
1.1. Techniques de dépôt par voie physique	29
1.1.1. Technique d'évaporation thermique sous vide	29
1.1.2. Technique de pulvérisation cathodique	30
1.1.3. Technique d'ablation laser	33
1.1.4. Précurseurs utilisés pour les techniques de dépôt du MoS ₂ par voie physique.....	34
1.2. Techniques de dépôt par voie chimique	35
1.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	35
1.2.2. Techniques de dépôt en solution(CDS)	37
2. Le traitement thermique (recuit).....	39
2.1. Recuit thermique conventionnel	40
2.2. Recuit thermique rapide.....	40
2.3. Recuit haute fréquence	40
2.4. Recuit laser.....	41
3. Les méthodes de caractérisation du MoS ₂	41
3.1. Méthodes de caractérisation structurales et morphologiques	41
3.1.1. Méthode de la diffraction des rayons X (XRD).....	42
3.1.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	43
3.4. Caractérisation physico-chimique	47
3.4. 1. La spectroscopie à dispersion d'énergie.....	47
3.5. Méthodes de caractérisations électriques	48
3.5.1. La méthode des quatre pointes	48
3.5.2. La méthode de Vander Pauw	49
3.6. Méthode de caractérisation optique	51
3.6.1. Méthode de l'ellipsométrie	51

CHAPITRE III : Réalisation Expérimentale et Caractérisation

1. Réalisation expérimentale	56
1.1. Mise en œuvre de la méthode trempage-retrait	57
1.2. Dépôt des couches minces de MoS ₂	57
1.2.1. Préparation des substrats (plaquettes de verre et de silicium)	57
1.2.2. Préparation de la solution (sol précurseur) pour le dépôt du MoS ₂	58
1.2.3. Le traitement thermique des échantillons (les recuits).....	60
1.3. Résultats et interprétation.....	61
1.3.1. Propriétés morphologiques	61
1.3.2. Propriétés physico-chimiques	66
Conclusion générale	73

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation intensive des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) met en péril l'écosystème mondial : la combustion de ces matériaux entraîne, entre autres, le dégagement de gaz carbonique, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète.

Pour ces raisons ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure dans le monde. De nombreuses voies de recherches se sont donc orientées vers l'utilisation des énergies renouvelables, dont l'énergie solaire photovoltaïque qui utilise une source d'énergie d'origine naturelle qui est le soleil. Elle constitue donc une alternative aux énergies fossiles à plusieurs titres : elle est inépuisable, elle peut être produite localement et selon les besoins locaux, elle préserve l'environnement car elle n'émet pas de gaz à effet de serre, ne produit pas de déchets et n'entraîne aucun risque majeur ni aucune nuisance significative.

Cette énergie est produite par un dispositif appelé cellule solaire à conversion photovoltaïque ou photopile basée soit sur une structure à jonction PN au silicium soit sur une hétérostructure (hétérojonction , structure Métal-Semiconducteur ou Métal-Isolant-Semiconducteur) à partir d'un substrat de silicium. Le matériau déposé doit être élaboré de manière à avoir les meilleures propriétés structurelles et électroniques possibles afin de contribuer à obtenir un meilleur rendement de conversion de la cellule photovoltaïque.

Actuellement les matériaux sont au cœur de l'évolution des technologies photovoltaïques. Les perfectionnements dans le rendement et la rentabilité des systèmes photovoltaïques sont souvent limités par les propriétés des matériaux avec lesquels ils sont réalisés. C'est pour cette raison que la connaissance et la maîtrise des propriétés macroscopiques et microscopiques des matériaux est nécessaire, ceci afin de permettre une utilisation plus rationnelle de ces derniers et de parvenir à élaborer un matériau répondant aux spécifications prévues pour une application déterminée.

Les objectifs de notre travail sont, d'une part, d'étudier les propriétés électroniques et structurelles de couches minces de bisulfure de molybdène (MoS_2) qui est semiconducteur lamellaire de la famille des dichalcogénures de métaux qui possède un haut coefficient d'absorption dans le domaine du visible.

D'autre part nous procéderont à la réalisation du MoS_2 sous forme de couches minces à l'aide d'une méthode de dépôt par voie chimique de la famille des dépôts en solution CSD (Chemical Solution Deposition). Le procédé pour lequel nous avons opté pour former les films minces de MoS_2 est le trempage-retrait ou "dip-coating".

Nous nous sommes intéressés à trouver les conditions expérimentales en fonction du choix du précurseur permettant une élaboration de ce matériau .

Afin de mener à bien notre travail nous l'avons structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude détaillée des propriétés électroniques et structurales du semi-conducteur lamellaire MoS_2 ou bisulfure de molybdène ainsi que les facteurs influençant ses propriétés, ceci après avoir présenté l'état des connaissances sur les solides lamellaires sous toutes leurs formes ainsi que leurs remarquables propriétés. Nous avons complété ce chapitre en présentant les divers domaines d'application du MoS_2 .

Dans le deuxième chapitre nous avons étudié les techniques d'élaboration du bisulfure de molybdène sous forme de couches minces semiconductrices, avec l'étude du traitement thermique auquel elles sont soumises. Ensuite nous avons exposé les techniques de caractérisation permettant la détermination des différentes propriétés de ces couches.

Dans le dernier chapitre nous avons présenté la méthode expérimentale que nous avons choisie pour la réalisation des dépôts du bisulfure de molybdène (MoS_2) sous forme de couches minces sur des substrats de silicium ainsi que les recuits thermiques auxquels ces dépôts sont soumis.

Nous avons ensuite présenté les résultats des caractérisations des dépôts obtenus suivis des interprétations correspondantes avec la description des principes des techniques utilisées. Celles-ci consistant en la caractérisation de la morphologie de surface par microscopie électronique à balayage ou MEB et spectroscopie à dispersion d'énergie EDS.

Chapitre I

Le bisulfure de molybdène

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude détaillée des propriétés électroniques et structurales du semi-conducteur lamellaire MoS₂ ou bisulfure de molybdène ainsi que les facteurs influençant ses propriétés ceci après avoir présenté l'état des connaissances sur les solides lamellaires sous toutes leurs formes ainsi que leurs remarquables propriétés. Nous compléterons ce chapitre en présentant les divers domaines d'application du MoS₂.

1. Les solides lamellaires

Les solides lamellaires sont des matériaux constitués de feuillets bidimensionnels empilés selon une même direction ; la nature des liaisons **intra**feuillets est covalente alors que les liaisons **inter**feuillets sont de faible interaction (de type de Van Der Waals).

Cette structure particulière de ces solides leur confère des propriétés chimiques assez remarquables. Des espèces ioniques ou moléculaires peuvent être intercalées réversiblement entre les feuillets qui s'écartent comme les feuilles d'un livre.

Ces solides présentent ainsi une « surface interne » facilement accessible qui facilite les échanges chimiques entre le réseau « hôte » et son « invité ». Les feuillets du solide s'écartent au cours des réactions d'intercalation et la distance interfeuillelet peut augmenter de façon significative lorsque des molécules encombrantes sont intercalées.

Il est possible d'accroître cette distance de façon telle que les interactions entre feuillets deviennent négligeables. Ces échanges électroniques, ioniques ou moléculaires modifient les propriétés du solide et ouvrent la voie à des applications importantes.

On distingue trois familles de solides lamellaires qui diffèrent par la constitution de leurs feuillets (Fig.1) :

- feuillets atomiques
- feuillets moléculaires
- feuillets multiples

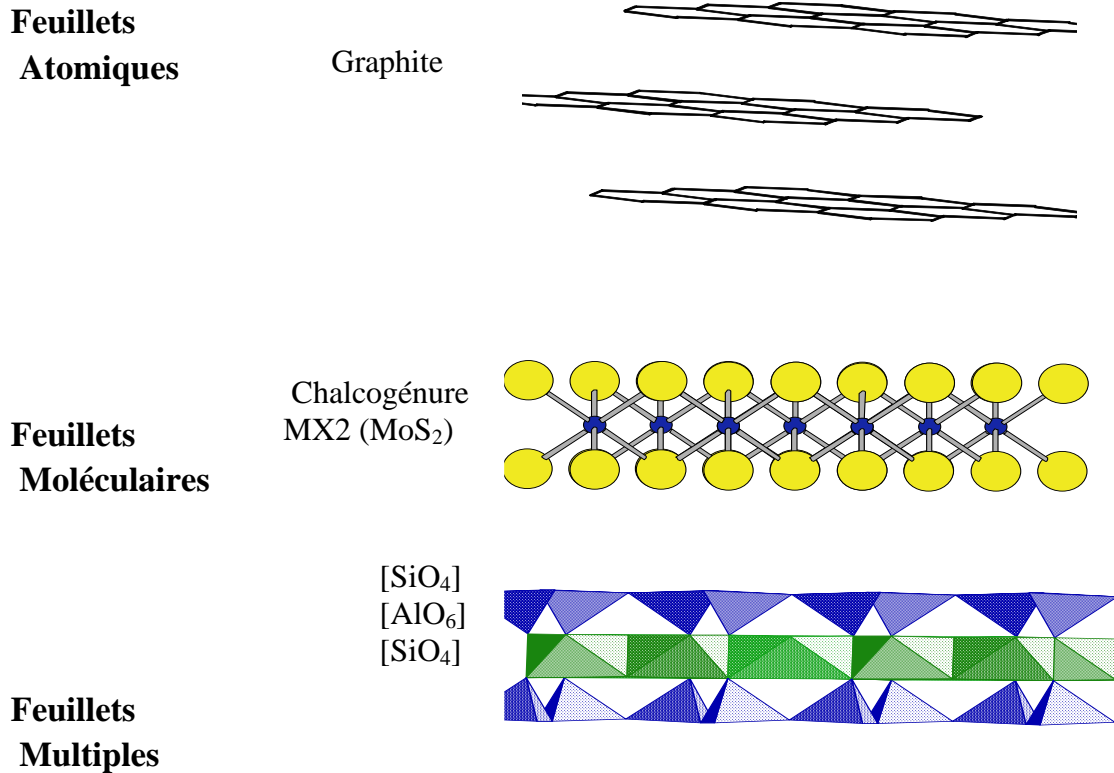


Fig.1. Représentation schématique des trois familles des solides lamellaires [5].

Les solides lamellaires peuvent être de nature semiconductrice, ceci revient aux techniques utilisées pour leurs élaborations. Parmi les semiconducteurs lamellaires les plus étudiés en électronique on citera : le Sélénure de Gallium (GaSe), le Sélénure d'Indium (InSe) et le bisulfure de molybdène MoS₂, ce dernier sera l'objectif de notre travail.

2. Le bisulfure de molybdène massif

Le bisulfure de molybdène de formule chimique (MoS_2) est un dichalcogénure de métaux de transition composé de 59.94 % de molybdène (Mo) et de 40.06 % de sulfure(S) .Il se trouve dans la nature sous forme de cristaux naturels de molybdénite de couleur gris argenté noir avec un éclat métallique (Fig.2). 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 étudierons au deuxième chapitre.



Fig.2. Photographie du MoS_2 massif (molybdénite).

a- Les dichalcogénures de métaux de transition

Ce sont des composés chimiques formés de deux éléments chimiques simples l'un est un chalcogénure et l'autre un métal de transition.

Les métaux de transition

Ce sont les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 qui sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période.

Les quatre caractéristiques répandues dans la famille des métaux de transition sont les suivantes :

- ils forment des composés colorés
- ils possèdent de nombreux états d'oxydation
- certains éléments sont bons catalyseurs
- ils peuvent former des complexes

Les chalcogénures

Ce sont les éléments chimiques : S (Soufre), Se (Sélénium) et Te (Tellure) ils se trouvent au 16ème groupe du tableau périodique des éléments. Les principales caractéristiques des chalcogénures résident dans le fait qu'ils présentent :

- un grand domaine de transmission du rayonnement qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain
- une tension de vapeur non négligeable lorsqu'ils sont fondus.

Nous présentons dans le tableau ci-dessous (Tab1) les différentes propriétés qui caractérisent la molybdénite brute (roche magmatique) [4] :

Catégorie	Minéral
Formule brute	MoS ₂
Masse moléculaire	160.07 g/mol
Clivage	parfait à {001}
Échelle de Mohs	1 - 1.5
Transparence	opaque
Densité	4.73
Fusibilité	infusible
Magnétisme	aucun
Radioactivité	aucune

Tab. 1. propriétés de la molybdénite brute

2.1. Structure cristalline

Le bisulfure de molybdène est un matériau de la famille MX_2 ($M = W, Mo$; $X = S, Se$). C'est un composé lamellaire dont la structure rappelle celle du graphite. Il est constitué de feuillets bidimensionnels, empilés selon l'axe c (Fig.3). 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 (Fig4.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.

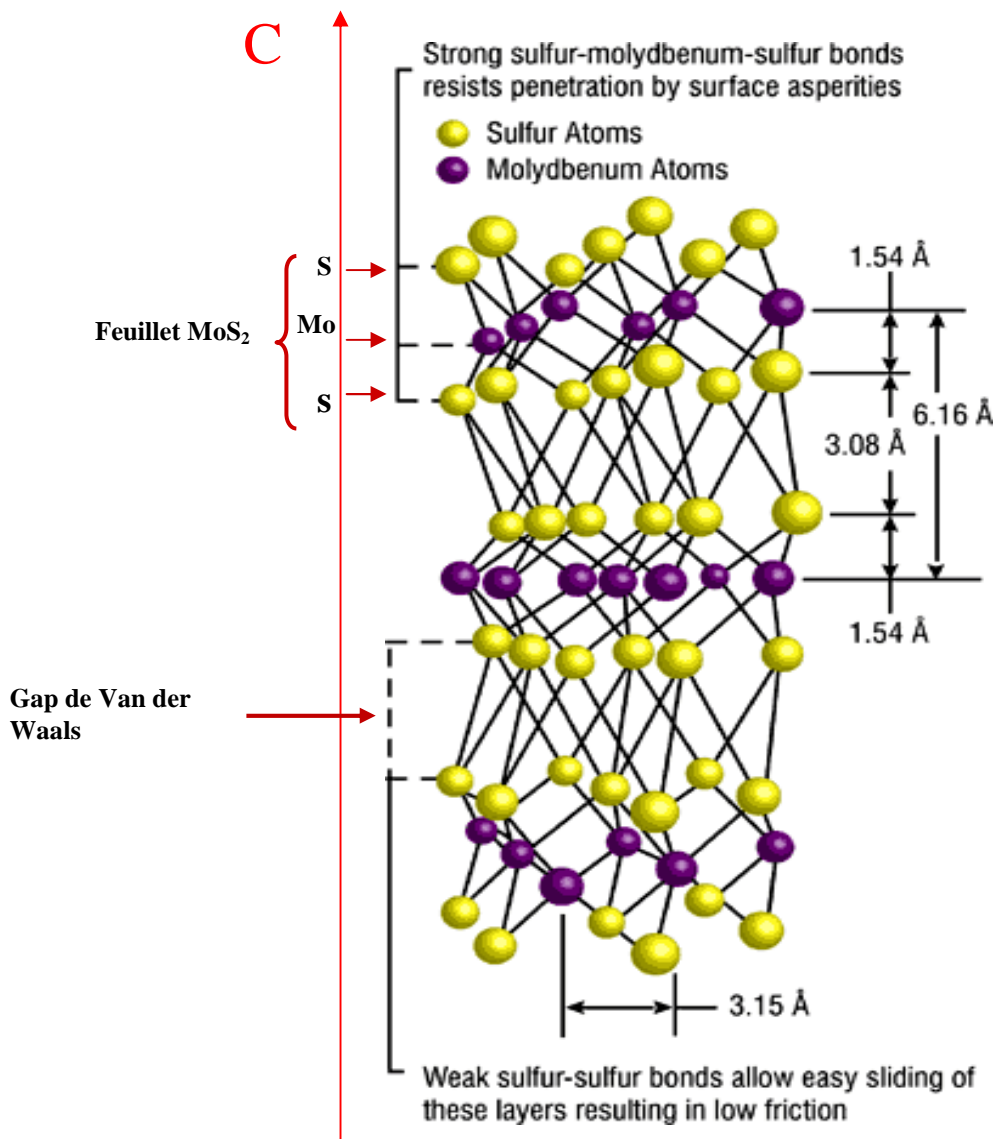


Fig.3.Représentation de la structure du MoS₂ (Projection selon [110] de la structure cristalline du polytype 2H du MoS₂) [1].

2.1.1. Les polytypes du MoS₂

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

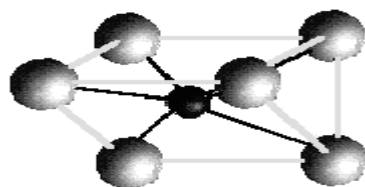
a- Le polytype 2H-MoS₂

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.4.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.4.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 1.845 nm pour le polytype 3R.



a)

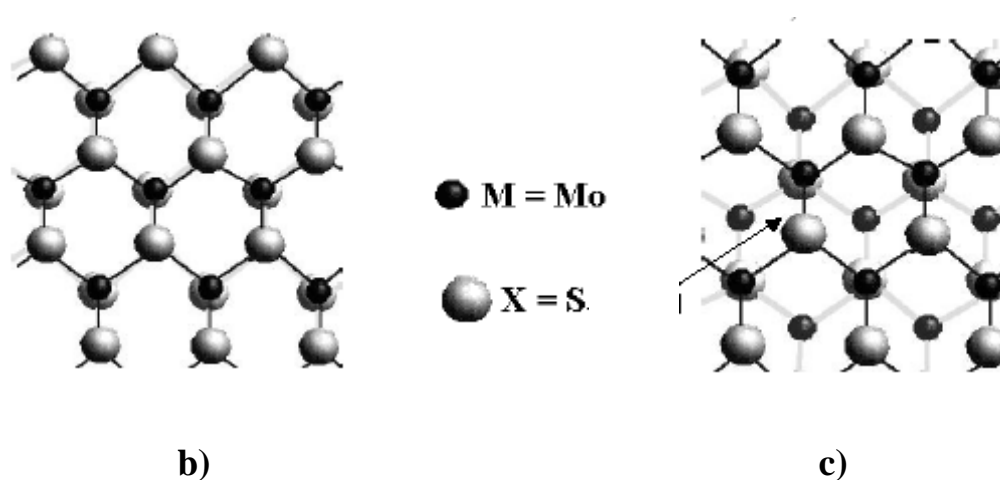


Fig.4. Arrangement cristallin du MX₂. [1]

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

2.1.2. Surfaces et plans basaux

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.

Les notations suivantes seront utilisées dans notre travail : $\perp c$ et $\parallel c$, qui signifient respectivement perpendiculairement et parallèlement à l'axe c .

Remarque :

Le MoS_2 se trouve aussi sous forme de nanotubes, ces derniers sont élaborés afin d'éviter les liaisons pendantes aux bords des feuillets du MoS_2 . La figure ci-dessous (Fig.5) représente quelques structures de nanotubes de MoS_2 . Dans ce cas de figure le MoS_2 est un semiconducteur et son gap dépend du diamètre du nanotube considéré.

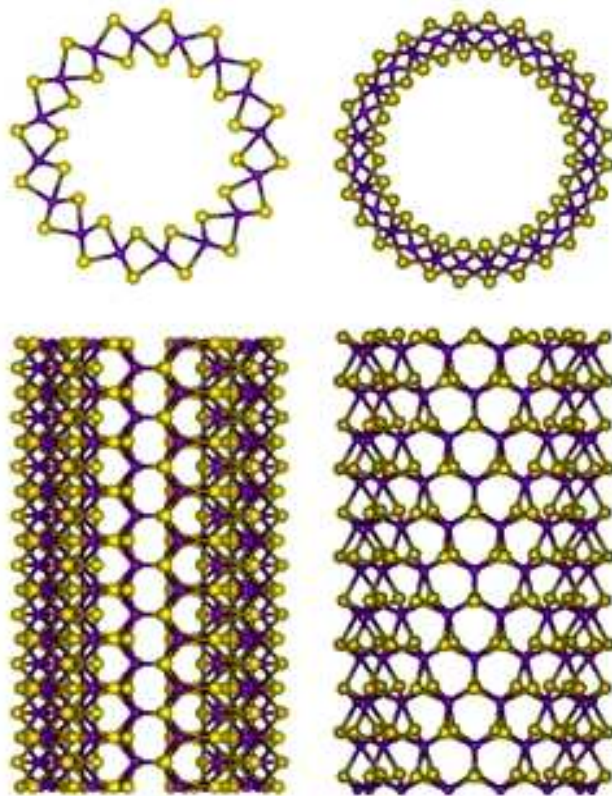


Fig.5.représentation schématique des nanotubes du MoS_2 [6].

3. Les propriétés du bisulfure de molybdène sous forme de couches minces

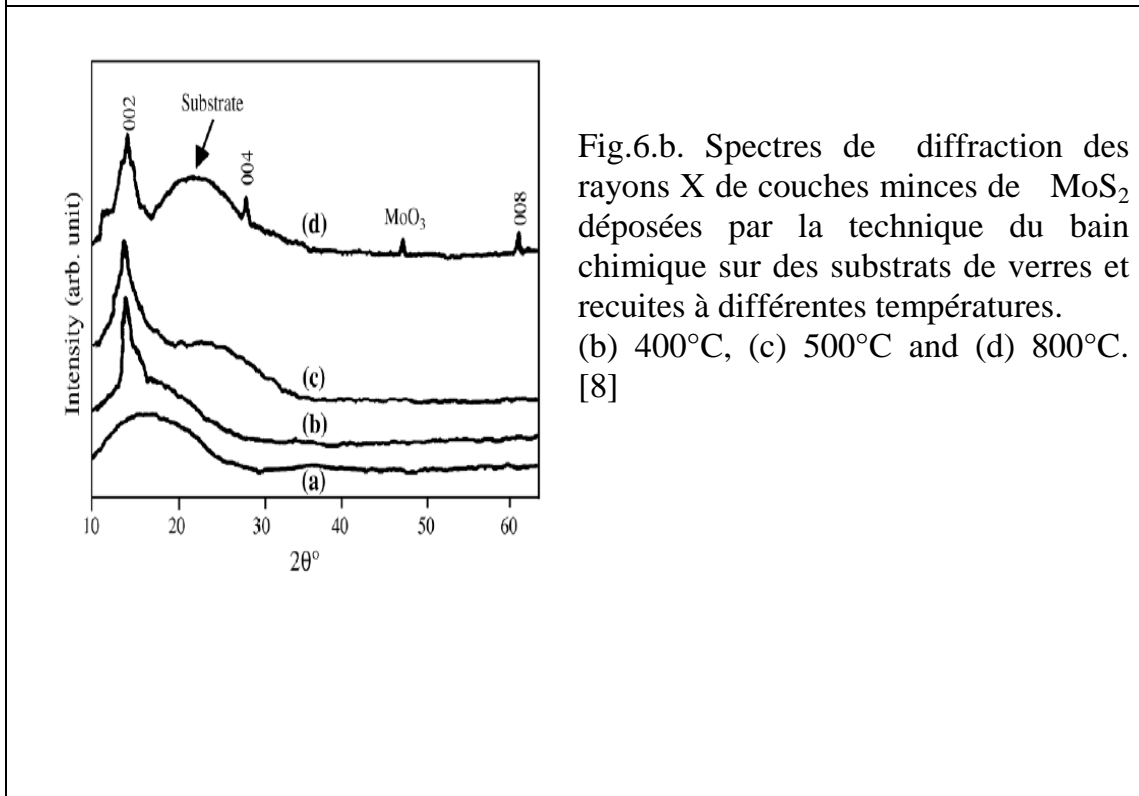
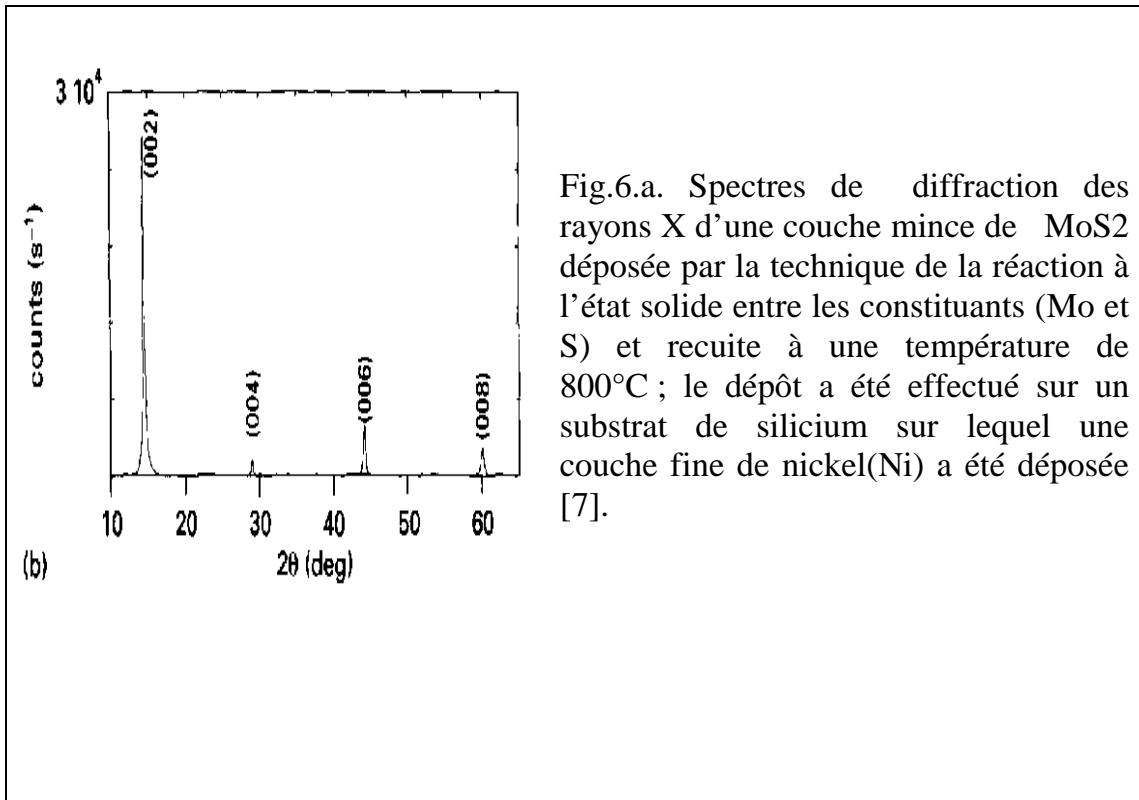
Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, électriques 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.

3.1. Propriétés structurales

Les couches minces du MoS_2 peuvent être obtenues par différentes méthodes de préparation choisies en fonction du domaine de leurs applications. En utilisant des techniques bien déterminées, des couches minces polycristallines ont été obtenues, composées de grains dont la taille et l'orientation dépendent des procédés et des conditions de son élaboration (type du substrat, température de dépôt et de recuit, taux de dopage et nature du dopant, les gaz utilisés pendant l'élaboration et enfin l'utilisation ou non des promoteurs de cristallisation).

Pour illustration nous avons présenté la figure ci-après (Fig.6), qui représente les spectres de diffraction des rayons X de couches minces de MoS_2 élaborées par différentes techniques.



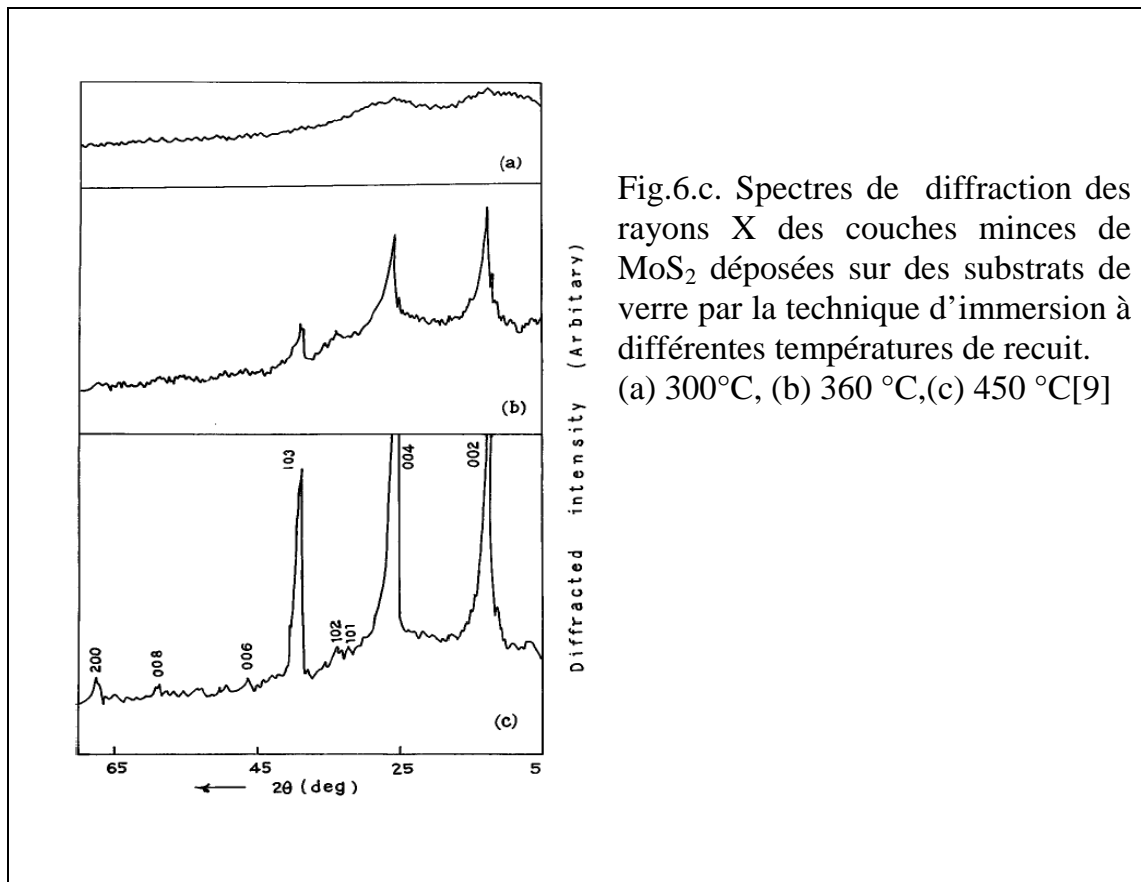


Fig.6.c. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de MoS_2 déposées sur des substrats de verre par la technique d'immersion à différentes températures de recuit. (a) 300°C , (b) 360°C , (c) 450°C [9]

Fig. 6. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de MoS_2 déposées par de différentes techniques et températures de recuit.

A travers la figure 6 nous constatons que suivant les méthodes et les conditions de réalisation, les couches minces de MoS_2 peuvent être :

- **amorphe**

Comme l'indique le spectre de diffraction des rayons X sur les figures précédentes où on remarque qu'en l'absence du recuit (Fig.6.b) et aux basses températures de ce dernier (300°C) (Fig.6.c), aucun pic de diffraction de rayons X n'est observé, ce qui est dû à l'arrangement aléatoire des cristallites de MoS_2 .

- Cristallisées partiellement

Sur les figures (Fig.6.b et Fig.6.c) à des températures de recuit qui varient de 360 °C à 800 °C, les spectres de diffraction des rayons X présentent des pics larges et de différentes directions, ce qui veut dire que les cristallites de MoS₂ sont de petite taille et n'ont pas d'orientation préférentielle.

- Bien Cristallisées

Sur la figure.5.a qui représente des couches minces recuite à une température de 900°C, on remarque que suivant la direction (002) le pic de diffraction des rayons X est bien fin et de hauteur assez importante ce qui signifie que les couches minces de MoS₂ son bien cristallisées et leurs cristallites ont une orientation préférentielle, c'est à dire qu'elles ont leurs axe C perpendiculaire à la surface du substrat : ce qui rend ces couches minces prometteuses dans les applications photovoltaïques.

D'après les spectres de diffraction des rayons X sur la figure 6 de couches minces de MoS₂ recuites à différentes températures, il apparaît clairement que la température de recuit est un facteur très important dans le processus de cristallisation des couches de MoS₂.

3.2. Propriétés optiques du MoS₂

Le MoS₂ est un semiconducteur qui possède un fort coefficient d'absorption optique dans le domaine du visible ainsi qu'une bonne transmittance, mais l'anisotropie cristalline de ce composé lamellaire entraîne une anisotropie des propriétés optiques.

La plupart des résultats publiés dans la littérature font référence à une propagation de l'onde lumineuse selon l'axe *c*, avec le champ électrique contenu dans le plan *ab* qui est perpendiculaire à l'axe *c*.

Dans les figures ci-dessous Fig.7.a, Fig.7.b et Fig.7.c sont représentés respectivement les spectres d'absorption, de photoconductivité et de transmittance de couches minces de MoS₂ déposées par différentes techniques.

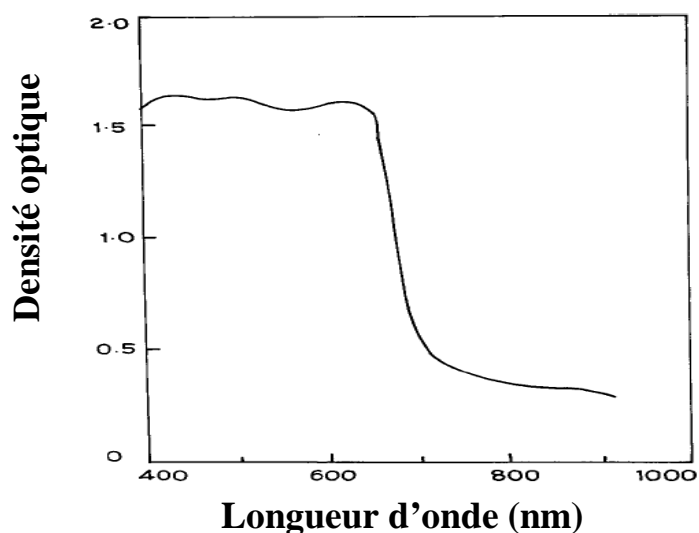


Fig.7.a. Le spectre d'absorption d'une couche mince de MoS₂ déposée sur un substrat de verre par la technique d'immersion [9].

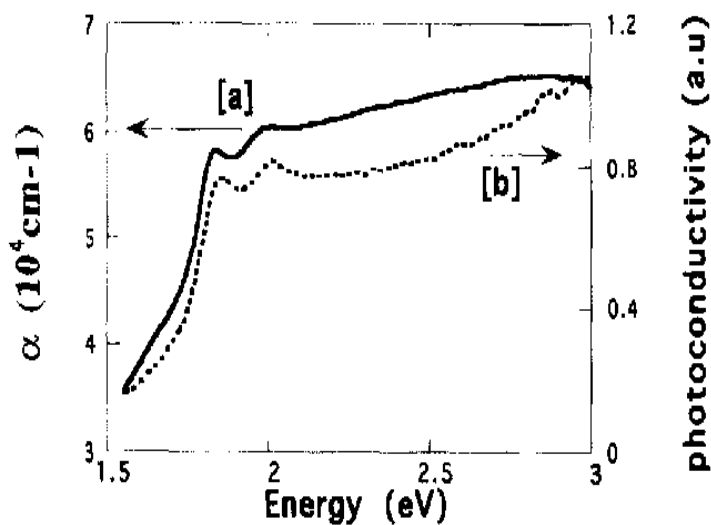


Fig.7.b. Le spectre d'absorption optique [a] et le spectre de photoconductivité [b] d'une couche mince de MoS₂ déposée par la technique de la réaction à l'état solide entre les constituants (Mo et S) et recuite à une température de 1073 K. [7].

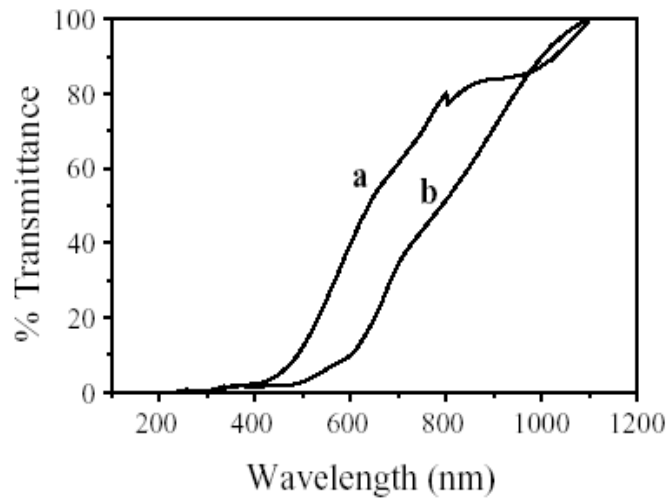


Fig.7.c. Le spectre de transmittance optique d'une couche mince de MoS₂ non recuite(a) et recuite à 500 °C (b), déposée sur un substrat de verre par la technique du bain chimique [8].

D'après les figures précédentes nous observons clairement que les couches minces du MoS₂ absorbent une bonne partie du spectre solaire visible (entre 400 et 800 nm) et ont une bonne transmittance dans le spectre du visible (entre 80 % et 90 %).

3.2.1. Structure de bande du MoS₂

Le MoS₂ est un semiconducteur caractérisé par une bande d'énergie interdite indirecte de 1.1 - 1.3 eV et des transitions directes dès 1.6 - 2.0 eV. 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.

La figure ci- après (Fig.8) représente la zone de Brillouin du MoS₂ (polytype 2H).

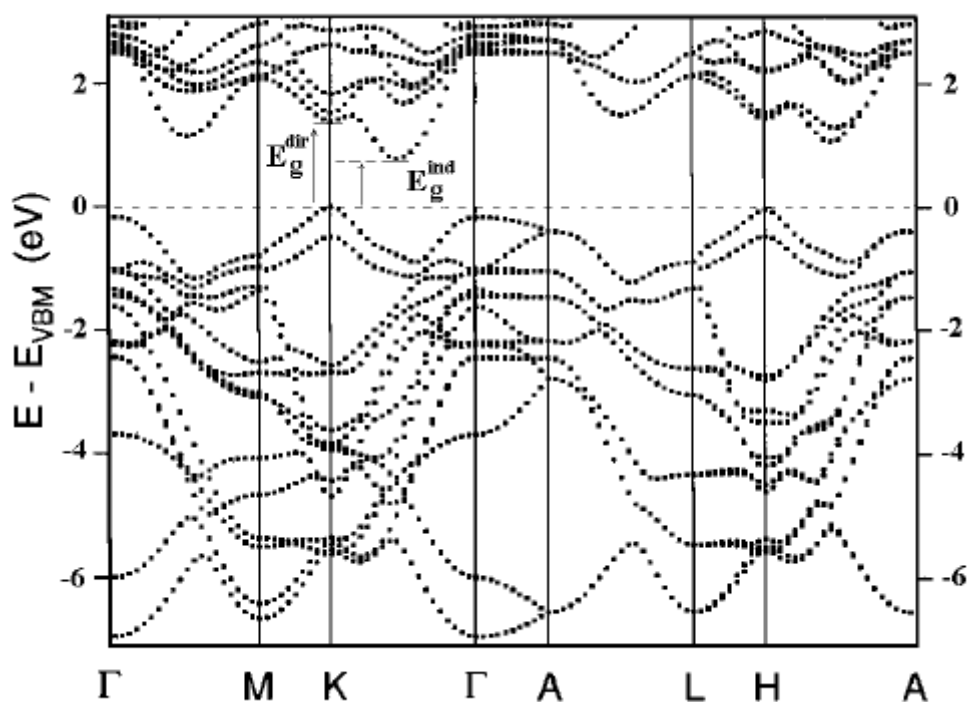


Fig.8. Représentation de la zone de Brillouin du MoS₂ pour le polytype 2H

On remarque bien sur la figure(8) que le MoS₂ à deux types de gap : direct(E_g^{dir}) et un gap indirect(E_g^{ind}).

Le tableau I.2 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.

C'est pour cette raison que nous faisons référence à ces composés dans certains passages de notre travail.

Matériau	Bande interdite indirecte E_{gind} [eV]	Bande interdite directe E_{gdir} [eV]
WS2	1.30	2.04
MoS2	1.25	1.90
WSe2	1.20	1.70
MoSe2	1.20	1.58

Tab.2. bandes interdites indirectes (E_{gind}) et directes (E_{gdir}) pour quelques composés lamellaires à température ambiante.

3.3. 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). Ceci est lié en partie à la difficulté de préparation des monocristaux.

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 nécessaire.

3.3.1. Conductivité et mobilité

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 [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]		Conductivité [Ω^{-1} cm ⁻¹]	Mobilité de Hall
	p	n	μ_p	μ_n		
n-WS2 [21]		1.2-2.4 10 ¹⁵		103-150	2 10 ⁻²	$\mu_H \sim T^{-2.08}$
n-WS2 [22], [23]		10 ¹⁵		120	1.9 10 ⁻²	
p-WS2 [21]	0.2-6 10 ¹⁷		70-290		0,30-6	$\mu_H \sim T^{-0.96}$
p-WS2 [22]	10 ¹⁷		150		2,40	
p-WS2 [24]	10 ¹⁶		1300		2	
p-WS2 [1]	10 ¹⁶ -10 ¹⁷		200-400		0,50	
n-MoS2 [25]		1.25 10 ¹⁶		150	0,30	$\mu_H \sim T^{-2.7}$
n-MoS2 [26]		6 10 ¹⁵		30	3 10 ⁻²	$\mu_H \sim T^{-1.5}$
p-MoS2 [27]	4.5 10 ¹⁸		86		60	

Tab.3. Valeurs de la mobilité et de la concentration des porteurs dans des monocristaux de WS₂ et de MoS₂. Les valeurs sont données à température ambiante.

A température ambiante et à plus haute température la mobilité dans les monocristaux décroît en puissance de T. On a $\mu \sim T^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1.5$ à 2.7 [1]. La diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et optiques explique ce comportement. A basse température, la mobilité est liée à la diffusion par les impuretés ionisées ($\mu \sim T^x$, $x > 0$).

3.3.2. Longueur de diffusion, durée de vie

Il existe peu de données sur les longueurs de diffusion LD et les durées de vie τ dans les semiconducteurs de la famille MX_2 ($M = Mo, W, X = S, Se$). Des longueurs de diffusion typique ont comme ordre de grandeur $LD_{\perp c} = 10\text{-}200 \mu\text{m}$ dans le WS_2 le long des feuillets et de quelques micromètres perpendiculairement aux feuillets .

Des durées de vie de l'ordre de 10^{-6} s ont été mesurées sur des cristaux de WSe_2 .Les phénomènes de piégeage et de relâchement de porteurs induisant des longs temps de réponse ont été observés dans des mesures de photoconductivité sur MoS_2 .

3.3.3. Dopage du MoS_2

Dans le cas particulier du MoS_2 , 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 10^{15} à 10^{18} m^{-3} .

3.4. Propriétés mécaniques et chimiques du MoS_2

La structure lamellaire du MoS_2 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 MoS_2 présente aussi des propriétés chimiques assez remarquables car il est stable chimiquement et à une résistance active à la photocorrosion.

4. les principaux facteurs influençant les propriétés du MoS₂

4.1. Les températures de recuit

Le recuit thermique est une étape importante dans la réalisation des couches minces de MoS₂, il permet aux cristallites du MoS₂ de se réarranger et de s'orienter suivant les directions voulues (002), c'est-à-dire que l'axe C de ces cristallites sera perpendiculaire aux plans basaux de la couche mince de MoS₂. La figure ci-dessous (Fig.9) représente le processus de réarrangement des cristallites de MoS₂ dans la couche mince sous l'influence de la température de recuit.

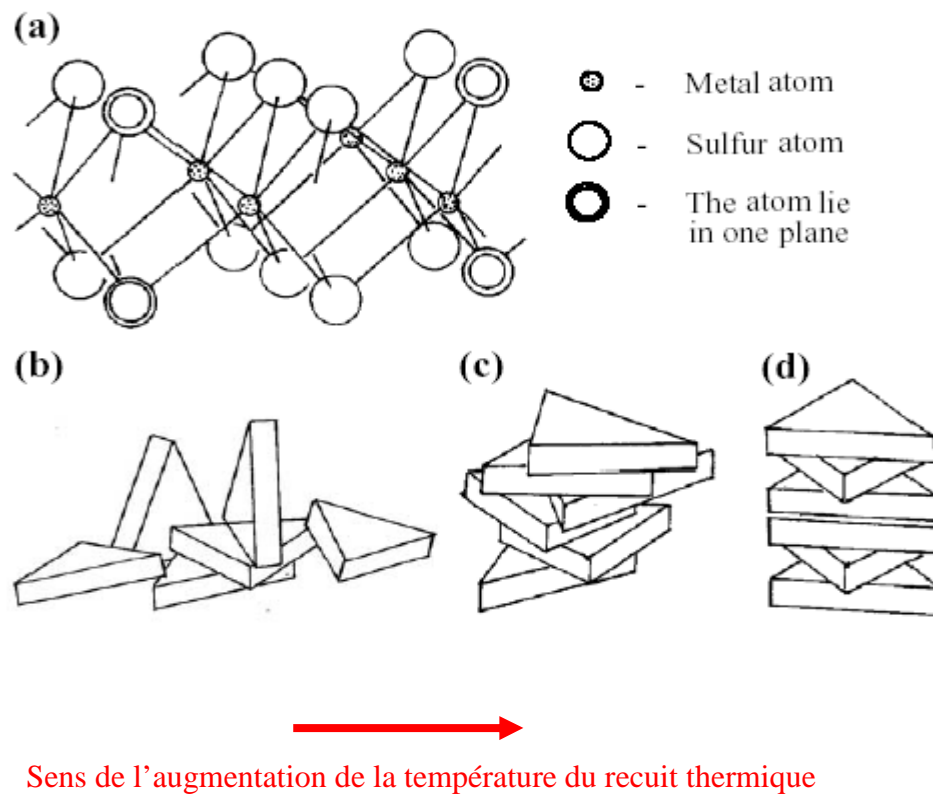


Fig.9.La dépendance de l'orientation des cristallites de MoS₂ avec l'augmentation de la température de recuit [8].

- a). fragment d'une couche de MoS₂
- b). Orientation aléatoire des cristallites de MoS₂
- c). Entassement des cristallites de MoS₂ avec une faible orientation
- d). Bonne orientation des cristallites de MoS₂ avec défauts d'entassement

Les températures de recuit influence aussi la taille des cristallites (grains) du MoS₂, car avec l'augmentation de la température leur taille augmente et ceci implique une modification des propriétés structurales et électroniques du MoS₂.

Pour illustration nous avons donné le tableau ci-dessous (Tab.4) qui montre l'influence des températures de recuit sur la taille des grains (D), la densité de dislocation (ρ) ainsi que le stress (ϵ) de couches minces élaborées par la méthode du bain chimique sur substrat de verre.

Température de recuit (°C)	Taille des cristallites (D) en nm	Densité de dislocation (ρ) en cm ⁻³	Stress (ϵ)
400	9.1	20 10 ¹¹	3.79 10 ⁻³
500	10.2	16 10 ¹¹	3.37 10 ⁻³
800	26.8	2.3 10 ¹¹	1.29 10 ⁻³

Tab.4. Influence des températures de recuit sur la taille des grains(D), la densité de dislocation (ρ) et le stress (ϵ) [8].

Ce tableau montre qu'avec l'augmentation de la température de recuit la taille des cristallites (D) augmente de 9.1 (à 400 °C) à 26.8 nm (à 800 °C) et le stress (ϵ) diminue ainsi que la densité de dislocation.

4.2. Les promoteurs de cristallisation

Les promoteurs de cristallisation sont nommés aussi catalyseurs de cristallisation, ce sont des éléments chimiques qui peuvent être prédéposés sur le substrat, copulvérisés avec le MoS₂, ou déposés au sommet de la couche de MoS₂, bien avant le recuit ; ils permettent aux couches minces du MoS₂ d'avoir une meilleure cristallisation ainsi qu'une augmentation de la taille des cristallites la composant.

Plusieurs promoteurs de cristallisation ont été utilisés dans différents travaux de recherche, on citera : le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le fer (Fe) [1, 8], le fluor de sodium (NaF) et le chlorure de sodium (NaCl) [10]. Les méthodes utilisées pour leur dépôt sont principalement : la technique d'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique ainsi que les méthodes électrochimiques. La figure ci-dessous (Fig.10) représente une couche mince de MoS₂ à laquelle un promoteur de cristallisation est introduit.

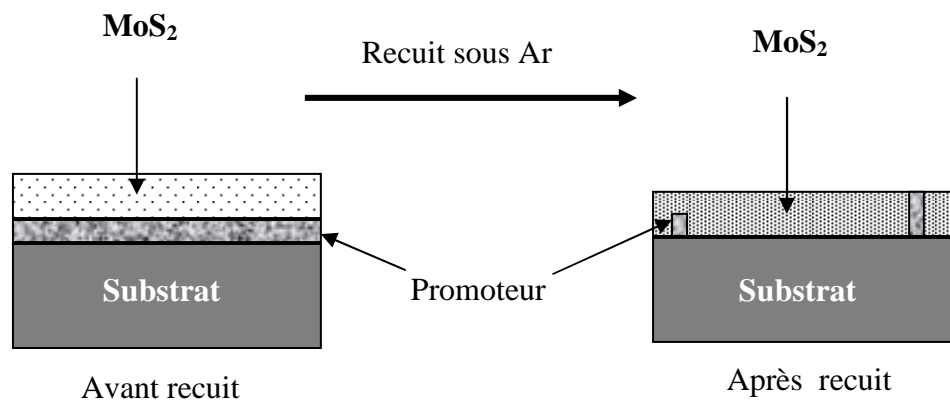


Fig.10. Couche mince de MoS₂ avec promoteur de cristallisation

L'amélioration de la taille latérale et de l'épaisseur des cristallites des couches minces de MoS₂ est un fait étonnant qui est expliqué par un mécanisme initialement proposé par Salitra et al [28] et appelé plus tard « Rhéotaxie de Van der Waals (VdWR) » [29, 30] ; il postule l'existence d'une phase liquide NiS_x au dessus de la température eutectique de la phase Ni-S (643°C).

Cette phase liquide à l'interface film-substrat permettrait aux grains de flotter, de se réarranger et d'accroître ainsi leurs dimensions latérales comme dans les procédés de rhéotaxie. Les propriétés électroniques du semiconducteur MoS₂ sont aussi influencées [1].

4.3. Les gaz réactifs

Après le recuit des couches minces du MoS_2 sans l'introduction de gaz réactifs, un déficit en soufre est observé ce qui rend les couches minces de MoS_2 non stœchiométriques impliquant la dégradation de leurs propriétés électroniques et structurelles.

Pour remédier à ce problème, un gaz, en l'occurrence de l'hydrogène sulfuré (H_2S) est introduit dans la chambre de recuit, ce dernier apporte aux couches minces de MoS_2 le soufre qui leur manque.

5. Domaine d'applications du MoS_2

La structure cristalline et les caractéristiques électroniques et mécaniques particulières du Semiconducteur lamellaires MoS_2 , en font de lui un très bon candidat à diverses applications dans différents domaines.

5.1. Domaine de l'industrie

a).Utilisation du MoS_2 comme catalyseur

Les mélanges Ni/MoS_2 , Co/MoS_2 , Ni/WS_2 ont une action catalytique lors d'un certain nombre de réactions chimiques. Ils sont utilisés en particulier pour la désulfuration et l'hydrogénation du pétrole.

b).Utilisation du MoS_2 comme lubrifiant

Les couches minces de MoS_2 trouvent un grand nombre d'applications liées à leurs propriétés lubrifiantes et à leur résistance à l'usure dans des conditions extrêmes. Elles sont le plus souvent obtenues par pulvérisation et elles sont utilisées comme lubrifiant solide pour les applications spatiales, dans des anodes tournantes à rayons X, dans des dispositifs à haut vide.

Pour la coupe de certains métaux comme l'aluminium, le titane ou le cuivre, des mèches recouvertes d'une couche de MoS_2 permettent de travailler à plus hautes vitesses de coupe et avec une utilisation moindre d'huile.

5.2. Dans le domaine de la recherche

a). Domaine lié à l'industrie

- Effet catalytique et lubrifiant du MoS₂

En relation avec les applications industrielles, de nombreuses études travaillent à la compréhension de l'effet catalytique des mélanges Ni-Co/MoS₂-WS₂. Les mécanismes de lubrification, d'adhérence, d'usure des revêtements lubrifiants font également l'objet d'une vaste recherche. Récemment, les propriétés de super-lubrlicité du MoS₂ sous ultra vide (UHV) ont également été mises en évidence.

b). Domaine de l'électronique

-la possibilité d'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets du MoS₂ lui donne un potentiel d'application dans le domaine des batteries. L'exfoliation de MoS₂ intercalé avec du Li permet aussi d'étudier les propriétés structurales de feuillets isolés où la coordination des atomes de soufre peut passer de trigonale prismatique à octaédrale.

- 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 WS₂, MoS₂ et WSe₂ [12]. 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.

-le MoS₂ sous forme de monocristaux 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 d'une cellule solaire. Il a de plus déjà démontré son efficacité dans des cellules photoélectrochimiques du fait de sa stabilité chimique qui est remarquable et sa résistance active à la photocorrosion.

Dans les cellules photoélectrochimiques, les rendements sont remarquables (jusqu'à 17%) [1], ce qui est expliqué par la passivation de certains centres de recombinaison par l'électrolyte.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de
caractérisation des couches minces de
MoS₂

Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les techniques d'élaboration du bisulfure de molybdène sous forme de couches minces semiconductrices, avec l'étude du traitement thermique auquel elles seront soumises. Ensuite nous exposerons quelques techniques de caractérisation permettant la détermination des différentes propriétés de ces couches.

1. Techniques d'élaboration du MoS₂ sous forme de couches minces

Diverses techniques sont utilisées pour la réalisation des couches minces semiconductrices du bisulfure de molybdène [1, 7, 15, 17,18]. Nous décrirons ci-dessous les principales utilisées, celles-ci pouvant se regrouper en deux grands groupes, à savoir :

- les dépôts par voie physique
- les dépôts par voie chimique

1.1. Techniques de dépôt par voie physique

Les techniques de dépôts par voie physique les plus étudiées et utilisées dans différents travaux de recherche pour la réalisation de couches minces de MoS₂ sont les suivantes :

- technique d'évaporation thermique sous vide
- technique de pulvérisation cathodique
- technique d'ablation laser

1.1.1. Technique d'évaporation thermique sous vide

La technique d'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.11) 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), les substrats sont animés d'un mouvement de rotation lors de l'opération de déposition.

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.

À 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.

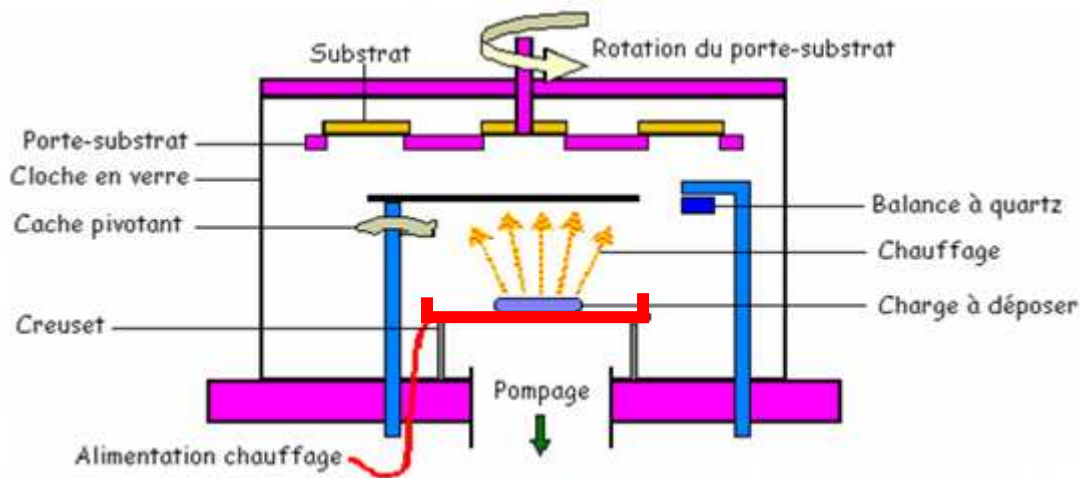


Fig.11. Bâti de dépôt par évaporation thermique [11].

1.1.2. Technique de pulvérisation cathodique

Une tension continue élevée (de quelques centaines à quelques milliers de volts) est appliquée aux bornes de deux électrodes placées dans une enceinte dans laquelle un vide secondaire a préalablement été effectué. Une pression de gaz neutre (en général l'argon) de quelques millibars est ensuite maintenue.

L'ionisation d'un atome de ce gaz provoque l'émission de particules, en particulier d'électrons. Un électron émis peut entrer en collision inélastique avec un atome de gaz. Un transfert suffisant d'énergie provoque l'ionisation de l'atome qui, à son tour, libère un second électron qui sera alors accéléré par le champ électrique entre les deux électrodes. Il se crée ainsi les conditions d'une ionisation en cascade (compromis entre la tension appliquée, la pression de décharge du gaz et l'espacement entre les électrodes).

Les ions sont attirés par la cathode (dont le potentiel est fortement négatif). Du fait de la polarisation de la cathode, il existe autour une zone sombre sans électrons primaires (et où la différence de vitesse entre les ions incidents et les électrons émis par la cible est grande) et donc sans ionisation (pas d'illumination). Il existe donc à cet endroit une charge d'espace. La très grande différence de potentiel entre la surface de la cathode et la limite de la zone de décharge lumineuse engendre un énorme champ électrique qui va accélérer les ions positifs. Le bombardement de la cible par les ions Ar⁺ provoque l'arrachement d'atomes ou d'agrégats d'atomes dans toutes les directions de l'espace.

Dans certains cas, un ion incident provoque l'émission d'un électron secondaire qui, accéléré à travers l'espace sans décharge va entretenir la décharge lumineuse (la lumière vient de l'émission d'un photon à la suite d'une collision inélastique entre un électron et les couches profondes d'un atome). Les électrons secondaires accélérés ne sont pas tous utilisés à l'entretien de la décharge et sont récupérés par l'anode.

La chute de potentiel due au courant d'électrons dans la zone de décharge lumineuse est faible (faible champ électrique). Les atomes pulvérisés de la cible se déposent sur l'anode qui supporte l'échantillon (et les parois de la chambre). Si la cathode ou l'anode est isolante, aucun courant DC ne peut s'établir. On assiste alors au chargement de l'anode par les électrons et de la cathode à la suite de l'ionisation de la surface par le phénomène de neutralisation des ions incidents.

Ces charges au bout d'un moment atténuent suffisamment le potentiel entre les électrodes pour éteindre la décharge. La figure ci-après (Fig.12). Représente le principe de la pulvérisation cathodique.

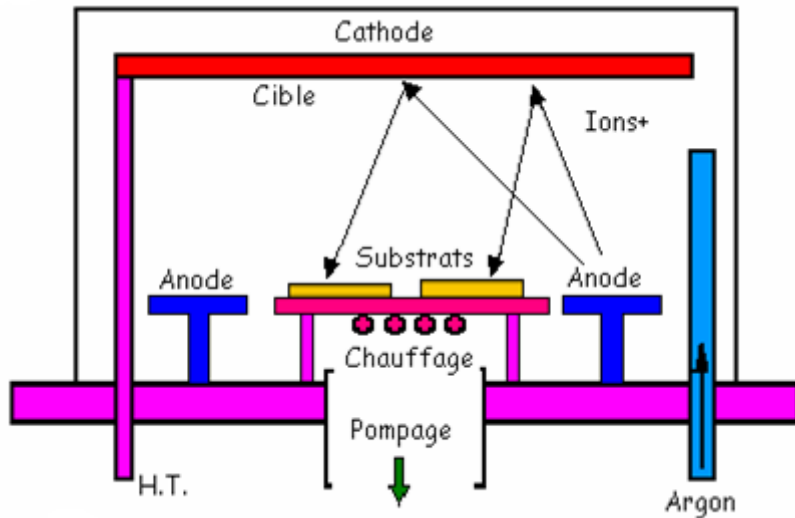


Fig.12.Représentation du principe de la pulvérisation cathodique

Remarque

Afin d'augmenter le taux d'ionisation du plasma, un champ magnétique peut-être appliqué sur le plasma provoquant l'enroulement des trajectoires électroniques autour des lignes de champ magnétique (mouvement cycloïdal) ce qui permettra l'ionisation d'un plus grand nombre d'atomes du gaz (argon) .

Ce mode nommé « magnétron » nous permet de travailler avec des pressions de plasma plus faibles. La pulvérisation peut s'effectuer soit en mode tension continue (mode DC), soit en appliquant une tension alternative haute fréquence sur la cible (mode RF).

Ce dernier mode permet d'éviter l'accumulation de charges électriques sur la cible et rend possible la déposition de matériaux isolants ou mauvais conducteurs. La pulvérisation est dite « réactive » quand un gaz réactif est introduit dans l'enceinte pendant la déposition. Dans le cas du MoS₂, l'addition d'hydrogène sulfuré (H₂S) permet d'obtenir des couches avec différentes teneurs en soufre [1].

1.1.3. 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.

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-dessous (Fig.13) représente le schéma de principe de l'ablation laser.

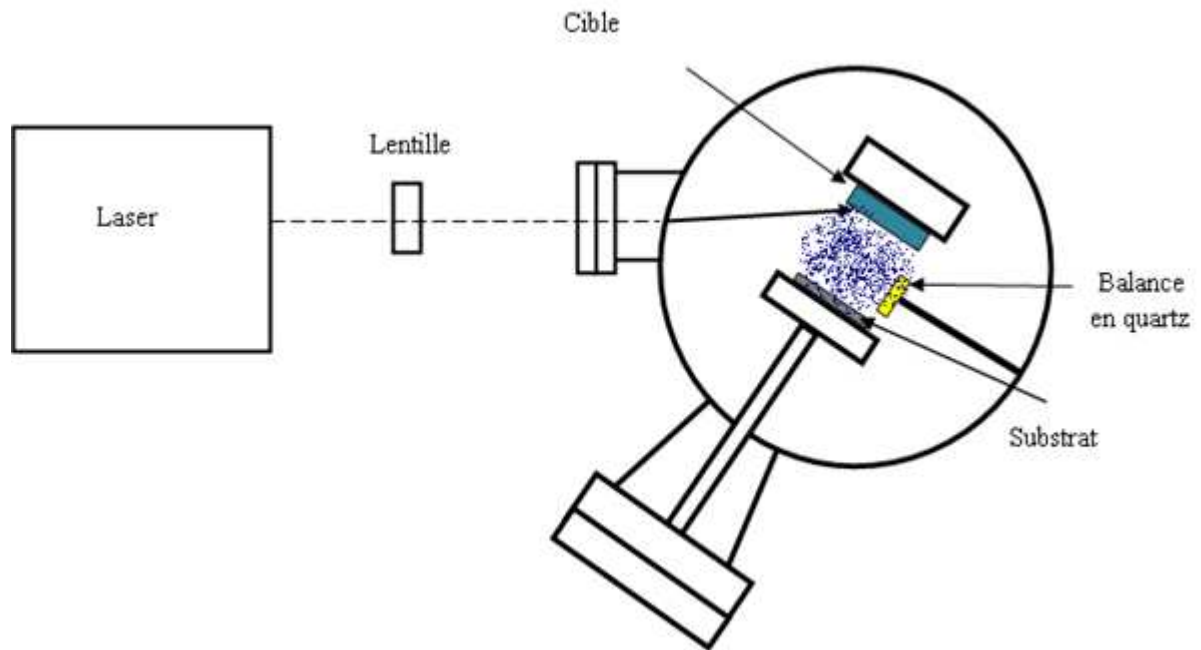


Fig.13.Représentation du principe de l'ablation laser

La possibilité de réaliser par ablation laser des couches minces possédant des propriétés particulières (ferroélectriques, lubrifiants solides...) a déjà été largement démontrée. La vitesse de dépôt est, quant à elle, raisonnable (de l'ordre de quelques centaines de nm.h⁻¹) [14].

Quelques particularités rendent en effet le procédé de dépôt par ablation laser particulièrement attractif :

- le transfert stoechiométrique de la matière de la cible vers le substrat. Cela facilite le dépôt de matériaux multi-éléments.
- la pureté des cibles est le seul paramètre influençant la pureté des dépôts (dépôt sous ultra-vide ou en atmosphère résiduelle).
- le choix du type de matériau que l'on peut déposer est vaste : il n'est limité que par l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser.

Dans le cas de l'ablation par un laser de durée d'impulsion femtoseconde (10-15 s), des densités de puissance très supérieures peuvent être obtenues. L'interaction laser-matière est alors très différente de celle rencontrée dans le cas d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde.

Le panache plasma est constitué en partie d'espèces de forte énergie cinétique (de l'ordre du keV), et principalement d'espèces d'énergie cinétique de l'ordre de 100 eV.

Les couches ainsi obtenues présentent des niveaux de contrainte inférieurs favorisant ainsi l'adhérence. Cela ouvre donc des perspectives prometteuses dans la recherche de fonctionnalités nouvelles de couches minces.

1.1.4. Précurseurs utilisés pour les techniques de dépôt du MoS₂ par voie physique

Les précurseurs les plus utilisés pour les techniques de dépôt du MoS₂ par voie physique sont :

a)- Source de molybdène :

La poudre de molybdène (Mo) à une pureté nominale de 99,99%

b)- Source de sulfure

L'hydrogène sulfuré (H₂S) et le soufre pure (S)

Les méthodes et les conditions d'utilisation de ces précurseurs pour l'obtention de couches minces de MoS₂ diffèrent d'un laboratoire de recherche à un autre. Des couches semiconductrices de MoS₂ ont été obtenues par :

- la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de Molybdène (Mo) sous atmosphère réactive contenant du H₂S source de sulfure [1].
- le dépôt de Mo et de S respectivement par la technique de la pulvérisation cathodique et de la technique de l'évaporation sous vide de manière séquencée (Mo/S/Mo/S/Mo/S...) [7].
- le dépôt par la technique de l'ablation laser à partir d'une cible de poudre de MoS₂ [15].

1.2. Techniques de dépôt par voie chimique

Ces techniques sont divisées en deux groupes :

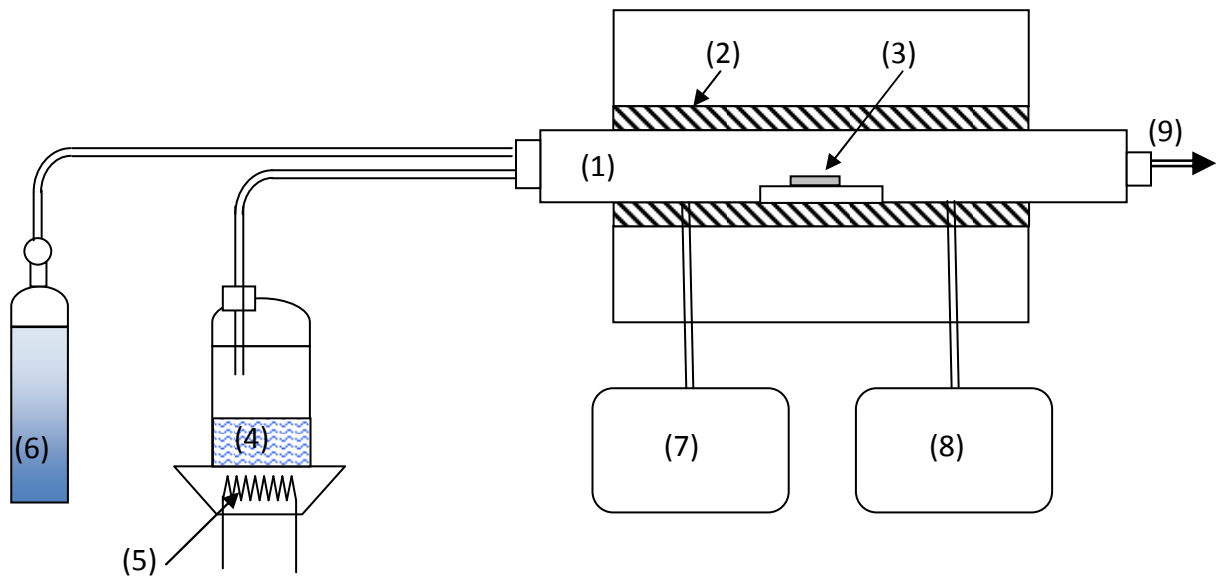
- techniques de dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition)
- techniques de dépôt en solution CSD (Chemical Solution Deposition)

1.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

La technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) s'effectue en général dans un four tubulaire dans lequel sont introduites les espèces réactantes contenant les matériaux à déposer ; alors les atomes de ces derniers sous forme de vapeur sont transportés par un gaz porteur jusqu'à la surface du substrat sur laquelle se produit la réaction chimique donnant naissance au dépôt de la couche mince.

Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD, pour « Metal-Organic Chemical Vapor deposition » ou encore un plasma PECVD, pour « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition »).

La qualité des couches (propriétés structurales et électroniques) obtenues par cette technique peut être modifiée par le contrôle et l'ajustement des conditions de dépôt telles que la pression et la température de dépôt, la nature des précurseurs et des gaz porteurs, la durée du dépôt, etc.... Comme illustration nous représentons à la figure 14 un schéma simplifié du principe de la technique CVD.



(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 dégagé par les réactions.

Fig.14.Représentation du principe de la CVD

Dans le cas du dépôt en phase vapeur des couches minces semiconductrices du MoS₂, beaucoup de précurseurs organo-métalliques ont été utilisés tel que le Mo(S-*t*-Bu)₄ nommé « *tert*-butyl thiolate » [17] qui est un composé chimique volatile facile à préparer et se sublime facilement sous vide à une température de 45°C [18]. Ce composé (Mo(S-*t*-Bu)₄) est assez intéressant, car il est à la fois source de molybdène (Mo) et de soufre (S).

D'autres précurseurs organo-métalliques ont été utilisés [19] tel que le Mo(CO)₆ nommé « Molybdenum hexacarbonyl » et le H₂S (hydrogène sulfuré), dans ce cas le molybdène et le soufre formant les couches minces de MoS₂ ne proviennent pas de la même source.

1.2.2. Techniques de dépôt en solution(CDS)

La voie sol-gel (CDS) pour "chemical solution deposition", 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 parmi lesquelles :

- les monolithes (matériaux massifs de quelques mm³ à quelques dizaines de cm³) et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur) ; la figure ci-après (Fig.15) nous résume le principe du procédé sol-gel.

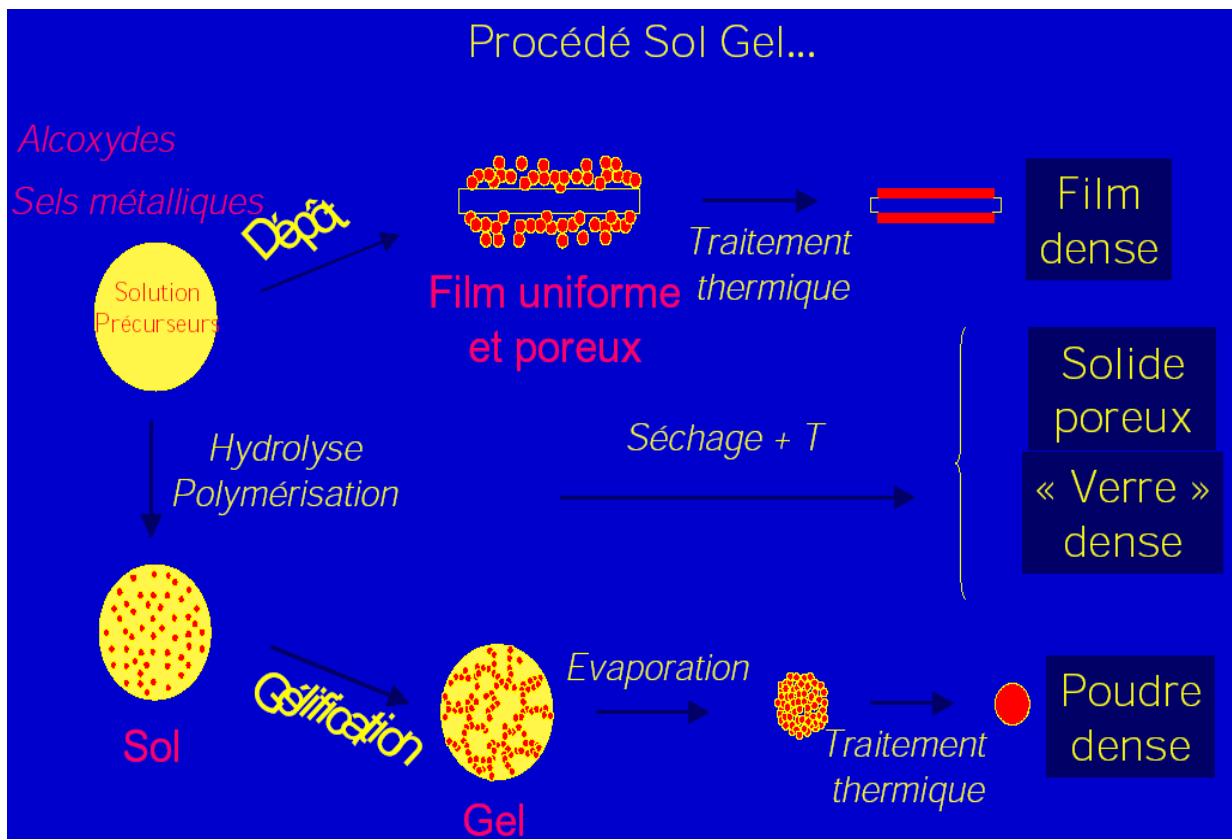


Fig.15.Principe du procédé sol-gel [20]

Dans le cas des couches minces l'évaporation du solvant est très rapide et le passage par l'état de gel n'est souvent que conceptuel. Plusieurs types de procédés sont utilisés pour former les films minces de MoS₂, les plus utilisés sont :

- la centrifugation (ou "spin-coating")
- le trempage (ou "dip-coating")

a) – Méthode de la centrifugation ("spin-coating")

Cette méthode consiste à déposer les gouttelettes du sol précurseur sur un substrat tournant comme indiqué sur la figure ci-dessous (Fig.16) :

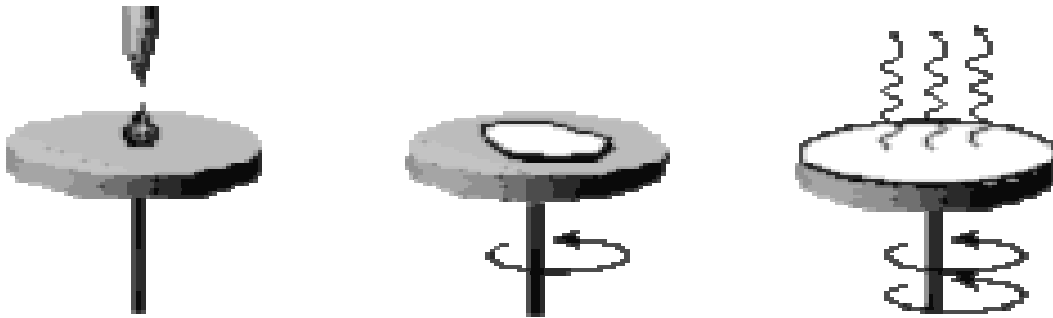


Fig.16.Représentation de la méthode de la centrifugation

b) – Méthode du trempage-retrait ("dip-coating")

Cette méthode consiste à faire tremper un substrat (verre, silicium) dans une solution à précurseurs, puis le faire ressortir à une vitesse bien définie pour arriver à maîtriser l'épaisseur de la couche mince élaborée. La figure ci-après (Fig.17) représente ce procédé :

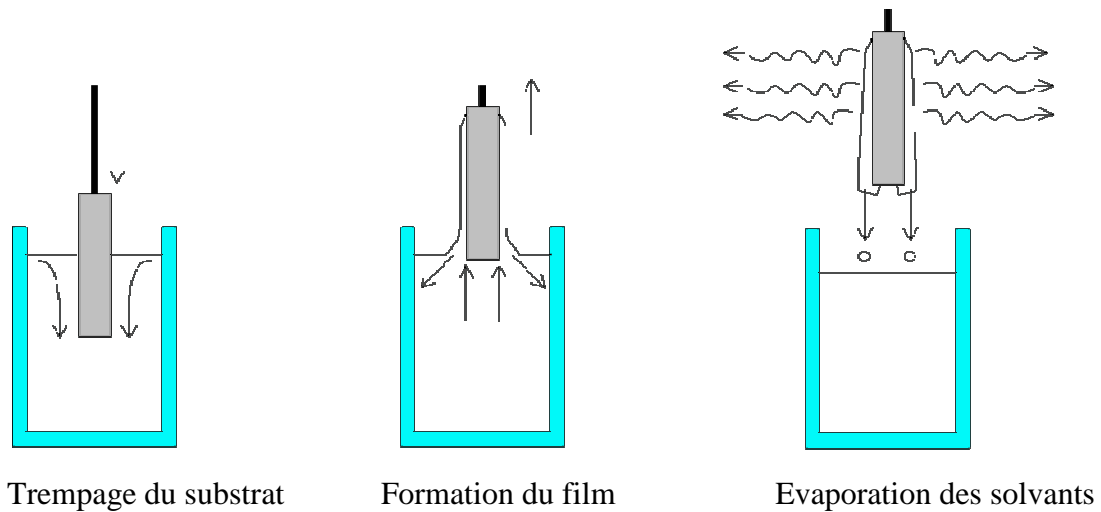


Fig.17.Représentation de la méthode du trempage

Remarque

Lors du dépôt sur un substrat par chacune de ces techniques, l'évaporation du solvant est un élément important. En effet juste après le dépôt et avant le traitement thermique une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs.

2. Le traitement thermique (recuit)

En général les couches minces de MoS₂ déposées par les techniques précédemment décrites sont amorphes ou polycristallines et elles contiennent des défauts qui affectent leurs propriétés électroniques et structurales.

Afin de cristalliser, densifier et minimiser les défauts dans les couches déposées, on fait appel aux traitements thermiques (recuits).

Les techniques de recuits les plus utilisées sont nombreuses parmi elles :

- le recuit conventionnel
- le recuit rapide
- le recuit haute fréquence
- le recuit par laser.

2.1. Recuit thermique conventionnel

Le CTA (Conventional Thermal Annealing) ou le recuit thermique conventionnel est la technique la plus utilisée 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 seront 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.

2.2. Recuit thermique rapide

Le RTA (Rapid Thermal Annealing) ou le recuit thermique rapide est une technique importante car les durées de recuit des couches sont très courtes (moins d'une minute) et le chauffage ne s'applique que sur l'échantillon à traiter, ce qui réduit les risques de contamination ainsi que la consommation en énergie.

Le chauffage dans ce type de four se fait à l'aide de lampes émettant dans la gamme d'ondes absorbées par le matériau à recuire, ce qui permet une montée en température très rapide (la température passe de 25 à 1000 °C en l'espace de trois secondes) .

2.3. Recuit haute fréquence

La spécificité de cette technique est le chauffage qui se fait dans un four par induction magnétique, ceci consiste à appliquer un champ magnétique variable dont les lignes de champ magnétiques pénètrent le matériau à recuire, cette variation du champ magnétique induit un potentiel électrique qui donne lieu à des courants électriques qui sont appelés « courants de Foucault » ; ces derniers dissipent de l'énergie et produisent par conséquent de la chaleur.

Ce type de fours présente l'inconvénient de chauffer les éléments métalliques du four, ce qui nécessite une opération de refroidissement.

2.4. Recuit laser

Cette technique consiste en l'irradiation des couches minces à traiter par un faisceau laser émettant dans leurs gammes d'absorption, l'interaction laser-matère conduit au chauffage des couches minces localement.

Le recuit laser ne s'applique qu'aux couches très minces (de l'ordre de 100Å°) et de petites surfaces.

3. Les méthodes de caractérisation du MoS₂

Pour des études approfondies et détaillées des couches minces du bisulfure de molybdène, plusieurs méthodes de caractérisation peuvent être utilisées.

Pour la caractérisation structurale et morphologique : la méthode de la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel ou STM [1,8,9,10,15] .

Pour la caractérisation électrique : la méthode des quatre pointes et la mesure de l'effet Hall [1,9].

Pour la caractérisation optique : l'ellipsométrie et la Spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge son utilisées [1].

Nous allons dans ce qui suit exposer et expliquer les méthodes de caractérisation les plus intéressantes et les plus utilisées.

3.3. Méthodes de caractérisation structurales et morphologiques

- méthode de la diffraction des rayons X (XRD)
- le microscope électronique à balayage (MEB)

3.3.1. Méthode de la diffraction des rayons X (XRD)

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction).

- Principe de fonctionnement

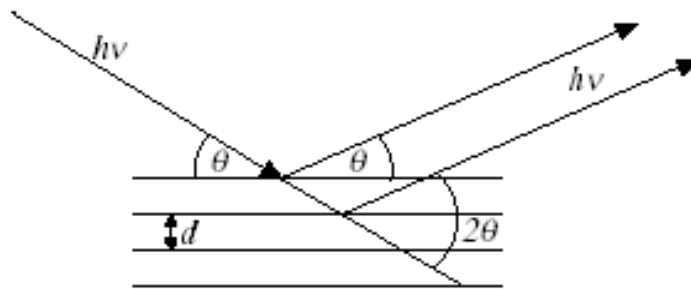


Fig.18.Représentation des plans atomiques en position de diffraction

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle θ (Fig.18), des interférences constructives et des pics dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg (Eq.1) est vérifiée. Cette loi relie la distance d entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde λ des rayons X et l'angle θ :

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots$$

$n = 1, 2$, désigne l'ordre de la diffraction.

L'origine de ces interférences est le champ électromagnétique créé par les rayons X incidents qui font vibrer les atomes du cristal, ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'onde de même longueur (d'onde) que celle du faisceau incident.

Le grand nombre d'atomes conduit à la création d'une infinité de sources cohérentes ; ainsi les interférences émises par ces sources conduisent par addition dans certaines directions à un rayonnement intense ; ce phénomène est appelé diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir les informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics)
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur)
- les défauts d'empilement (forme des pics)
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions)

3.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Principe de fonctionnement

Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons primaires est envoyé afin de balayer la surface de l'échantillon que nous désirons caractériser. En fonction de la nature physico-chimique de sa surface, des électrons secondaires, rétrodiffusés ou Auger sont émis, certains électrons sont transmis et d'autres donnent lieu à de la cathodo-luminescence et des rayons X.

Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. La figure ci-après (Fig.19) montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

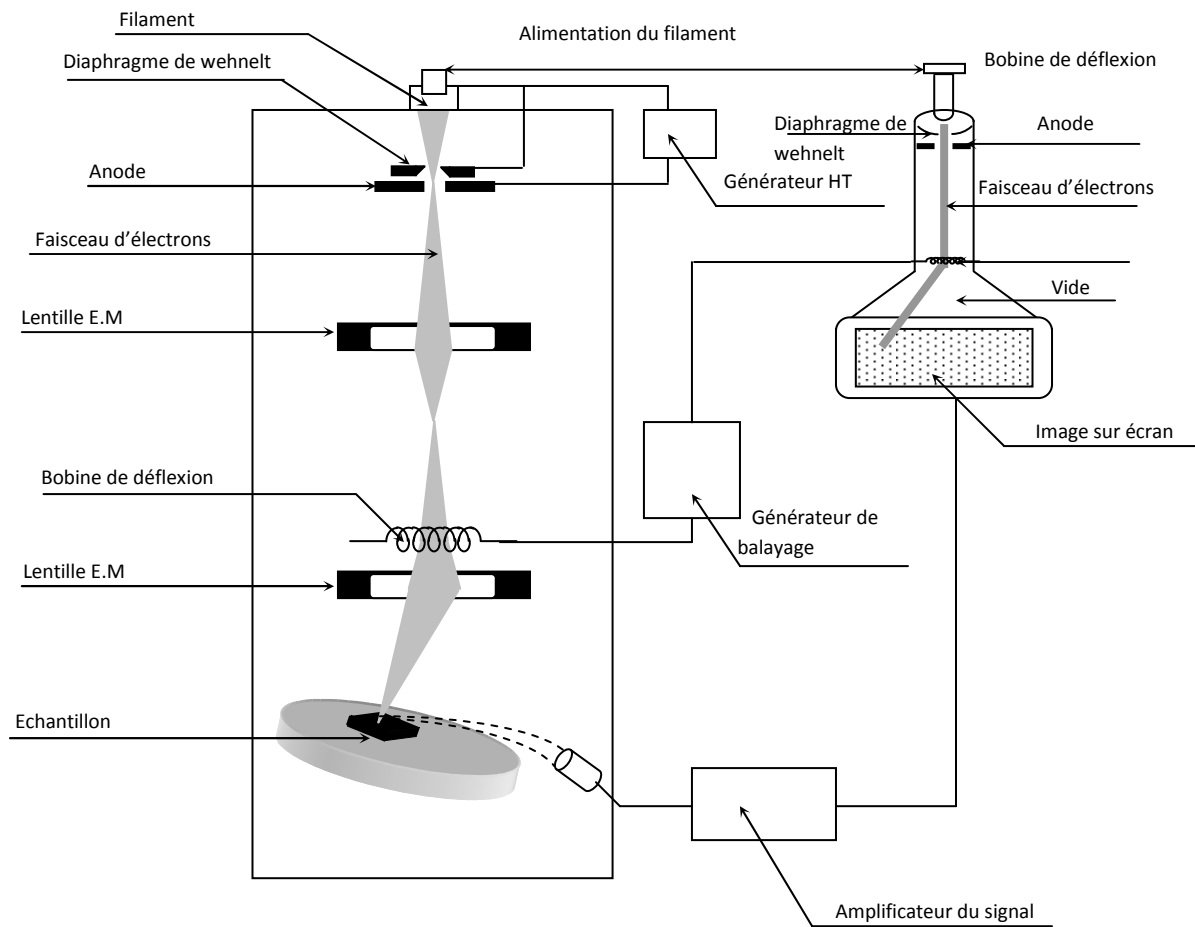


Fig.19.Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [31]

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 :

a- Les électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté.

Les électrons secondaires proviennent des couches superficielles, c'est pour cette raison qu'ils sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

b- Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont une énergie relativement élevée, beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.

Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

c- Les électrons Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger).

Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les **électrons Auger** possèdent une très faible énergie et **sont caractéristiques de l'atome** qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie.

Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. On parle alors d'« analyse Auger » ou de « spectrométrie Auger ». Le niveau du vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, en général de l'ultravide.

d- Les rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon est donnée ci-dessous(Fig20) :

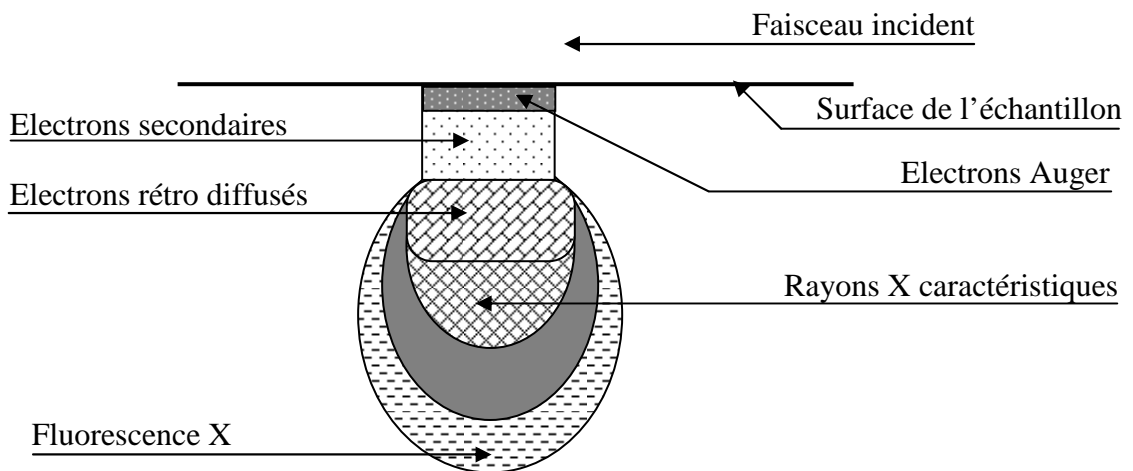


Fig20.Représentation de Poire de diffusion

3.4. Caractérisation physico-chimique

3.4. 1. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS)

Le microscope 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 donc d'analyser en un point de l'image de son choix. 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.21) 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.

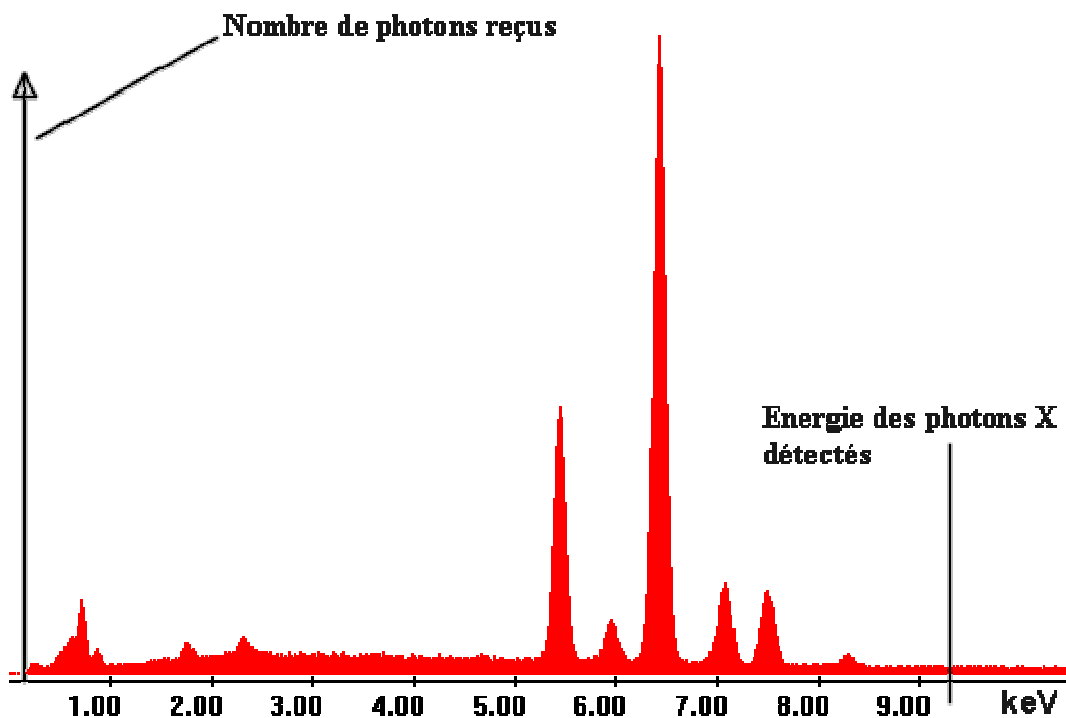


Fig.21.Histogramme d'un Spectre EDS [35]

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.

3.5. Méthodes de caractérisations électriques

- la méthode des quatre pointes
- la méthode de Hall-Vander Pauw

3.5.1. La méthode des quatre pointes

Cette méthode est utilisée pour la mesure de la résistivité de lingots, de tranches ou pour une couche déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. Le principe de la méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes (Fig.22) métalliques alignées ou disposées en carré.

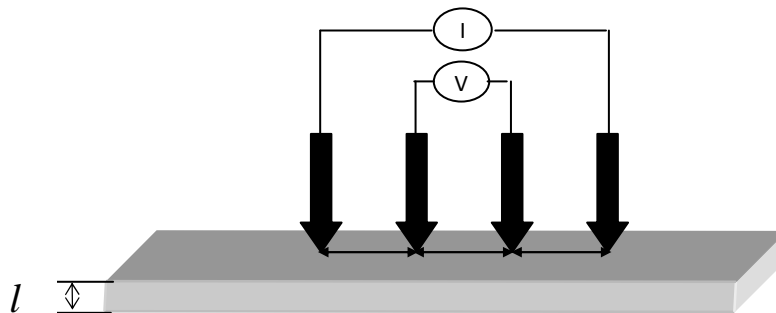


Fig.22.Schéma du principe de la méthode des quatre pointes

Dans le cas des pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant et les deux pointes internes servent à mesurer la différence de potentiel ΔV , ce qui va permettre de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$. Dans le cas des échantillons semi infinis, le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante [32] :

$$\rho = 2 \pi L \frac{|\Delta V|}{I}$$

Avec L : la distance entre les points.

En général, les échantillons étudiés sont de dimensions finies qui peuvent être de même grandeur que l'espacement entre les pointes. Pour cela un facteur correctif, F , est introduit dans le calcul de la résistivité. Ce facteur correctif dépend de l'épaisseur de la couche ainsi que de la distance des pointes aux bords de la couche.

Des courbes donnant les valeurs de F pour différentes configurations des pointes et des paramètres géométriques sont disponibles et peuvent être consultées.

Dans le cas des échantillons bidimensionnels dont l'épaisseur l , est petite devant la distance entre les pointes L , l'expression de la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} l \frac{|\Delta V|}{I} = 4.53 l \frac{|\Delta V|}{I}$$

R_{\square} est donnée par :

$$R_{\square} = 4.53 \frac{|\Delta V|}{I}$$

3.5.2. La méthode de Vander Pauw

La méthode de Hall-Vander Pauw est très utilisée, elle permet de mesurer la tension de Hall ainsi que la résistivité d'un matériau de forme quelconque muni de quatre contacts ohmiques déposés sur la périphérie.

Si la mesure est effectuée sur une couche mince, celle-ci doit être réalisée sur substrat isolant ou isolé par une jonction.

La première étape de cette méthode consiste en la détermination de la résistivité ρ en mesurant les résistances R_A et R_B comme indiqué sur la figure ci-après (Figure 23a et 23 b).

La résistivité de la couche mince est donnée par la relation ci-après [32]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot e (R_A + R_B) \cdot f}{2 \cdot \ln 2}$$

e : épaisseur de la couche

f : fonction de R_B/R_A

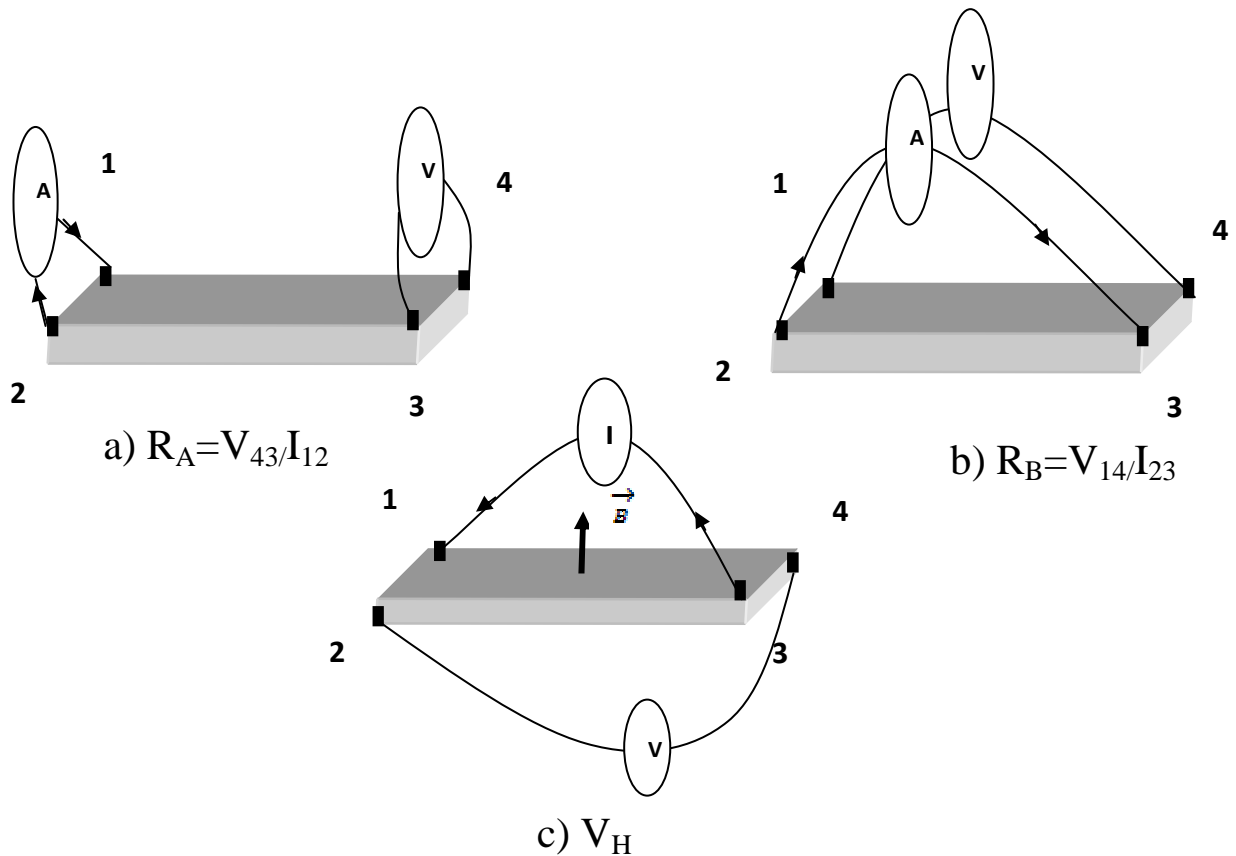


Fig.23. Représentation schématique de la méthode de Hall-Vander Pauw

En appliquant un champ magnétique B normal aux plans de la couche le champ de Hall s'établit ce qui va engendrer la tension de Hall V_H . Connaissant la résistivité de la couche, la mobilité des porteurs et leurs concentrations sont données par les expressions suivantes :

$$\mu_H = \frac{e \cdot V_H}{B \cdot I \cdot \rho}$$

$$n = \frac{1}{q \cdot \mu_H \cdot \rho}$$

e : épaisseur [cm]

V_H : tension de Hall [V]

B : champ magnétique [T]

I : courant [A]

ρ : résistivité [Ω.cm]

q : charge de l'électron [c]

3.6. Méthode de caractérisation optique

3.6.1. Méthode de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique d'analyse qui est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à analyser.

Les points forts de cette méthode sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres) ainsi que la possibilité de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel.

a- Principe de l'ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie consiste à envoyer une lumière polarisée rectilignement ayant une composante P parallèle au plan d'incidence et une composante S perpendiculaire au plan d'incidence, après réflexion la lumière est polarisée elliptiquement(Fig.24).

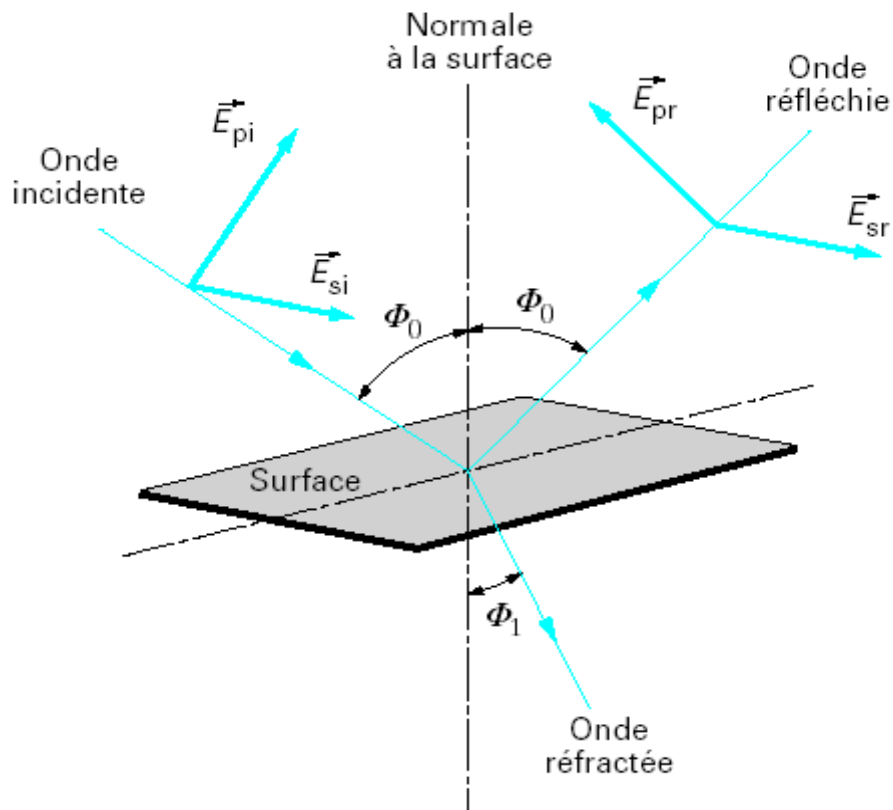


Fig.24. Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon [33]

\vec{E}_{pi} : composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident

\vec{E}_{si} : composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident

\vec{E}_{pr} : composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi

\vec{E}_{sr} : composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi

Φ_0 : angle d'incidence

Φ_1 : angle de réfraction

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie est donnée par :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j \Delta) = \rho$$

Avec

r_p : le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j \delta_p)$$

r_s : le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j \delta_s)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$$

Avec

Δ : différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction Φ_1 est régi par la loi de Descartes:

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1$$

Avec

N_0 indice du milieu 0 (milieu extérieur), $N_1 = n_1 + jk_1$ indice du substrat, avec n_1 indice (réel) de réfraction et k_1 coefficient d'extinction du milieu 1.

b- Montage optique d'un ellipsomètre

Plusieurs techniques de mesure de polarisation par réflexion existent ; elles utilisent toutes le montage optique suivant(Fig.25) :

Une source, un polariseur, un analyseur, un détecteur. Ce sont les constituants de base auxquels peuvent être ajoutés différents éléments comme des modulateurs ou un compensateur.

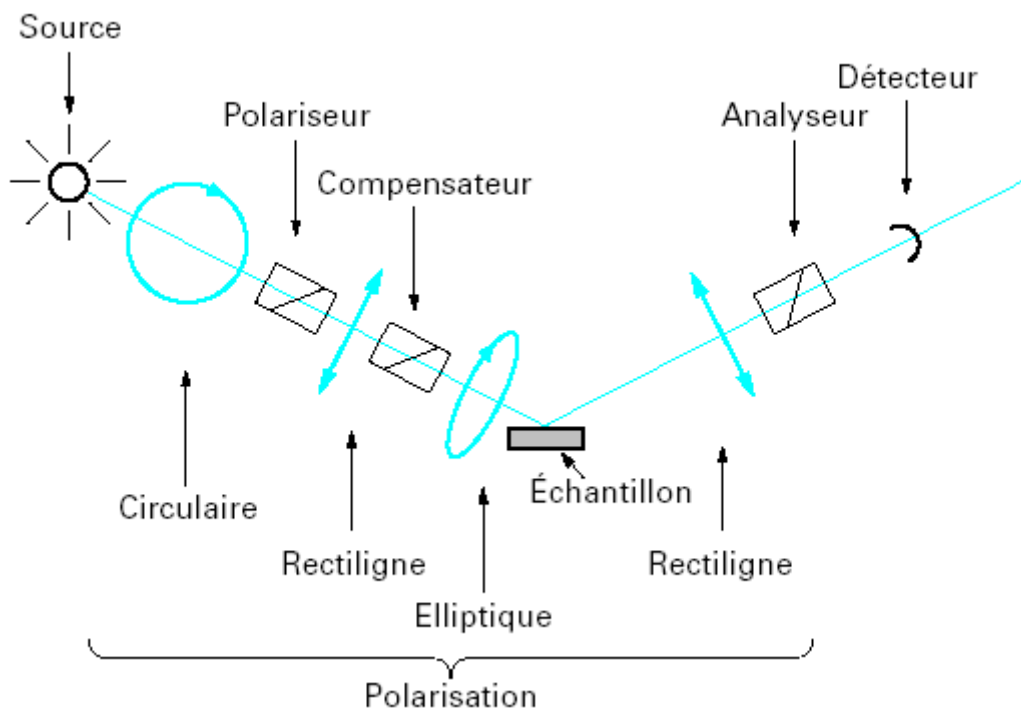


Fig .25 .Schéma d'un montage optique d'un ellipsomètre

Chapitre III

Réalisation Expérimentale et Caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode que nous avons choisie pour la réalisation des dépôts du bisulfure de molybdène (MoS_2) sous forme de couches minces sur des substrats de silicium et de verre ainsi que les recuits thermiques auxquels ces dépôts seront soumis. Nous allons ensuite présenter les résultats de la caractérisation des dépôts obtenus suivis des interprétations correspondantes.

1. Réalisation expérimentale

La technique que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts du bisulfure de molybdène est une technique de dépôt par voie chimique de la famille des dépôts en solution CSD (Chemical Solution Deposition).

Le procédé pour lequel nous avons opté pour former les films minces de MoS_2 est le trempage-retrait ou "dip-coating".

Avantages de cette méthode :

- c'est une technique à faible coût ; en effet, une tournette et un four, suffisent à la mise en œuvre de ce genre de dépôt.
- le procédé trempage-retrait permet l'obtention de dépôts de MoS_2 par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C).
- les précurseurs peuvent être liquides ou solides, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes. Le dosage de chaque élément dans la solution peut se faire très facilement en ajustant la concentration des précurseurs.
- le pouvoir de contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.

1.1. Mise en œuvre de la méthode trempage-retrait

Le montage que nous avons utilisé pour la réalisation de cette méthode est très simple à mettre en œuvre, il est constitué d'un récipient inerte chimiquement et supportant des températures proches de la température ambiante (20 à 150 °C) dans lequel nous avons réalisé une solution homogène à partir de précurseurs solides dilués dans des solvants bien déterminés.

La solution que nous avons réalisée est réchauffée à l'aide d'une résistance électrique chauffante afin d'activer les réactions chimiques se produisant entre les précurseurs et solvants utilisés.

Nous avons ensuite fait tremper des substrats (verre, silicium) dans cette solution, puis nous les avons fait ressortir à une vitesse bien définie pour arriver à maîtriser l'épaisseur de la couche mince élaborée.

1.2. Dépôt des couches minces de MoS₂

1.2.1. Préparation des substrats (plaquettes de verre et de silicium)

Les substrats que nous avons utilisés pour le dépôt des couches minces de MoS₂ sont des plaquettes de Silicium monocristallin, de type p, d'épaisseur 450±50 µm et de diamètre 10 cm. Les plaquettes sont découpées en échantillons de différentes dimensions.

Avant le dépôt du MoS₂ sur les échantillons de silicium, l'opération de nettoyage est indispensable pour éliminer les différents contaminants recouvrant leurs surfaces.

Nous avons procédé à leur nettoyage selon les opérations suivantes :

a- Nettoyage des substrats de silicium

- **dégraissage chimique des substrats** : pour éliminer les graisses et les poussières recouvrant la surface des substrats, les échantillons sont traités avec de l'acétone pendant 5 minutes puis rincés à l'eau désionisée et séchés.

- **désoxydation de la surface de silicium** : pour éliminer la couche d'oxyde natif SiO_2 sur la surface du silicium les échantillons sont attaqués par l'acide fluorhydrique (HF à 40 %) puis rincés et séchés.

- **élimination des éléments organiques** : pour enlever les impuretés organiques résiduelles, les substrats sont traités par une solution de $(\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:5\text{H}_2\text{O})$ pendant 10 minutes à une température de 80°C . Ensuite, ils sont rincés à l'eau désionisée puis séchés. Il est à noter que lors de ce traitement, il se forme de nouveau une couche de SiO_2 .

- **Désoxydation** : pour évacuer la couche d'oxyde formée au cours du traitement précédent, les substrats sont attaqués à nouveau par l'acide fluorhydrique (HF à 40 %) puis rincés et séchés.

b- Nettoyage des plaquettes de verre

Le procédé que nous utilisons pour le nettoyage des plaquettes de verre est décrit par la succession des étapes suivantes :

- la première étape consiste à éliminer les différentes poussières présentes à la surface des plaquettes, ceci en les lavant avec une eau savonneuse ou un détergent. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée.

- La seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone, afin d'enlever les empreintes présentes à la surface des plaquettes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

- Avant de terminer, les plaquettes sont introduites dans de l'alcool, dans notre cas du méthanol, puis séchées par un flux d'argon.

1.2.2. Préparation de la solution (sol précurseur) pour le dépôt du MoS_2

Dans ce présent travail nous avons réalisé deux solutions avec une concentration massique de 0,5g/ml en utilisant le méthanol(CH_3OH) comme solvant, dans lequel nous avons dissous du thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) qui est une source de soufre avec l'un des deux précurseurs : du monomolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) ou du Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) qui sont une source de molybdène. Les précurseurs et le solvant utilisés sont représentés sur le tableau qui suit (Tab. 5).

Solution	Précurseur source de Molybdène	Précurseur source de soufre	Solvants
01	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	NH_4SCN	CH_3OH
02	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$	NH_4SCN	CH_3OH

Tab.5.Représentation de la composition des solutions élaborées

La réaction chimique menant au dépôt du MoS_2 est la suivante :



Le dépôt du MoS_2 se fait sur les substrats de silicium et de verre que nous avons introduits dans les solutions préparées.

1.2.3. Le traitement thermique des échantillons (les recuits)

Une fois que les dépôts sont réalisés sur les substrats, ces derniers seront transférés dans un four conventionnel tubulaire de marque **Lenton tube Furnaces**. Ce four est horizontal, muni d'un tube de longueur 1200 mm et de 80 mm de diamètre. La figure 26 représente une photographie du four.



Fig.26. Photographie du four tubulaire horizontal

Les couches sur substrat à traiter thermiquement sont placées à l'intérieur du four (dans un tube en pyrex) sous un flux d'argon. Pour la détermination de l'influence des températures de recuit sur les propriétés de ces couches déposées, nous les avons soumises à de différentes températures (**de 300°C et 450°C**) pendant des durées **de 15min**.

Une fois que l'opération de recuit est terminée, nos échantillons seront présentés aux caractérisations.

1.3. résultats et interprétation

1.3.1. Propriétés morphologiques

Les figures ci-après représentent les images de surfaces de nos échantillons (01A, 01B, 02C, 02D), obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB) de type JSM 6360LV de la Division Caractérisation du CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancés).

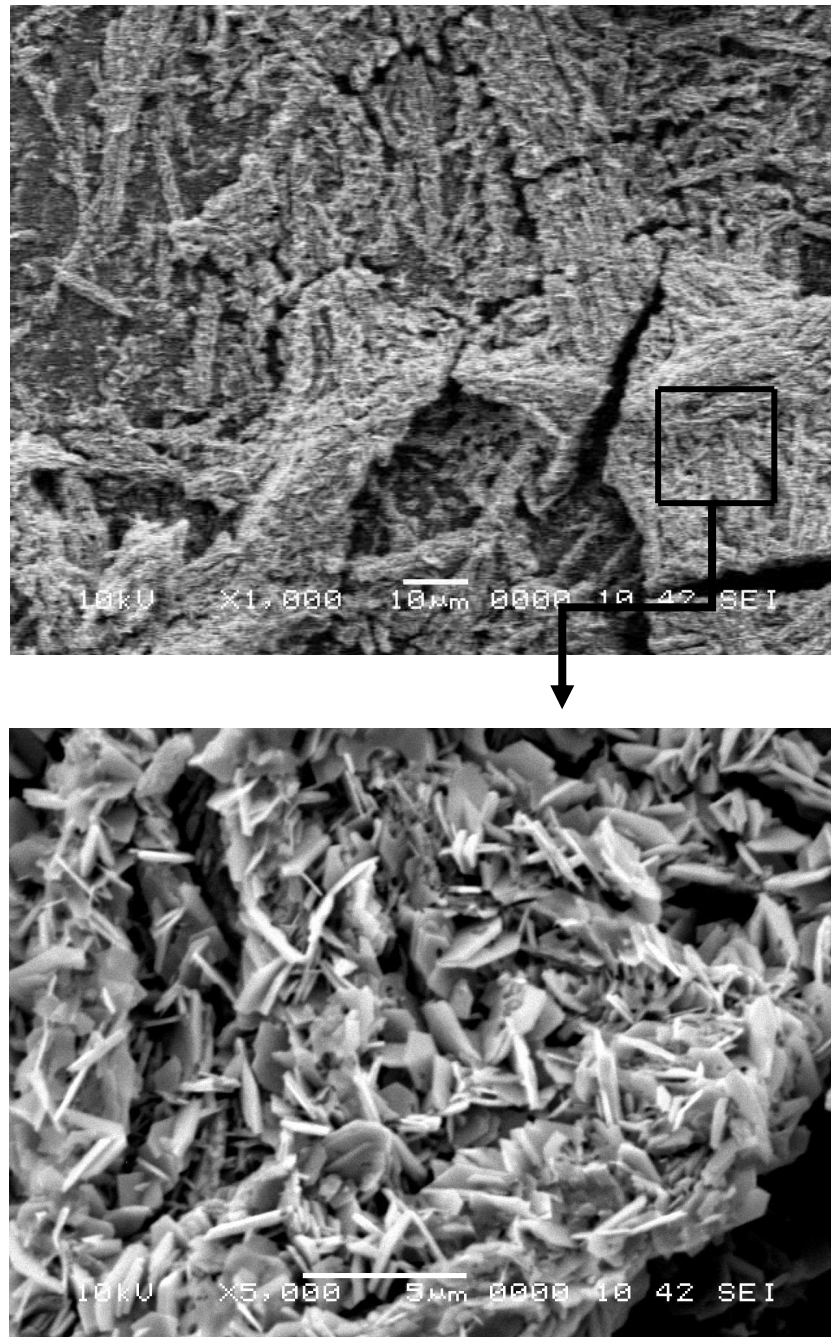


Fig.27.a. Images MEB de MoS₂(Ech01A) recuit à 300°C avec deux agrandissements différents

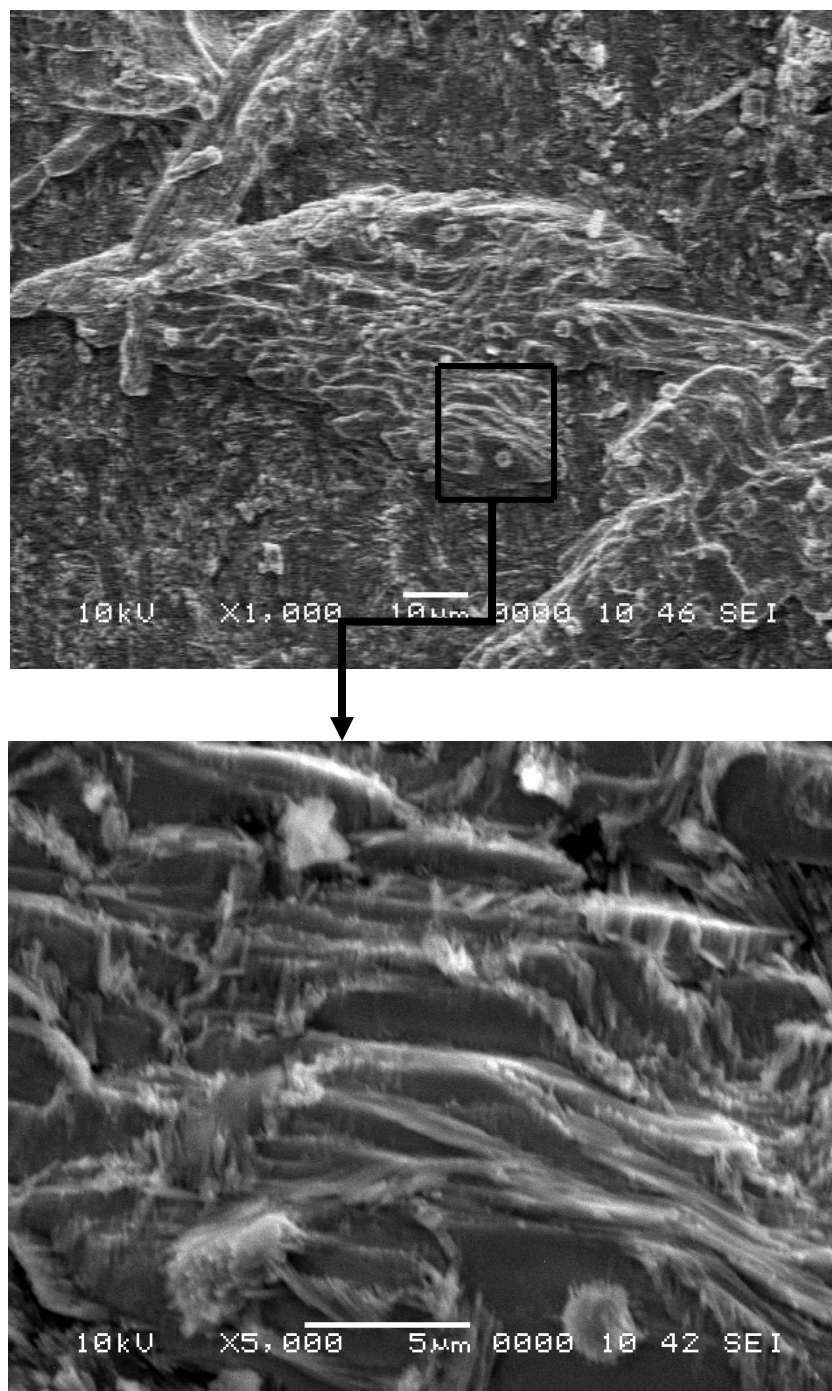


Fig.27.b. Images MEB de MoS₂ (Ech01B) recuit à 450°C avec deux agrandissements différents

Les figures 27.a et 27.b représentent des images MEB de couches minces de MoS₂ élaborées par la méthode **trempage-retrait** en utilisant du **Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté** ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) comme précurseur-source de molybdène, ces couches sont recuites à différentes températures (300°C et 450°C).

Sur la figure 27.a nous observons un dépôt de matière assez épais et non uniforme, avec un agrandissement de X5000 nous observons clairement la formation de cristallites en forme de « plaquettes » d'une épaisseur de l'ordre de 0,2 à 0,3µm orientées selon différentes directions, ce qui nous mène à dire que le MoS₂ dans ce cas est sous sa forme amorphe. Cet aspect est dû aux faibles températures et temps de recuit.

Sur la figure 27.b qui est une image MEB d'une couche de MoS₂ recuite à une température de 450°C, nous remarquons un amincissement de la couche déposée ainsi qu'une formation de régions de dépôt présentant une structure feuilletée, ce qui est très visible sur l'image MEB avec un agrandissement de X5000. Cet aspect de ce dépôt peut être expliqué par l'obtention d'une meilleure cristallisation du MoS₂ ainsi qu'une meilleure orientation de ses cristallites, ce qui est le résultat de l'augmentation de la température du recuit thermique.

Les figures ci-après (Fig.28.a et Fig.28.b) représentent les images MEB de couches minces de MoS₂ élaborées avec la méthode de trempage- retrait, nous avons utilisé du **monomolybdate d'ammonium** ($(NH_4)_2MoO_4$) comme précurseur-source de molybdène. Ces couches sont recuites à différentes températures (300 et 450°C).

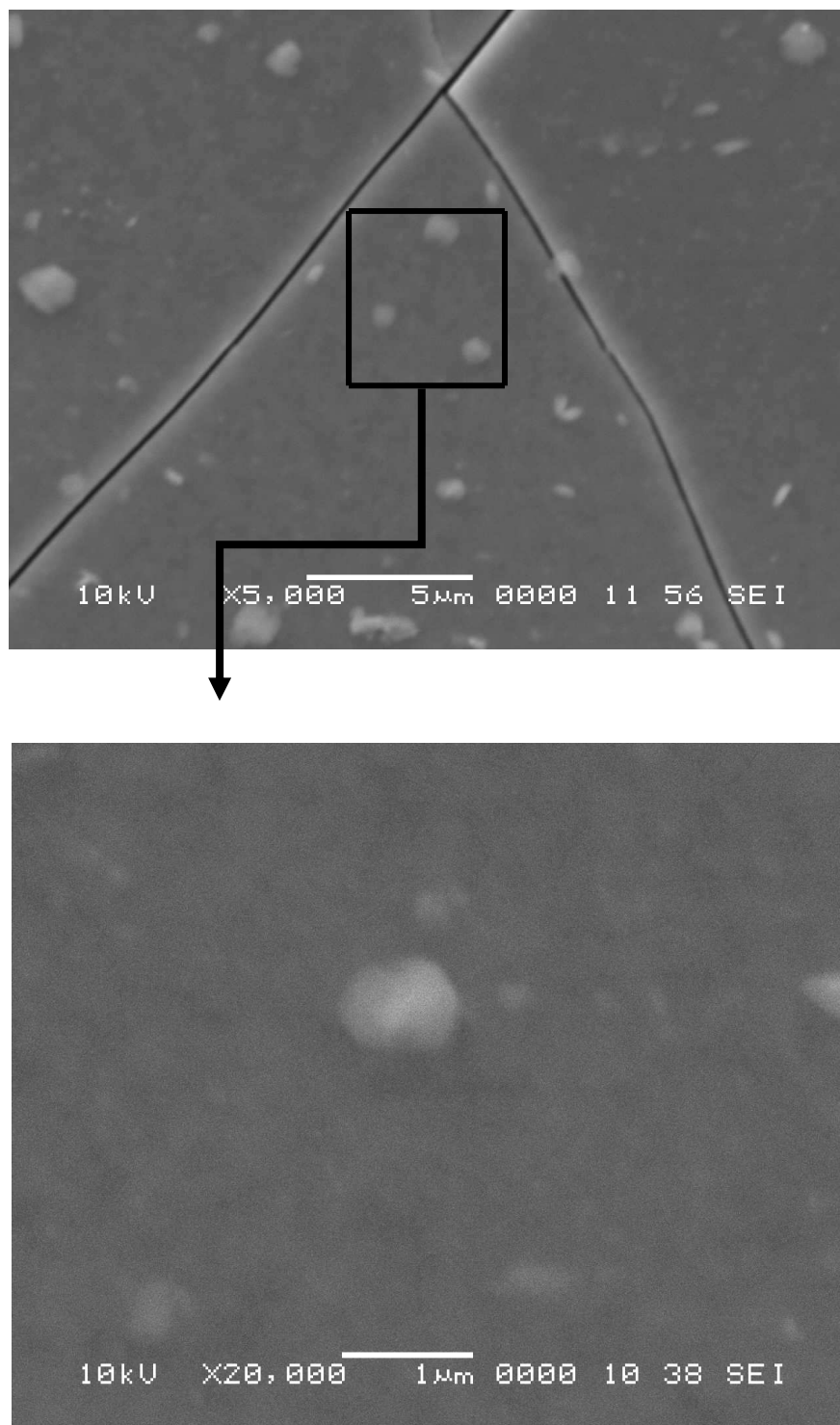


Fig.28.a. Images MEB de MoS₂ (Ech02C) recuit à 300°C avec deux agrandissements différents

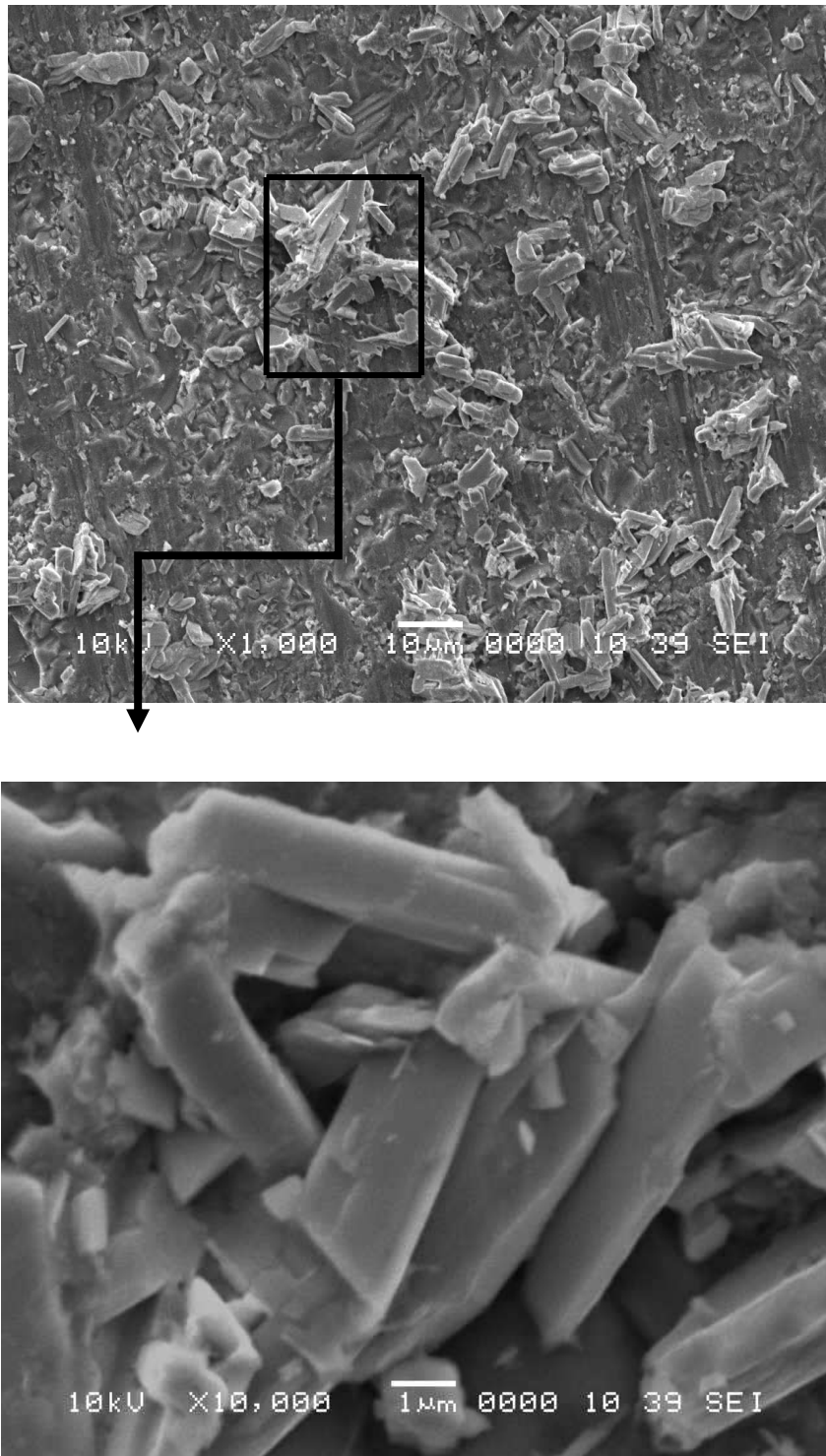


Fig.28.b. Images MEB de MoS₂ (Ech02D) recuit à 450°C avec deux agrandissements différents

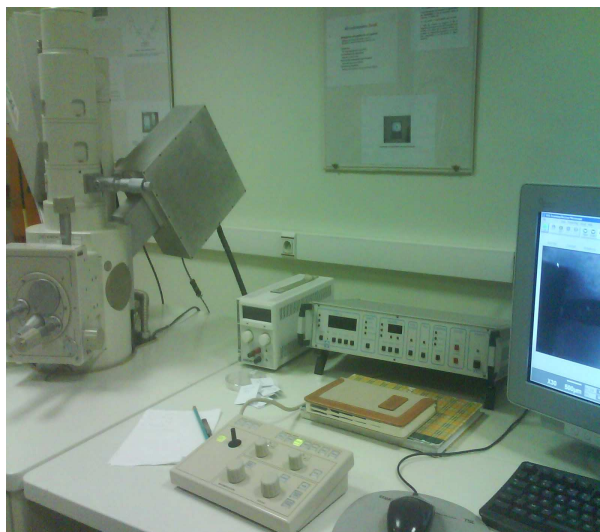
La figure 28.a présente une image MEB d'une couche mince de MoS_2 traitée à une température de recuit de 300°C , on remarque dans cette image que la couche déposée est assez lisse et uniforme avec quelques grains de couleur blanche (sur l'image) qui peuvent être des résidus des précurseurs utilisés pour son élaboration qui n'ont pu faire l'objet de réaction.

Après un recuit thermique à 450°C (Fig.28.b), nous remarquons un changement de l'aspect de la surface où un dépôt non uniforme est apparu qui est formé d'agrégats regroupant des cristallites de forme proche de parallépipèdes de taille de l'ordre de 7 à $8\mu\text{m}$ de longueur et de $3\mu\text{m}$ de largeur avec une épaisseur de l'ordre de $0,5\mu\text{m}$. Ce changement est dû à la température de recuit thermique utilisée.

1.3.2. Propriétés physico-chimiques

- Caractérisation par EDS

Le microscope utilisé est un Jehol JSM 6360LV de la division caractérisation du CDTA. Cet appareil est équipé d'un détecteur de rayons X de type SUTW-SAPHIRE pour l'analyse EDS, l'appareil est piloté par deux micro-ordinateurs, l'un est utilisé pour l'acquisition et la visualisation de l'image de la partie analysée, pendant que l'autre est utilisé pour l'enregistrement et le traitement des spectres (EDS) de cette partie. Le traitement des spectres et le calcul des concentrations se fait par un logiciel qui fait appel à une méthode de calcul intégrant la correction ZAF. La figure ci-après (Fig.29) représente une photographie du MEB que nous avons utilisé.



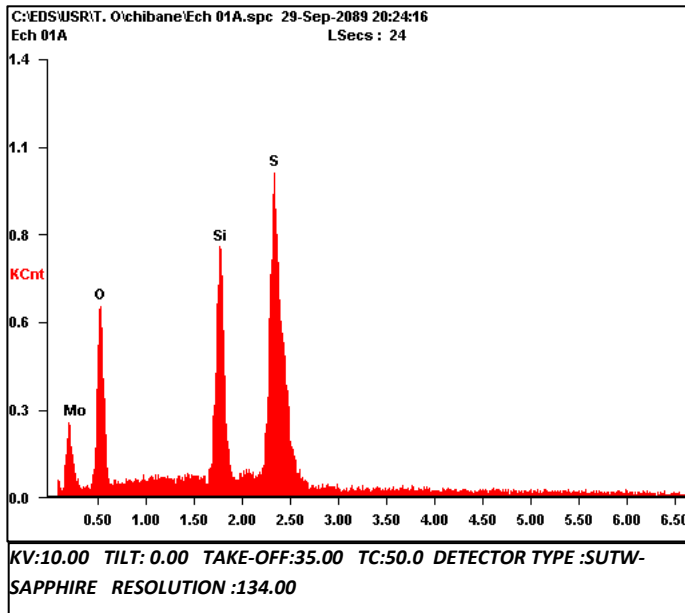
a)



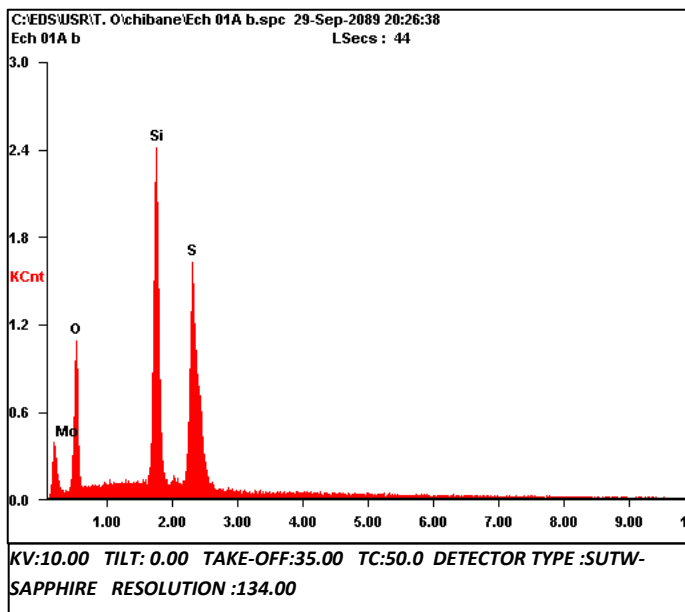
b)

Fig.29.a) Photographie du MEB, b) Porte substrat positionné à l'intérieur du MEB

Nous avons effectué l'analyse EDS pour pouvoir déterminer les quantités de chaque élément chimique présent dans nos dépôts. Les figures 30 et 31 présentent les spectres EDS de nos échantillons, les pics indexés sont caractéristiques de chaque élément chimique contenu dans la couche mince de MoS₂ déposée. La concentration de ces derniers est donnée à côté de chaque spectre correspondant



O K	34.00	73.36
Mo L	61.97	22.30
S K	04.03	04.34



O K	35.34	74.46
Mo L	60.62	21.30
S K	04.04	04.24

Fig.30.a. Spectre EDS dans deux endroits différents de l'échantillon Ech01A recuit à 300°C

Wt % : Concentration massique
 At % : Concentration atomique
 KV : Tension d'accélération des é en KV
 TILT: Angle d'inclinaison de l'échantillon
 TAKE-OFF : Angle d'inclinaison par rapport à la verticale de l'échantillon
 TC: Température de l'échantillon pendant l'analyse
 DETECTOR TYPE : Type de détecteur

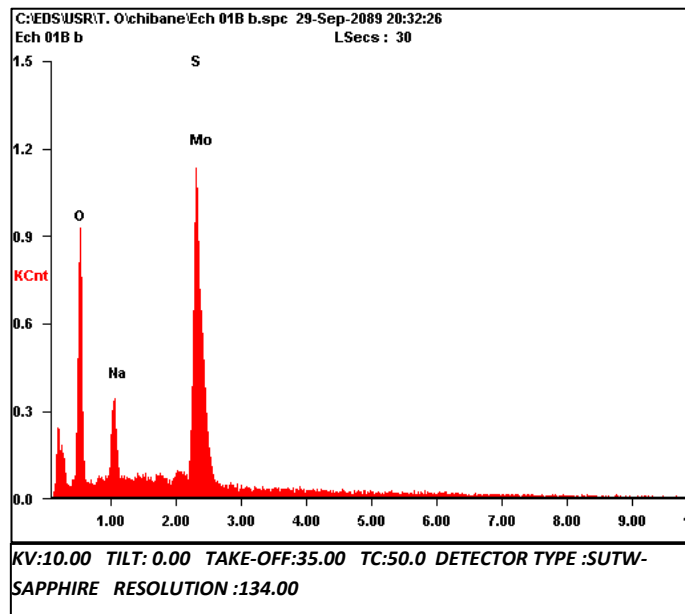
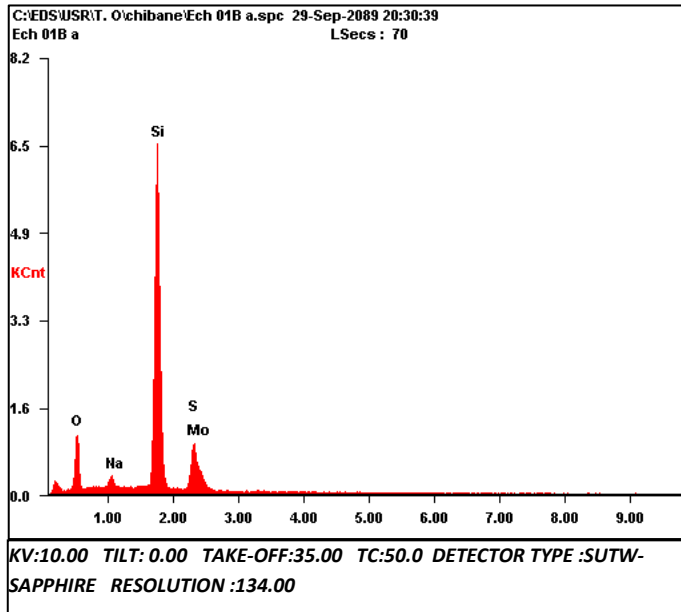


Fig.30.b. Spectre EDS dans deux endroits différents de l'échantillon Ech01B recuit à 450°C

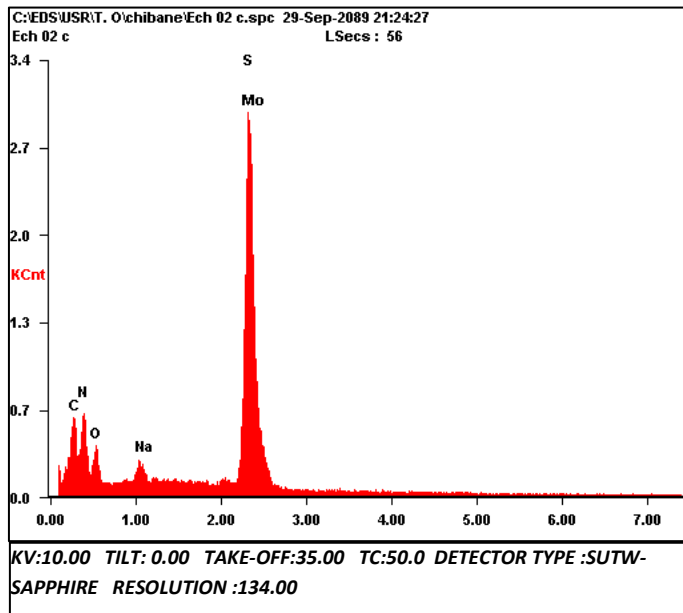
Wt % : Concentration massique
 At % : Concentration atomique
 KV : Tension d'accélération des é en KV
 TILT: Angle d'inclinaison de l'échantillon
 TAKE-OFF : Angle d'inclinaison par rapport à la verticale de l'échantillon
 TC: Température de l'échantillon pendant l'analyse
 DETECTOR TYPE : Type de détecteur

La figure 30.a représente le spectre EDS correspondant à deux endroits d'une couche de MoS₂ recuite à une température de 300°C. Les pics présents sur cette figure sont ceux caractéristiques des couches K de l'oxygène (O), L du molybdène(Mo) et K du soufre (S) ce qui correspond aux constituants de la couche mince déposée.

Pour la concentration atomique du Molybdène elle est de 22,30 % contre une concentration atomique du Soufre de 04,34 %, ce qui nous mène à conclure que la formation du MoS_2 déficitaire en soufre c'est-à-dire que le MoS_2 obtenu n'est pas stoechiométrique et qu'une faible quantité de MoS_2 se serait formée ; du molybdène en lui-même se serait déposé, ceci étant dû à un manque de soufre qui ne peut être comblé que par un jet d'un gaz de soufre lors d'un recuit supplémentaire. La figure 30.b représente les spectres EDS de la même couche mince recuite à une température de 450°C.

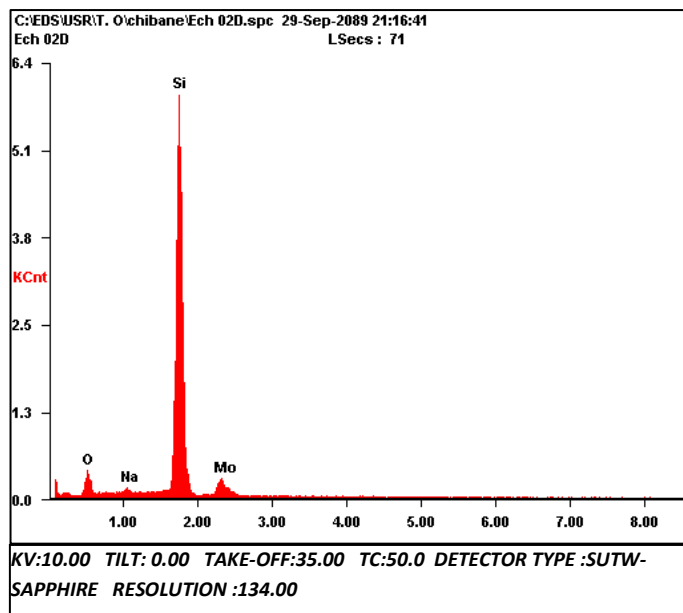
Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la température de recuit les concentrations massique et atomique de l'oxygène augmentent, un phénomène qu'on explique par l'absorption de l'oxygène de l'air par la surface de l'échantillon. Dans ce spectre EDS de la figure 30.b, nous observons aussi l'apparition du pic caractéristique de la couche K du sodium(Na) ce qui est dû certainement à une contamination externe.

Avec l'augmentation de la température le pourcentage atomique du Mo et du S s'est amélioré (13,65 % de Mo et 04,57 % de S) : à ce niveau nous pouvons estimer que la formation de MoS_2 s'est réalisée sous l'effet du recuit en même temps que celle de l'oxyde de Molybdène MoO_x , ceci du fait de la présence de l'Oxygène observé sur le spectre EDS.



C K	20.01	36.60
N K	20.61	32.33
O K	07.25	09.95
Na K	01.23	01.18
MoL	32.74	07.50
S K	18.16	12.44

Fig.31.a. Spectre EDS Ech02C recuit à 300°C



O K	48.04	84.72
MoL	51.96	15.28

Fig.31.b. Spectre EDS Ech02D recuit à 450°C

Wt % : Concentration massique
 At % : Concentration atomique
 KV : Tension d'accélération des é en KV
 TILT: Angle d'inclinaison de l'échantillon
 TAKE-OFF : Angle d'inclinaison par rapport à la verticale de l'échantillon
 TC: Température de l'échantillon pendant l'analyse
 DETECTOR TYPE : Type de détecteur

La figure 31.a présente le spectre EDS d'un dépôt de MoS_2 élaboré sous des conditions que nous avons déjà expliquées, le recuit est effectué à une température de 300°C .

Dans cette figure nous observons l'apparition de plusieurs pics caractéristiques de couche K du carbone(C),couche K de l'azote(N) ,couche K de l'oxygène (O),couche K du sodium (Na),couche L du molybdène et couche K du soufre. L'obtention de pics de (C,N,O, Na) est dû aux contaminations externes ,car le dépôt s'est effectué à l'air libre.

Le pourcentage atomique du Mo et du S est respectivement de 07,50%,12 ,44 % : ce résultat est prometteur, nous retrouvons des porcentages atomiques du soufre et du molybdène proches d'un rapport 2/1(deux atomes de S pour un atome de Mo) qui permet de conclure à une formation de MoS_2 stoechiométrique.

Sur la figure 31.b qui représente le même échantillon avec une température de recuit de 450°C , nous observons deux spectres seulement : celui caractéristique de la couche K de l'oxygène et celui caractéristique de la couche L du molybdène. Nous pourrions expliquer la disparition des spectres EDS de (C, N, S) par :

- l'évaporation du soufre due à l'augmentation de la température
- une association du carbone avec l'oxygène de l'air pour former du CO_2
- l'association de l'azote avec l'hydrogène pour former du NH_3

Ces deux gaz (CO_2 et NH_3) se sont évaporés lors du traitement thermique.

D'après les expériences que nous avons réalisées, nous avons constaté que parmi les précurseurs utilisés, le thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) et le monomolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) donnent de meilleurs résultats.

Nous avons aussi constaté que la température du traitement thermique peut améliorer l'état de surface des couches de MoS_2 déposées cependant, une température très élevée peut induire un déficit en soufre dans le MoS_2 , d'où la nécessité de l'optimisation des paramètres de dépôts.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons dans le cadre de notre travail étudié les propriétés structurales et électroniques du bisulfure de molybdène MoS_2 qui est un semi-conducteur lamellaire pouvant présenter des caractéristiques intéressantes pour son utilisation dans les dispositifs à conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. En effet, déposer du bisulfure de molybdène sur un substrat de silicium de dopage adéquat peut former une structure à hétérojonction de type redresseur.

Le dépôt de ce matériau se fait en couches minces c'est pour cela que nous avons étudié et présenté un état de l'art des différentes techniques d'obtention du MoS_2 en couches minces. Nous y avons déduit les paramètres influençant sur la qualité des dépôts de chacune de ces techniques. Ce type d'élaboration nécessite la maîtrise des techniques de caractérisation aussi bien structurales qu'optiques et électriques. Nous avons dans ce sens étudié celles nous permettant de déterminer les paramètres électriques optiques et morphologiques, et d'apprécier et de choisir les couches les meilleures possibles pouvant servir dans l'élaboration de cellules solaires.

La partie expérimentale de notre travail porte sur trois aspects ; nous avons choisi pour la mise au point des dépôts, une technique pour élaborer des couches de MoS_2 sur substrat de silicium et de verre.

Nous avons opté pour la mise au point de nos dépôts, une technique de la famille des dépôts en solution CSD (Chemical Solution Deposition), il s'agit de la technique basée sur le procédé trempage-retrait ou "dip-coating".

Nous avons utilisé différents précurseurs servant à l'obtention de ces couches minces et opté pour des choix adéquats de ces derniers pour notre méthode. La qualité des dépôts réalisés est complétée et améliorée par des recuits dans un four électrique. Nous avons expérimentalement effectué ces recuits en faisant varier la température nécessaire à ces dépôts et nous avons déterminé ceux menant à l'obtention de couches MoS_2 présentant les caractéristiques les plus convenables.

Nous avons caractérisé les aspects morphologiques des couches obtenues à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB.

Il était nécessaire aussi, vu, les différents précurseurs utilisés de déterminer la composition en éléments constituant les couches minces du matériau que nous avons élaborées. Nous avons utilisé pour cela la technique de Spectroscopie à Dispersion d'Énergie EDS. Nous avons pour ce faire étudié et maîtrisé le fonctionnement de ces techniques puis nous les avons employé pour caractériser les différents dépôts que nous avons obtenus.

En perspective, il serait intéressant d'optimiser expérimentalement les dépôts sur substrat de silicium de différentes structures et propriétés électroniques afin d'avoir la meilleure tension de circuit ouvert de l'hétérojonction MoS₂/Si afin de réaliser, à l'aide de contacts ohmiques nécessaires, un dispositif photovoltaïque.

Les résultats obtenus confirment bien la formation de couches minces de bisulfure de molybdène et leur dépôt sur substrat de silicium et de verre.

La méthode que nous avons utilisée dans la technique de trempage est une technique manuelle, ceci a conduit à constater des non uniformités des dépôts sur la surface des substrats dues à la non uniformité de la vitesse de trempage. Un montage permettant le contrôle de la vitesse de trempage des substrats dans la solution chimique permettra une amélioration de ces couches et donneront naissance avec le choix adéquat du type et de la conductivité du silicium utilisé une structure de type redresseur pour une utilisation comme cellule photovoltaïque.

Bibliographie

1. C. Ballif, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS_2 et MoS_2 en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat es Science, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1998).
2. L. Cizaire, Lubrification limite par les nanoparticules, Thèse de Doctorat, École Centrale de Lyon, (2003).
3. Document Internet, www.librecours.org/documents/4/402.
4. Document Internet, www.fr.wikipedia.org/wiki/Molybdénite.
5. Document Internet, [www.labos.upmc.fr/lcmcp,Oxydes lamellaires et nanotubes inorganiques](http://www.labos.upmc.fr/lcmcp,Oxydes_lamellaires_et_nanotubes_inorganiques).
6. Document Internet, [www.labos.upmc.fr/lcmcp,Des solides lamellaires aux nanotubes inorganiques](http://www.labos.upmc.fr/lcmcp,Des_solides_lamellaires_aux_nanotubes_inorganiques).
7. E. Gourmelon and al, MS_2 (M=W, Mo) photosensitive thin films for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46, (1997) ,115-121.
8. P. Roy and al. ,Chemical bath deposition of MoS_2 thin film using ammonium tetrathiomolybdate as a single source for molybdenum and sulphur, *Thin Solid Films*, 496, (2006), 293-298.
9. S.C. Ray, Structure and optical properties of molybdenum disulphide MoS_2 thin film deposited by the dip technique, *Journal of Materials Science Letters* 19, (2000), 803-804.
10. N. Barreau, J.C.Bernède, Low-temperature preparation of MoS_2 thin films on glass substrate with NaF additive, *Thin Solid Films*, 403-404, (2002), 505-509.
11. 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).
12. 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).
13. H. Lee and al., Preparation of transition metal chalcogenide thin films by pulsed laser ablation, *Thin Solid Films*, 277, (1996), 98-100.
14. C. Million, Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).

15. N. T. Mc Devitt and al., The use of raman scattering to study disorder in pulsed laser deposited MoS₂ films, *Thin Solid Films*, 240, (1994), 76-81.
16. R. Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2006).
17. J. Cheon and al., Chemical Vapor Deposition of MoS₂ and TiS₂ Films From the Metal-Organic Precursors Mo(S-*t*-Bu)₄ and Ti(S-*t*-Bu)₄, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 1847-1853.
18. Otsuka. S and al., Comparisons of (silox)₃MX/R (M=Mo,W; silox =^tBu₃SiO), *Am. Chem. Soc.*,103, (1981), 3011-3023.
19. W. K. J. Hoffman, Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride, a-C₃N₄, *Mater. Sci.*, 23, (1988), 3981-3986.
20. 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).
21. J. Baglio and al., Growth and characterization of n-WS₂ and niobium-doped p-WS₂ single crystals, *J. Solid State Chem.*, 49, (1983), 166.
22. S.H. Burungale and al., Chemical synthesis and compositional analysis of mixed [Mo(S_{1-x}Se_x)₂] semiconductor thin films, Department of Chemistry, Shivaji University, Kolhapur 416004, M.S. India.
23. Ch. Sommerhalter and al., Investigation of acceptors in p-type WS₂ by standard and photo-assisted scanning tunneling microscopy/spectroscopy, *Sci. Technol. B* 15, (1997), 1876.
24. M.K. Argawal, K. Nagreddy, and P. Patel, *Krist. Tech.* 15, (1980), 65.
25. R. Fivaz and E. Mooser, *Phys. Rev.* 163, (1967), 743.
26. S.H. El-Mahalawy and al., Etude de la résistivité de couches minces polycristallines de MoSe₂, *Phys. Stat. Sol (b)*.79, (1977), 713.
27. R.M.M Fonville, and al., Fundamental absorption edges and indirect band gaps in W_{1-x}Mo_xSe₂(0≤X≤1) , *Phys. Stat. Sol(b)*.85, (1978), 621.
28. G. Salitra, and al, Reactive magnetron sputtering of tungsten disulfide (WS), *Thin Solid Films*, 245, (1994), 180.

29. R. Tenne and al, Characterisation of oriented thin films of WSe₂ grown by Van Der Waals rheotaxy, *Thin Solid Films*, 272, (1996) ,38.
30. E. Galun, H. Cohen, L. Margulis, A. Vilan, T. Tsirlina, G. Hodes, R. Tenne, M. Hershinkel, W. Jaegermann, and K. Ellmer, *Appl. Phys. Lett.* 67, (1995) , 3474.
31. M. Goudjil , Etude et réalisation des dépôts par CVD de ZnO transparent sur silicium. application photovoltaïque, Thèse de Magister, UMMTO (2007).
32. A. Vapaille et R. Castagne, *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*, édition Dunod , Paris, (1990).
33. Frank BERNOUX, Ellipsométrie, *Techniques de l'Ingénieur*, Doc. R 6 490.
34. *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology science, technology, and applications*, Werner Kren, noyes publications, Westwood, New Jersey, USA, (1996).
35. M. Ghasemi, Immobilisation de la trypsine sur un support de polyéthylène fonctionnalisé par voie plasma, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (Paris 6), (2007).