

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU
Faculté du Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par :

M^r :BOUGUERROUMA Kamel

Thème :

*Etude des Chalcogénures de métaux de transition (MoS₂,
WS₂, MoSe₂, WSe₂) en couches minces pour des
applications photovoltaïques.*

Soutenue le 23/05/2016 devant le jury composé de :

BELKAID Mohammed Said	Professeur	UMMTO	Président
ZIANI Rezki	Professeur	UMMTO	Rapporteur
BENSIDHOUM Mohand Outahar	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
HATEM Djedjiga	Maître de Conférences B	UMMTO	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire des technologies avancées du génie électrique (LATAGE) de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Mes remerciements vont avant tout, à ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens à remercier vivement mon Directeur de thèse, Monsieur Ziani Rezki, Professeur au département électronique – UMMTO, pour avoir encadré ce projet. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je souhaite également remercier Madame Chibane Loundja, Enseignante à l'UMMTO pour ses conseils, ses orientations ainsi que pour son aide dans la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BELKAID Mohammed Said, professeur à l'UMMTO, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur BENSIDHOUM Mohand Outahar, et Madame HATEM Djedjiga.

Je souhaite finir en remerciant chaleureusement ma famille. Que ma mère trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour, pour l'éducation qu'elle m'a donné et ses encouragements pendant mon long parcours d'études et de recherche. Un merci très particulier à ma femme Salima pour avoir supporté mes sautes d'humeur et mes angoisses et pour m'avoir aidé à surmonter les périodes difficiles durant la réalisation de ce travail. Je n'oublie pas non plus de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

- ❖ *A la mémoire de mon père Ahmed.*
- ❖ *A la mémoire de mon grand père Saïd.*
- ❖ *A la mémoire de ma grand-mère Fatima.*
- ❖ *A la mémoire de mon oncle Amar.*
- ❖ *A ma très chère mère Dahbia.*
- ❖ *A ma très chère femme Salima.*
- ❖ *A mes très chères enfants : ma fille Ritedj et mon fils Ahmed Anes.*
- ❖ *A ma très chère grand-mère Hadda.*
- ❖ *A mon frère Rabah, sa femme et ses filles Doha et Ikhlas.*
- ❖ *A mon beau père Mahfoud, ma belle mère Djamila.*
- ❖ *A mes amis.*
- ❖ *A tous ceux et celles qui me sont chère(s).*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Etude des semi-conducteurs	
Introduction.....	3
I. 1. Structure de l'état solide	3
I. 1. 1. Structure cristalline.....	3
I. 1. 2. Plan Réticulaire – Indices de Miller.	4
I. 1. 3. Systèmes cristallins.....	4
I. 1. 4. Le système cubique.....	5
a. Structure cristalline « Diamant » (Si, Ge).	5
b. Structure Zinc-Blende (Semi-conducteurs composés	6
I. 1. 5. Réseau réciproque - Zones de Brillouin.	7
a. Réseau réciproque.	6
b. Zones de Brillouin.....	7
I. 2. Structure de bandes d'énergies électroniques.....	9
I. 2. 1. Gap direct et indirect.....	9
I. 2. 2. Remplissage de bandes d'énergie	10
I. 2. 3. Statique de Fermi-Dirac	10
I. 3. Propriétés électroniques et structurales des semi-conducteurs	11
I. 3. 1. La conduction électrique	11
Effet de la température sur la conduction électrique	12
I. 3. 2. Semi-conducteurs élémentaires et semi-conducteurs composés	12
I. 3. 3. Semi-conducteur Intrinsèque	13
I. 3. 3. 1. Densités d'états électroniques et Concentrations des porteurs quasi-libres	14
a. Densité des électrons : Cas de la bande de conduction	14
b. Densité des trous : Cas de la bande de valence.....	14
I. 3. 3. 2. Concentration intrinsèque et niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique	15
a. Concentration intrinsèque	15
b. Niveau de Fermi intrinsèque	16

I. 3. 4. Semi-conducteur extrinsèque	16
I. 3. 4. 1. Notion de dopage	16
a. Semi-conducteur de type n	16
b. Semi-conducteur de type p	17
I. 3. 4. 2. Densité des porteurs	17
a. cas d'un semi-conducteur de type n	18
b. cas d'un semi-conducteur de type p	18
I. 3. 4. 3. Position du niveau de Fermi – Diagrammes d'énergies	18
a. cas d'un semi-conducteur de type n	18
b. cas d'un semi-conducteur de type p	19
I. 4. Phénomènes de transport dans les semi-conducteurs	19
I. 4. 1. Courant de conduction : Mobilité – Conductivité	19
I. 4. 2. Courant de diffusion	20
I. 4. 3. Courant total	21
I. 4. 4. Relation d'Einstein	22
I. 5. Génération, recombinaison et durée de vie des porteurs	22
I. 5. 1. Recombinaison directe électron-trou	22
I. 5. 2. Recombinaison assistée par centres de recombinaison	23
I. 5. 3. Retour à l'équilibre d'un matériau excité	24
I. 6. Techniques d'élaboration des semi-conducteurs	25
I. 6. 1. Cristallogenèse du Silicium	26
I. 6. 1. 1 importance du silicium	26
I. 6. 1. 2 Préparation du Silicium de qualité semi-conducteur	26
I. 6. 1. 3 Tirage de lingots par la méthode Czochralski	27
I. 6. 1. 4. Technique de la fusion de zone	28
I. 6. 2. Elaboration de monocristaux des composés semi-conducteurs	29
I. 6. 2. 1. Technique de Bridgman-Stockbarger verticale	29
I. 6. 2. 2. Technique de Bridgman-Stockbarger horizontale	30
Conclusion	31

Chapitre II : Etude des chalcogénures de métaux de transition MX_2

(MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2).

Introduction	32
II. 1. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme monocristalline	32
II. 1. 1. Structure cristalline	32
II. 1. 2. Propriétés physiques et thermodynamiques	34
II. 1. 3. Propriétés optiques et structure de bandes électroniques	35
II. 1. 4. Propriétés électriques	37
II. 1. 4. 1. Conductivité et mobilité	38
II. 1. 4. 2. Longueur de diffusion, durée de vie	38
II. 1. 4. 3. Dopage	38
II. 1. 5. Domaines d'application	39
II. 1. 5. 1. Application catalytique	39
II. 1. 5. 2. L'intercalation	39
II. 1. 5. 3. La lubrification	40
II. 2. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme de Nanoparticules	40
II. 2. 1. Propriétés et Applications	41
II. 2. 1. 1. Activité catalytique	41
II. 2. 1. 2. Photo-catalyse	41
II. 3. Les chalcogénures MX_2 de métaux de transition sous forme de fullerènes et nanotubes	42
II. 3. 1. Structure de fullerènes et nanotubes	42
II. 3. 2. Synthèse de fullerènes et nanotubes	43
II. 3. 3. Propriétés et applications de fullerènes et nanotubes	46
II. 3. 3. 1. Propriétés électroniques	46
II. 3. 3. 2. Propriétés tribologiques	46
II. 3. 3. 3. Catalyse	47
II. 3. 3. 4. Pointe d'un microscope à force atomique (AFM)	47
II. 4. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme de couches minces	47
Introduction	47
II. 4. 1. Techniques d'élaboration des chalcogénures MX_2 sous formes de couches minces	48
II. 4. 1. 1. Méthode d'exfoliation micromécanique des chalcogénures MX_2	48

II. 4. 1. 2. Méthode d'intercalation et d'exfoliation liquide	49
II. 4. 1. 3. Dépôt par Pulvérisation cathodique (sputtering)	50
II. 4. 1. 4. Dépôt par Evaporation thermique sous vide	52
II. 4. 1. 5. Ablation laser (Pulsed Laser Deposition : PLD)	53
II. 4. 1. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	54
II. 4. 1. 7. L'électrodéposition	55
II. 4. 1. 8. Les techniques Sol Gel	56
a. Le dip-coating ou trempage-tirage	57
b. Le spin-coating ou centrifugation	57
II. 5. Techniques de caractérisation des couches minces des chalogénures de métaux de transition MX_2	59
II. 5. 1. Méthodes de caractérisation structurales et morphologiques	59
II. 5. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)	59
II. 5. 1. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II. 5. 1. 3. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopy ou EDS)	65
II. 5. 1. 4. Spectroscopie Raman	66
II. 5. 2. Méthodes de caractérisations électriques	67
II. 5. 2. 1. La méthode des quatre pointes	67
II. 5. 2. 2. Technique de caractérisation par Effet Hall	68
a. Mesure de la résistivité : méthode de Vander Pauw	68
b. Mesure de la concentration et de la mobilité de porteurs de charge (effet hall)	69
II. 5. 3. Méthodes de caractérisations optiques	70
II. 5. 3. 1. Spectroscopie de Photoluminescence PL	71
II. 5. 3. 2. Spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV / visible / proche IR)	71
71	
II. 5. 3. 3. Méthode de l'ellipsométrie	72
Conclusion.....	74

Chapitre III : Etude des chalcogenures de métaux de transition MX₂**sous forme de couches minces.**

Introduction	75
III. 1. Paramètres de mailles et Structure de bande des couches minces des chalcogenures MX ₂	75
III. 1. 1. Influence de confinement quantique sur la structure électronique des Chalcogénures MX ₂	77
III. 2. Propriétés et applications des couches minces des chalcogenures de métaux de transition MX ₂	80
III. 2. 1. Lubrification solides à partir des couches minces	80
III. 2. 2. Propriétés électriques - Mécanismes de transport et de diffusion	80
III. 2. 3. Propriétés optiques et vibratoires	81
III. 2. 3. 1. Dynamique du Réseau et spectroscopie Raman	81
III. 2. 3. 2. Spectre d'absorption et de photoluminescence	82
III. 2. 3. 3. Applications électroniques optoélectroniques	84
a. Application dans des transistors FET	84
a. Les phototransistors	85
b. Les cellules photo-électrochimiques	86
c. Les cellules solaires photovoltaïques	86
Conclusion	87
Conclusion Générale	88

Liste des figures

Liste des figures

Figure I. 1 : Structure cristalline. a : Réseau cristallin. b : maille élémentaire	4
Figure I. 2 : Structure diamant	6
Figure I. 3 : Structure Zinc-Blende	6
Figure I. 4 : Les deux premières zones de Brillouin dans un réseau bidimensionnel	8
Figure I. 5 : 1ère Zone de Brillouin d'un système cubique	8
Figure I. 6 : Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal	9
Figure I. 7 : Statistique de Fermi-Dirac	11
Figure I. 8 : Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides	11
Figure I. 9 : Conductivité électrique d'un semi-conducteur en fonction de la température... ..	12
Figure I. 10 : Structures de bandes d'énergies. a : Si, b : Ge, c : GaAs	13
Figure I.11 : position du niveau de Fermi intrinsèque dans un monocristal parfait à T=0°K	16
Figure I. 12: Position du niveau de Fermi a- semi-conducteur de type n, b- semi-conducteur de type p	19
Figure I.13 : Principe de Tirage de lingots par la méthode Czochralski	28
Figure I. 14 : Fusion de zone	29
Figure I. 15 : Technique de Bridgman-Stockbarger verticale : a. Principe. b. exemple de réalisation	30
Figure I. 16: Technique de Bridgman-Stockbarger horizontale	31
Figure II.1 : La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition MX ₂ : a : Représentation schématique 3D, b : Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium dans MX ₂ , c : Structure 2H, d : Structure 3R	34
Figures II. 2 : les structures de bandes des chalcogénures de métaux de transition MX ₂ . a : MoS ₂ b: WS ₂ c: MoSe ₂ d: WSe ₂	36
Figure II. 3 : Coefficient d'absorption optique α et indice de réfraction n du WS ₂ à température ambiante	37
Figure II. 4 : Représentation schématique de la réaction d'oxydation de polluants organiques faisant intervenir des nanocristaux de MoS ₂ comme catalyseurs	42
Figure II. 5 : Représentation schématique des MX ₂ sous forme de nanotube	42
Figure II. 6 : Spectres DRX des poudres obtenues pendant la croissance de MoS ₂ sous un flux laminaire à 840°C (courbe A), 900°C (courbe B) et à 840°C (courbe C)	44

Figure II. 7 : Représentation schématique des réactions de formation des IF de MoS ₂ et WS ₂ dans un réacteur à partir des trioxydes de molybdène et de tungstène	45
Figure II. 8 : Image MET-HR d'une pointe de nanotube de WS ₂	46
Figure II. 9 : Représentation schématique de chalcogénure MoS ₂ a. MoS ₂ Massif. b. Image optique d'une monocouche MoS ₂	49
Figure II. 10 : Représentation schématique de l'intercalation du lithium dans MoS ₂	50
Figure II. 11 : Dispositif de pulvérisation cathodique	52
Figure II. 12 : Principe de l'évaporation thermique sous vide	53
Figure II. 13 : Présentation schématique de l'ablation laser	54
Figure II. 14 : La technique CVD : a. Schéma de la synthèse des monocouches MoSe ₂ par CVD, b. Images optiques de triangles monocouches	55
Figure II. 15 : Schéma synoptique de l'électrodéposition des MX ₂	56
Figure II. 16 : Variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la durée de déposition : a. MoSe ₂ , b. MoS ₂	56
Figure II.17 : Le procédé sol-gel. a. Dip-coating. b. Spin coating	58
Figure II. 18 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal	60
Figure II. 19 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	61
Figure II.20 : Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide	63
Figure II. 21: Microscope électronique à balayage (MEB)	65
Figure II. 22 : Spectre de diffusion Raman	67
Figure II. 23 : Méthode des quatre pointes alignées	68
Figure II. 24: Méthode de van der Pauw pour la mesure de la résistivité	70
Figure II. 25: Schéma de l'effet Hall sur un barreau conducteur de section homogène	70
Figure II. 26 : Réflexion d'une onde lumineuse polarisée rectilignement à la surface d'un échantillon plan	74
Figure II.27 : Polarisation elliptique de la lumière réfléchie	74

Figures III. 1 : Structures des bandes d'énergie des chalcogénures 1H-MX ₂ .	
a : MoS ₂ . b : WS ₂ . c : WSe ₂ . d : MoSe ₂	76
Figures III. 2 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure MoS ₂ sous différentes formes	78
Figures III. 3 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure MoSe ₂ sous différentes formes	78
Figures III. 4 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure WS ₂ sous différentes formes	79
Figures III. 5 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure WSe ₂ sous différentes formes	79
Figure III. 6 : La mobilité des porteurs dans 1H-MoS ₂ en fonction de la densité	80
Figure III. 7 : Propriétés vibratoires de chalcogénure MoS ₂ :	
a : Le spectre Raman pour différents épaisseurs, b : Les fréquences des modes A _{1g} et E _{2g} ¹ en fonction de l'épaisseur des couches.	82
Figure III. 8 : Propriétés optiques de chalcogénure MoS ₂ :	
a : Spectre d'absorption, b : Spectre de photoluminescence	83
Figure III. 9 : Structure de bande électronique simplifiée de MoS ₂	83
Figure III. 10 : Transistor FET à base de MoS ₂ monocouche : a : Illustration schématique, b : montage de polarisation, c : caractéristique courant-tension	85
Figure III. 11 : Caractéristiques de puissance photovoltaïque d'une cellule PEC à base de WS ₂	86
Figure III. 12 : Cellule solaire photovoltaïque à base de WSe ₂ :	
a : Représentation schématique, b : Spectre de photoluminescence et spectre Raman, c. caractéristique I-V dans l'obscurité, d. Caractéristique I-V sous illumination optique ...	87

Liste des tableaux.

Liste des tableaux

Le tableau I. 1 : Systèmes cristallins	5
Tableau I. 2 : les points particuliers de la première zone de Brillouin	8
Tableau II. 1 : Paramètres de maille des composés MX_2 pour les deux polytypes 2H et 3R	33
Tableau II. 2 : caractéristiques physiques et thermodynamiques des quatre composés MX_2	35
Le tableau II. 3 : Les valeurs des bandes d'énergies des MX_2	36
Tableau II. 4 : Valeurs de la mobilité et de la concentration de porteurs dans des monocristaux de WS_2 et de MoS_2 à température ambiante	38
Tableau II. 5 : différents modes de synthèse des nanotubes de MX_2	43
Tableau III. 1 : Paramètres de maille des chalcogénures 2H- MX_2 et 1H- MX_2	75
Tableau III. 2 : Les valeurs de Gap des chalcogénures sous forme monocouche 1H- MX_2 ...	77

Introduction Générale.

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années l'humanité fait face à une demande en énergie croissante. Une très grande partie de cette énergie est produite à partir des ressources dites fossiles : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que diversifiées et très abondantes, ces ressources ne sont pas inépuisables et l'exploitation qui en est aujourd'hui faite ne pourra durer plus d'un siècle. L'utilisation de ces ressources fossiles génère considérablement de dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète. Cet effet de serre met en péril l'écosystème mondial.

Pour répondre à ces préoccupations, de nombreuses voies de recherche se sont donc orientés vers l'utilisation des énergies renouvelables. Parmi celles-ci, on trouve l'énergie solaire photovoltaïque qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique en utilisant des dispositifs à base des semi-conducteurs appelés cellules solaires photovoltaïque. Le matériau le plus couramment utilisé dans ces cellules reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellures de cadmium, des chalcogénures et des arseniures de gallium.

Les chalcogénures de métaux de transition ont récemment émergé comme une nouvelle famille de semi-conducteurs lamellaires et un grand intérêt leurs a été attribué par plusieurs travaux de recherche dans le domaine du photovoltaïque en raison de leur potentiel tant que matériaux actifs dans les dispositifs photovoltaïques.

Ces matériaux appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule MX_2 , où M est un Métal de transition de l'un des groupes IV, V ou VI de la table de Mendeleïev, et X est un chalcogénure.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés électroniques et structurales des chalcogénures de métaux de transition appartenant au groupe VI qui sont : Le disulfure de molybdène (MoS_2), le diséléniure de molybdène ($MoSe_2$), le disulfure de tungstène (WS_2) ainsi que le diséléniure de tungstène (WSe_2). Pour mener à bien ce travail nous l'avons structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude détaillée des semi-conducteurs, de leurs propriétés électroniques et structurales ainsi que l'étude des techniques de leur élaboration.

Le deuxième chapitre est partagé en deux parties, la première partie portera sur l'étude approfondie des chalcogénures de métaux transition (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) sous toutes leurs formes, en passant en revue l'étude de leurs propriétés électroniques et structurales ainsi que les domaines de leur application. La deuxième partie sera consacrée à l'étude des différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de ces matériaux sous forme de couches minces.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes consacré à l'étude détaillée des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de métaux de transition (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) sous forme de couches minces en portant un intérêt particulier aux monocouches du semi-conducteur MoS_2 qui reste le matériau le plus étudié parmi ceux qu'on vient de citer. A la fin de ce chapitre nous avons présenté les différentes applications de ces matériaux ainsi qu'une étude d'une cellule solaire photovoltaïque à base de couche mince du semi-conducteur MoSe_2 .

Chapitre I :
Etude des semi-conducteurs.

Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer les notions essentielles à la compréhension de la physique des semi-conducteurs, pour se faire, nous avons étudié en premier lieu la structure cristalline des solides puis nous sommes passés à l'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs et enfin nous avons décrit les principes des procédés de base utilisés pour l'élaboration des matériaux semi-conducteurs.

I. 1. Structure de l'état solide

Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories qui sont [01], [02], [03], [06] :

- Les matériaux amorphes dans lequel la disposition des atomes est aléatoire.
- Les matériaux cristallins où les atomes sont rangés régulièrement aux nœuds d'un réseau périodique.

On distingue essentiellement quatre familles de solides cristallins en fonction des liaisons atomiques :

- Les cristaux ioniques : ils résultent de l'association d'un élément fortement électropositif et d'un élément fortement électronégatif où les ions sont liés par attraction coulombiennes, ils sont isolants et très durs, par exemple le Na^+Cl^- .
- Les cristaux covalents : ils sont construits avec des éléments de la colonne IV (*C, Si, Ge, Sn*) où les électrons périphériques sont mis en commun avec les autres voisins et établissent les liaisons de valence, ces liaisons sont moins fortes que les liaisons ioniques.
- Les cristaux métalliques (*Li, Na, K, Cu, Ag, Au*) : ils sont construits avec des éléments électropositifs, c'est-à-dire ayant un seul électron périphérique. Ils sont très conducteurs.
- Les cristaux moléculaires : ils sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome mais la molécule. Les forces de liaison sont grandes à l'intérieur de la molécule mais du type Van der Waals entre molécules et par conséquent faibles. Ces matériaux sont peu résistants et fondent à basse température.

I. 1. 1. Structure cristalline

Un cristal est caractérisé par un arrangement périodique d'atomes suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

La structure cristalline est déterminée par son réseau spatial et son motif. Le réseau spatial appelé aussi réseau direct est constitué par un ensemble de points (nœuds) obtenu par translation dans l'espace d'une maille unitaire construite à partir de trois vecteurs de base non coplanaires $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, (Figure I. 1. a).

La position de chaque cellule du cristal est définie par le réseau sous la forme d'une combinaison linéaire des vecteurs de base :

$$\vec{R}_i = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \tag{I.1}$$

où n_1, n_2 et n_3 sont des nombres entiers.

La plus petite cellule unitaire définie par les vecteurs de base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ est appelé maille primitive.

I. 1. 2. Plan Réticulaire – Indices de Miller

Tout plan passant par trois nœuds portés par trois vecteurs non colinéaires est appelé plan réticulaire, il est défini par les indices de Miller (h, k, l) qui représentent les coordonnées entières les plus petit possibles relatifs suivant l'inverse des 3 directions de l'espace (x,y,z) .

La distance entre deux plans est notée d_{hkl} .

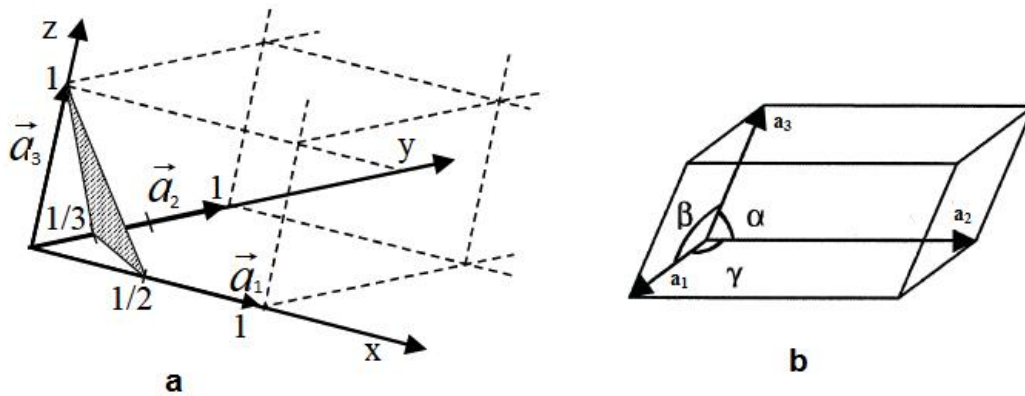


Figure I. 1 : Structure cristalline.

a : Réseau cristallin [01]. b : maille élémentaire [4].

I. 1. 3. Systèmes cristallins

Selon la nature des opérations de symétrie qui laissent la structure cristalline invariante, on distingue quatorze (14) réseaux de Bravais regroupés en sept (07) systèmes cristallins

caractérisés par les angles α, β, γ et les longueurs $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. La figure I. 1. b représente une maille élémentaire et le tableau I. 1 décrit les sept systèmes cristallins.

Type	Paramètres	
Cubique	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclinique	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Triclinique	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\neq \beta \neq \gamma \quad a \neq b \neq c$

Le tableau I. 1 : Systèmes cristallins [04].

I. 1. 4. Le système cubique

Le système cubique est le système dans lequel cristallisent la grande majorité des semi-conducteurs et en particulier le silicium, le germanium, la plupart des composés *III-V* et certains composés *II-VI*. Il comprend trois réseaux différents [04] :

- Le réseau cubique simple (*cs*) : Il est constitué par un nœud à chaque sommet du cube.
- Le cubique centré (*cc*) : Il est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre du cube, c'est le réseau des métaux alcalins, avec un seul atome par cellule élémentaire.
- Le cubique à faces centrées (*cfc*) : Il est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre de chaque face, c'est le réseau des métaux nobles et des gaz rares, avec un seul atome par cellule élémentaire.

Nous présentons ci après la structure cristalline Diamant et la structure Zinc-Blende.

a. Structure cristalline « Diamant » (*Si, Ge*)

Dans la structure diamant chaque atome est entouré de 4 plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de

deux structures cubiques faces centrées (*cfc*) déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale, Figure I. 2.

La position de l'origine de la seconde structure par rapport à l'origine de la première est $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Le Silicium et le Germanium cristallisent dans cette structure.

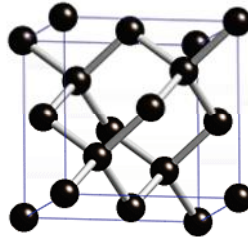


Figure I. 2 : Structure diamant [03].

b. Structure Zinc-Blende (Semi-conducteurs composés)

La plupart des composés semi-conducteurs *III-V* cristallisent dans la structure "Zinc-Blende" présentée par la Figure I-3. Cette structure est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (*cfc*), l'un d'éléments *III* et l'autre d'éléments *V*, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale.

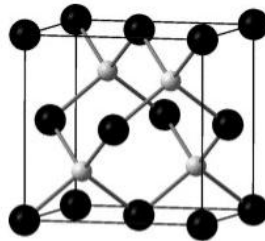


Figure I. 3 : Structure Zinc-Blende [03].

I. 1. 5. Réseau réciproque - Zones de Brillouin

a. Réseau réciproque

L'espace des vecteurs d'onde k a un grand intérêt pour décrire beaucoup de phénomènes physiques se produisant dans un espace périodique tel qu'un cristal (en particulier les phénomènes de propagation). On crée donc un nouveau réseau appelé réseau réciproque à partir du réseau cristallin direct et qui en conserve les symétries. On le définit de façon à ce que les nœuds du réseau soient ceux sur lesquels les grandeurs physiques ayant la périodicité du réseau cristallin se décomposent en série de Fourier.

Le réseau réciproque se définit à l'aide de trois vecteurs fondamentaux $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ qui satisfont les relations écrites à partir des vecteurs de base du réseau direct [01], [02] :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 * \vec{a}_3)}{(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 * \vec{a}_1)}{(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 * \vec{a}_2)}{(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)} \quad (I.2)$$

Le produit $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$ est le volume de la cellule unitaire du réseau direct. Le vecteur \vec{b}_1 a la dimension de la réciproque d'une longueur. Son module est proportionnel à $\frac{1}{a_1}$, il est perpendiculaire au plan défini par les vecteurs \vec{a}_2 et \vec{a}_3 . Un vecteur de translation du réseau réciproque est une combinaison linéaire des vecteurs de base \vec{b}_j :

$$\vec{G}_j = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (I.3)$$

Où h, k, l sont les indices de Miller décrits auparavant.

Les vecteurs fondamentaux \vec{a}_i et \vec{b}_j satisfont la relation de Dirac :

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi, & \text{si } i = j \\ 0, & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (I.4)$$

b. Zones de Brillouin

Une Zone de Brillouin, notée *ZB* est un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques (par exemple l'énergie des électrons) dans cet espace.

Les zones de Brillouin sont déterminées de la façon suivante : on choisit arbitrairement une origine du réseau réciproque puis on détermine les plans médiateurs des vecteurs de translation rejoignant les autres points de réseau, en commençant par les plus proches voisins puis pour des distances croissantes. La cellule la plus petite est appelée première zone de Brillouin [01], [02].

La Figure I. 4 met en évidence (pour un réseau bidimensionnel et carré) la première zone de Brillouin repérée par 1 et la deuxième zone repérée par 2.

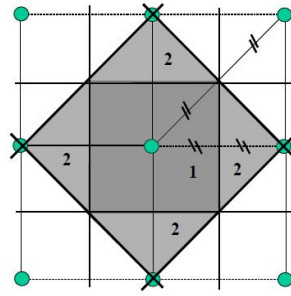


Figure I. 4 : Les deux premières Zones de Brillouin dans un réseau bidimensionnel [02].
 La première Zone de Brillouin d'un réseau direct linéaire de paramètre a est un réseau linéaire de paramètre $2\frac{\pi}{a}$ (elle s'étend de $-\frac{\pi}{a}$ à $+\frac{\pi}{a}$).

La première zone de Brillouin d'un réseau direct cubique de paramètre a est un réseau cubique de paramètre $2\frac{\pi}{a}$.

La figure I. 05 indique certains points particuliers et directions privilégiées de la 1ère ZB d'un système cubique, ces points sont décrits dans le tableau I. 2.

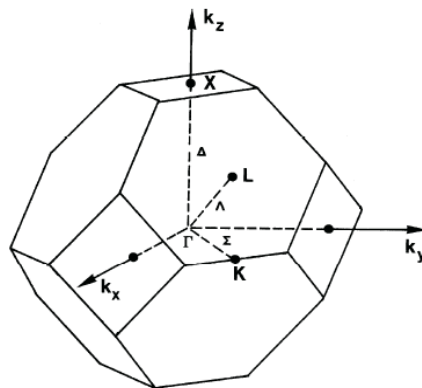


Figure I. 5 : 1ère ZB d'un système cubique [04].

Symbole	Description
Point Γ	Centre de la zone de Brillouin : $\Gamma (0, 0,0)$
Point K	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales : K (1,1,1)
Point L	Centre d'une face hexagonale : L (1, 1,1)
Point X	Centre d'une face carrée : X (1, 0,0)
Direction Δ	Direction : $\Delta [100]$
Direction Σ	$\Sigma [110]$
Direction Λ	$\Lambda [111]$.

Tableau I. 2 : les points particuliers de la première zone de Brillouin [04].

I. 2. Structure de bandes d'énergies électroniques

La structure de bandes d'énergie permet de définir les états d'énergies possibles E que peut prendre un électron dans un cristal en fonction de vecteur d'onde k .

On distingue essentiellement deux différentes méthodes pour décrire cette structure de bande : la méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (*LCAO*) et La méthode de l'électron quasi libre.

Selon la deuxième méthode, l'énergie E est représentée dans l'espace réciproque (Diagramme des phases) selon les directions à plus haute symétrie. Elles se décomposent en bande de valence (*BV*), bandes de conduction (*BC*) et bandes interdites.

La distance énergétique entre le maximum des courbes de la *BV* et le minimum des courbes de la *BC* s'appelle la largeur de la bande interdite ou Gap (E_g) [01], [02], [03], [04], [07].

La Figure I. 6 représente un exemple d'un diagramme des phases dans la première Zone de Brillouin d'un cristal réel. Nous voyons que suivant la direction k_1 ou k_2 les courbes sont différentes.

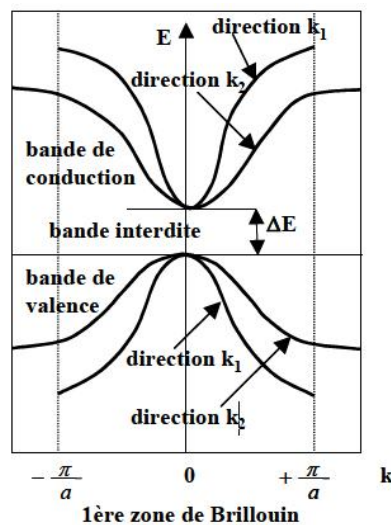


Figure I. 6: Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [02].

I. 2. 1. Gap direct et indirect

Dans le diagramme des phases, le maximum de la *BV* et le minimum de la *BC* peuvent correspondre à la même valeur de vecteur d'onde k (cas du *GaAs*) ou à des valeurs différentes de celle-ci (cas du *Si*). Dans le premier cas, on parle de Gap Direct alors que dans le second cas, on parle de Gap indirect [01], [02], [03], [04], [07].

I. 2. 2. Remplissage de bandes d'énergie

Les diagrammes d'énergie en fonction de k montrent les états énergétiques accessibles par les électrons au niveau des couches externes des atomes. Suivant la nature de l'atome, le nombre d'électrons de la couche externe varie. Par la mise en commun du nuage électronique dans un réseau cristallin, les niveaux de la BV pourront être complètement remplis avec des électrons complémentaires dans la BC . Les électrons de la bande de conduction sont relativement peu liés à l'atome qui les génère et peuvent donc circuler dans le cristal. Ils participent de la sorte à la conduction du matériau [02], [07].

Si la BC à l'état fondamental est vide d'électrons, sans excitation particulière notamment due à l'énergie thermique (température de 0^0K), le matériau est isolant puisque aucun électron ne peut circuler dans le cristal.

Dans le cas où la bande interdite est étroite (faible écart énergétique), les électrons peuvent passer de la BV à la BC par activation thermique et donc participer à la conduction à température ambiante ; c'est le cas des semi-conducteurs.

I. 2. 3. Statique de Fermi-Dirac

La statique de Fermi-Dirac est une théorie dont le but est de déterminer la probabilité d'occupation par un électron d'un niveau quantique à l'énergie E et à la température T , elle est donnée par la formule suivante [01], [02], [03], [04], [07] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (I.5)$$

E est le niveau d'énergie considéré. E_F est le niveau particulier appelé niveau de Fermi, il correspond au niveau statistique moyen occupé à l'équilibre thermodynamique par l'ensemble des porteurs. La représentation de $f(E)$ est celle donnée par la figure I.7. Si la température décroît, la variation autour de E_F est d'autant plus abrupte. $f(E)$ tend très rapidement vers 1 pour les énergies inférieures à E_F et très rapidement vers 0 pour les énergies supérieures à E_F . Notons que si $E = E_F$ alors $f(E) = 1/2$

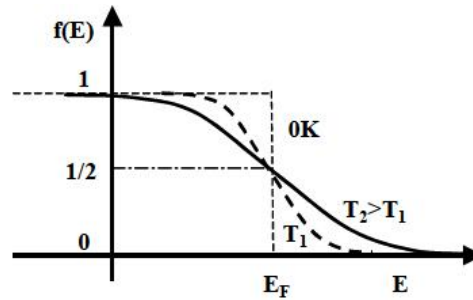


Figure I. 7 : Statistique de Fermi-Dirac [02].

I. 3. Propriétés électroniques et structurales des semi-conducteurs

I. 3. 1. La conduction électrique

Les semi-conducteurs sont des cristaux qui conduisent l'électricité mieux qu'un isolant et moins bien qu'un conducteur, ils ont des conductivités électrique σ comprises entre 10^{-6} s/m et 10^5 s/m. En général la conductivité électrique dépend de la pureté des matériaux, de la température, de la radiation électromagnétique et des défauts.

La Figure I. 8 montre la conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides.

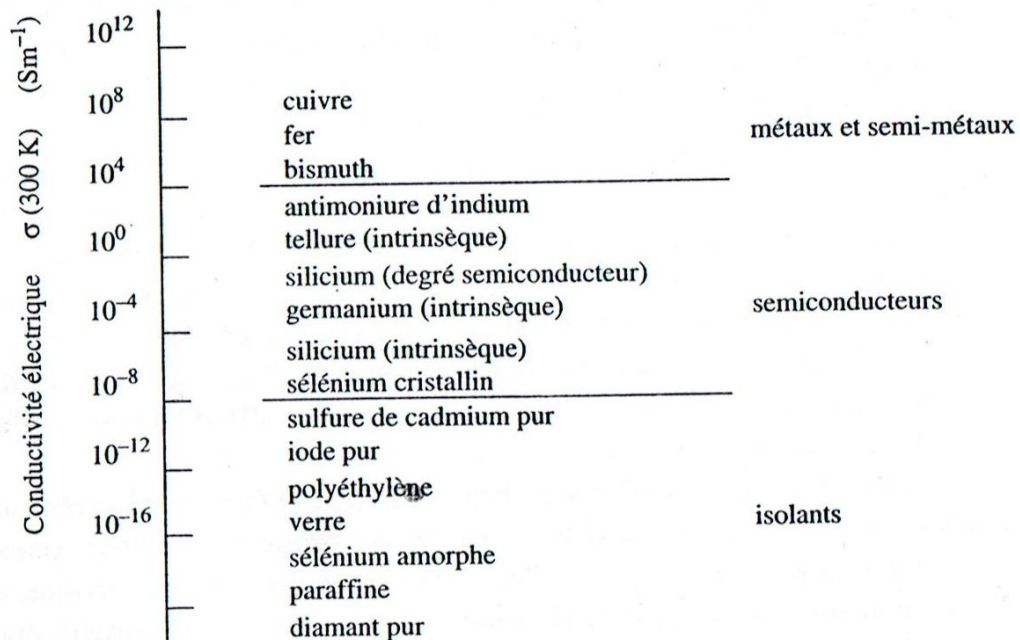


Figure I. 8 : Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solides [01].

- **Effet de la température sur la conduction électrique**

La Figure I. 9 représente schématiquement les influences de la pureté des matériaux semi-conducteurs sur la variation de la conductivité en fonction de la température. La courbe (a) correspond à un semi-conducteur très pur (intrinsèque) qui reste isolant jusqu'à des températures très élevées, la courbe (b) correspond à un semi-conducteur normal et la courbe (c) correspond à un semi-conducteur contenant beaucoup d'impureté ou des défauts.

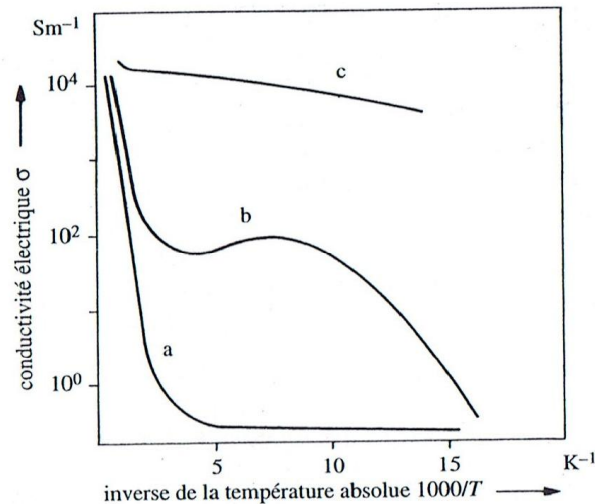


Figure I. 9 : Conductivité électrique d'un semi-conducteur en fonction de la température [01].

I. 3. 2. Semi-conducteurs élémentaires et semi-conducteurs composés

Il existe trois semi-conducteurs élémentaires appartenant au groupe IV du système périodiques des éléments. Ce sont le silicium (*Si*), le Germanium (*Ge*) et l'étain qui cristallisent dans la structure diamant.

La plupart des semi-conducteurs composés III-V, comme l'arséniure de galium (*GaAs*) ou II-VI comme *ZnS* cristallisent dans la structure de la blende de zinc.

Les propriétés électroniques fondamentales des semi-conducteurs *Si*, *Ge* et *GaAs* sont décrites à partir de leurs structures de bandes représentées dans le réseau réciproque respectivement par la figure I .10.a, b, c.

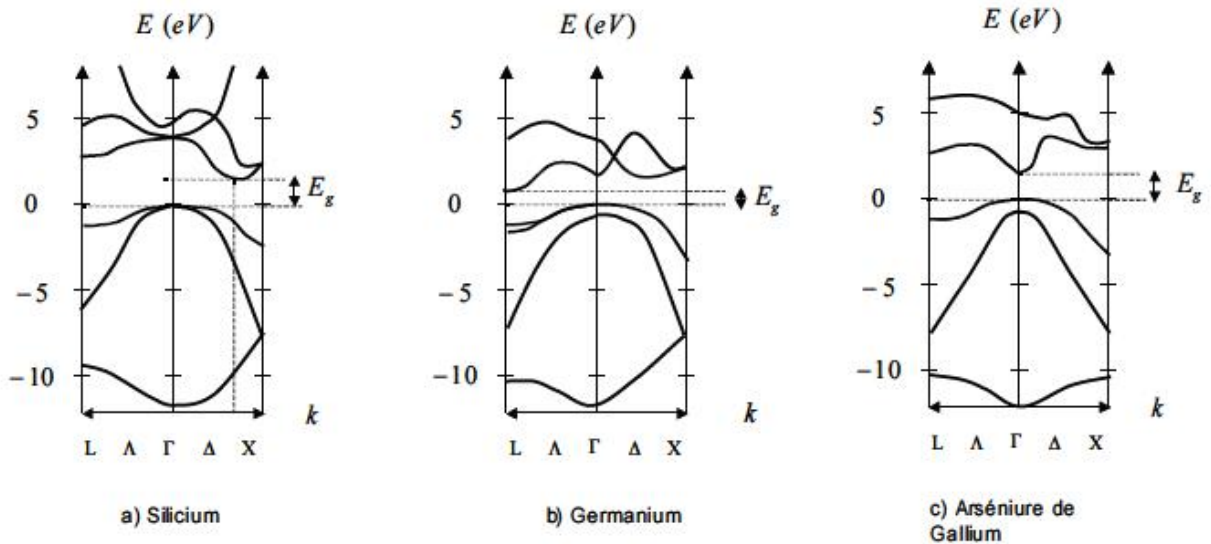


Figure I. 10 : Structures de bandes d'énergies [04].

a : Si b : Ge c : GaAs

Le *Si* et le *Ge* sont des semi-conducteurs à Gap Indirect, la largeur de la bande interdite est $E_g = 1,12 \text{ eV}$ pour le *Si* et $E_g = 0,7 \text{ eV}$ pour le *Ge*.

Le *GaAs* est un semi-conducteur à Gap direct, la largeur de sa bande interdite est $E_g = 1,4 \text{ eV}$.

I. 3. 3. Semi-conducteur Intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur pur, c'est à dire sans défauts ni chimique ni structural. A $T=0$, le semi-conducteur est un isolant.

A $T \neq 0$, l'agitation thermique augmente l'énergie des électrons, certains des électrons qui étaient dans la *BV*, vont gagner une énergie supérieure à E_g , ils vont donc se libérer de l'attraction de noyau et passer de la *BV* à la *BC*.

En passant de la *BV* à la *BC* l'électron laisse une place vide appelé Trou. Ce trou lui aussi participe à la conduction malgré qu'il se trouve dans la *BV*.

Un semi-conducteur intrinsèque contient autant d'électron libre dans la *BC* que des trous dans la *BV*. L'origine des électrons et des trous est thermique.

En conclusion, le semi-conducteur intrinsèque est un matériau isolant à 0°K mais qui pourra conduire à des températures voisines de la température ambiante. [01], [02], [03], [04].

1. 3. 3. 1. Densités d'états électroniques et Concentrations des porteurs quasi-libres dans les bandes d'énergie

Les densités d'états énergétiques (densité d'électrons ou de trous) s'expriment par les relations suivantes [01], [02] :

$$\text{Pour les électrons (BC)} \quad dN_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (I.6)$$

$$\text{Pour les trous (BV)} \quad dN_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} dE \quad (I.7)$$

Avec m_c^* et m_v^* sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

a. Densité des électrons : Cas de la bande de conduction

Pour la bande de conduction, on peut calculer la concentration en électrons (nombre d'électrons par unité de volume exprimé en général en cm^{-3}) par :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f \cdot dE \quad (I.8)$$

On obtient

$$n = N_c \exp\left(-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right) \quad (I.9)$$

Avec N_c la densité d'états électroniques dans la bande de conduction qui s'exprime par :

$$N_c = 2 \left(\frac{kTm_c^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (I.10)$$

b. Densité des trous : Cas de la bande de valence

Les trous correspondent, à une absence d'électrons. Nous allons donc considérer la probabilité de non-occupation d'un état énergétique par un électron pour déterminer la probabilité de présence d'un trou.

La probabilité de non-occupation correspond au complément à 1 de la probabilité d'occupation. Ainsi, nous pouvons exprimer la concentration des trous par [01], [02]:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) f(1 - f(E)) dE \quad (I.10)$$

On obtient

$$p = N_v \exp \frac{(E_F - E_v)}{kT} \quad (I.11)$$

Avec N_v correspondant au nombre total de places par unité de volume effectivement occupées par les trous au niveau d'énergie équivalent E_v .

Avec N_v la densité d'états électroniques dans la bande de valence qui s'exprime par :

$$N_v = 2 \left(\frac{kTm_v^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (I.12)$$

Remarque :

Les densités d'états électroniques dans les bandes ne dépendent que de la température et de la masse effective des porteurs électrons ou trous. Comme ces masses effectives ont toujours le même ordre de grandeur, cela signifie que N_C et N_V seront toujours du même ordre de grandeur à une température donnée quel que soit le matériau semi-conducteur.

I. 3. 3. 2. Concentration intrinsèque et niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la quantité d'électrons est ainsi rigoureusement égale à la quantité de trous ; leur concentration commune est appelée concentration intrinsèque n_i [01], [02], [04].

Avec $n_i = n = p$ donc

$$n_i^2 = np \quad (I.13)$$

Ainsi, on obtient les expressions suivantes, pour la concentration intrinsèque des porteurs et le niveau de Fermi intrinsèque :

a. Concentration intrinsèque

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp \left(- \frac{E_g}{2kT} \right)$$

(I.14)

Avec E_g la largeur de la bande interdite.

Dans cette relation on constate que la concentration intrinsèque dépend très fortement de la température. C'est la loi exponentielle qui l'emporte largement sachant que les densités d'états ne dépendent de la température qu'avec une puissance 3/2.

b. Niveau de Fermi intrinsèque

$$E_{Fi} = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right) \quad (I.15)$$

En explicitant le rapport en fonction des masses effectives, on obtient :

$$E_{Fi} = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_V^*}{m_C^*} \right) \quad (I.16)$$

Ainsi, le niveau de Fermi intrinsèque, se trouve à peu près au milieu de la bande interdite du matériau, théoriquement au milieu à $T = 0^\circ K$ (Figure I. 11).

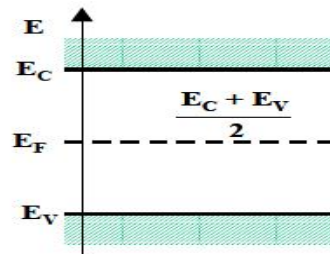


Figure I. 11 : position du niveau de Fermi intrinsèque dans un monocristal parfait à $T=0^\circ K$ [02].

I. 3. 4. Semi-conducteur extrinsèque**I. 3. 4. 1. Notion de dopage**

On peut modifier de façon considérable la concentration de porteurs de charge d'un semi-conducteur intrinsèque en lui ajoutant de faibles quantités d'atomes astucieusement choisis et que l'on appelle impuretés dopantes ou tout simplement dopants. On obtient alors un semi-conducteur extrinsèque ou dopé.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient supérieur au nombre de trous et le semi-conducteur est appelé de type n , soit le nombre de trous devient supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur est appelé de type p .

a. Semi-conducteur de type n

Considérons par exemple un semi-conducteur de la colonne IV comme le silicium, dans lequel on introduit un atome de la colonne V tel que l'arsenic dont la couche externe comporte 5 électrons. Dans le réseau cristallin, l'atome d'arsenic remplace un atome de silicium et établit des liaisons avec ses quatre voisins. L'atome d'arsenic est alors environné

de 9 électrons dont 8 saturent les orbitales liantes du cristal. Le 9^{ème} électron occupe alors une orbitale beaucoup plus délocalisée. A la température ambiante cet électron est libéré dans le réseau par agitation thermique et occupe un état de la bande de conduction. Parallèlement l'arsenic a une charge positive excédentaire et devient un ion As^+ . On dit que l'arsenic dans le silicium est un donneur en raison du fait qu'il donne un électron de conduction au réseau. On constitue un dopage de type n . On associe à l'Arsenic un niveau donneur E_d dans la bande interdite, la concentration des donneurs est notée N_d . [01], [04]

La densité de porteurs libres du semi-conducteur sera :

$$n = n_0 + N_d . \quad (I.17)$$

Où n_0 est la densité d'électrons générés par le processus de rupture de liaisons de covalence qui engendre des paires électrons-trous.

b. Semi-conducteur de type p

En introduisant dans le réseau cristallin de silicium un atome de la colonne *III*, par exemple le bore dont la couche externe comporte 3 électrons ; cet atome va se retrouver environné par 7 électrons, il apparait un déficit d'électron. Un électron de valence voisin va quitter son orbite pour venir créer un octet autour de l'atome de bore. Il crée dans ce cas une lacune dans la bande de valence du cristal, c'est-à-dire qu'il crée un trou et l'atome de bore va s'ioniser négativement B^- . Cet atome a ainsi un comportement dopant et puisqu'il a fourni un trou au cristal (dans sa bande de valence), on l'appelle atome accepteur, puisqu'il accepte un électron. On constitue un dopage de type p . On associe au Bore un niveau accepteur E_a dans la bande interdite, la concentration des accepteurs est notée N_a . [01, 04].

De la même façon que pour le semi-conducteur dopé n , la concentration en trous du semi-conducteur type p sera :

$$p = p_0 + N_a \quad (I.18)$$

I. 3. 4. 2. Densité de porteurs

Considérons un semi-conducteur contenant une densité N_d de donneurs et une densité N_a d'accepteurs. Soit N_d^+ le nombre de donneurs ionisés, c'est-à-dire ayant libéré leur électron supplémentaire. Soit N_a^- le nombre d'accepteurs ionisés, c'est-à dire ayant accepté un électron supplémentaire. Le matériau étant neutre, l'ensemble des charges

positives est égal à l'ensemble des charges négatives. L'équation de neutralité électrique du matériau s'écrit [01], [04] :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (I.19)$$

Où n et p représentent les concentrations de porteurs libres et N_a^- et N_d^+ les densités d'accepteurs et de donneurs ionisés.

A une température ambiante et au cas où tous les donneurs et accepteurs sont ionisés, l'équation de neutralité électrique se réduit donc à [01], [04] :

$$n + N_a = p + N_d \quad (I.20)$$

a. cas d'un semi-conducteur de type n

$$N_d > N_a \text{ et } n > p \Rightarrow n \approx N_d - N_a$$

A partir de l'équation de neutralité on obtient :
$$p \approx \frac{n_i^2}{(N_d - N_a)} \quad (I.21)$$

On dit que les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont les porteurs minoritaires.

b. cas d'un semi-conducteur de type p

$$N_a > N_d \text{ et } p > n \Rightarrow p \approx N_a - N_d$$

A partir de l'équation de neutralité on obtient :
$$n \approx \frac{n_i^2}{(N_a - N_d)} \quad (I.22)$$

On dit que les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons sont les porteurs minoritaires.

I. 3. 4. 3. Position du niveau de Fermi – Diagrammes d'énergies

a. cas d'un semi-conducteur de type n

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur de type n à la température $T > 0K$ est donné par :

$$E_{Fn} = E_C - kT \ln\left(\frac{N_c}{(N_d - N_a)}\right) \quad (I.23)$$

Le niveau de Fermi se décale donc progressivement du milieu de la bande interdite vers la bande de conduction lorsque le dopage de type n augmente comme représenté sur la figure I.12.a.

b. cas d'un semi-conducteur de type p

Le niveau de Fermi dans un semi-conducteur de type p à la température $T > 0K$ est donné par :

$$E_{Fp} = E_v + kT \ln\left(\frac{N_v}{(N_a - N_d)}\right) \tag{I.24}$$

Ainsi, dans le cas d'un semi-conducteur dopé de type p, le niveau de Fermi se trouvera d'autant plus près du sommet de la bande de valence, que le matériau sera plus dopé (figure I.12.b).

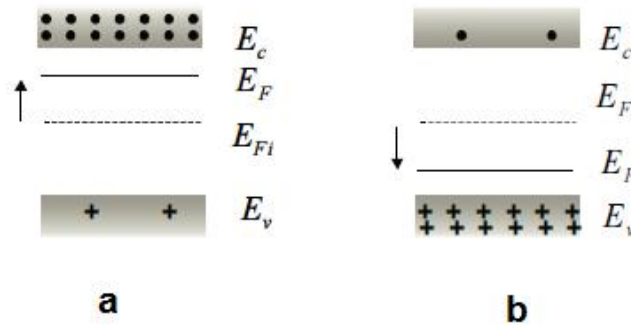


Figure I.12: Position du niveau de Fermi [04].

a- semi-conducteur de type n, b- semi-conducteur de type p.

I. 4. Phénomènes de transport dans les semi-conducteurs

Les courants dans le semi-conducteur résultent du déplacement des porteurs de charge sous l'action de différentes forces, l'origine de ces forces étant un champ électrique (courant de conduction) ou un gradient de concentration (courant de diffusion) [01], [02], [03], [04], [07].

I. 4. 1. Courant de conduction : Mobilité – Conductivité

Les densités de courant de conduction d'électrons (j_n) et de trous (j_p) s'expriment par :

$$\vec{j}_n = (-q).n\vec{v}_n \tag{I.25}$$

$$\vec{j}_p = (-q).p\vec{v}_p \tag{I.26}$$

v_n : vitesse moyenne des électrons, v_p : vitesse moyenne des trous, ils sont données par :

$$v_n = -\mu_n E \quad (I.27)$$

$$v_p = +\mu_p E \quad (I.28)$$

La grandeur μ est appelée mobilité des porteurs. Par définition, elle mesure l'aptitude des porteurs à se déplacer dans le réseau cristallin et s'exprime en $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

Ainsi, les expressions des densités de courant de d'électron et de trous deviennent :

$$\vec{j}_n = q.n\mu_n \vec{E} \quad (I.29)$$

$$\vec{j}_p = q.p\mu_p \vec{E} \quad (I.30)$$

Il peut être noté que nous retrouvons la loi d'Ohm, $\vec{j}_p = \sigma \vec{E}$ pour chacun des deux types de porteur. σ est la conductivité.

On peut donc définir une conductivité pour les électrons σ_n , et une conductivité pour les trous σ_p comme suit :

$$\sigma_n = qn\mu_n \quad (I.31)$$

$$\sigma_p = qp\mu_p \quad (I.32)$$

L'application d'un champ électrique au semi-conducteur induit la conduction des deux types de porteurs, simultanément. La densité de courant totale est donc la somme des deux densités de courant.

$$\vec{j}_{tot} = \vec{j}_n + \vec{j}_p \quad (I.33)$$

$$\vec{j}_{tot} = (qn\mu_n + qp\mu_p) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (I.34)$$

Ainsi, la conductivité $\sigma(T)$ et la résistivité $\rho(T)$ sont données par :

$$\sigma(T) = q(n\mu_n(T) + p\mu_p(T)) \quad (I.35)$$

$$\rho(T) = \frac{1}{q(n\mu_n(T) + p\mu_p(T))} \quad (I.36)$$

I. 4. 2. Courant de diffusion

La densité de courant de diffusion dans un modèle unidimensionnel pour les électrons et trous s'expriment respectivement par :

$$j_n = +qD_n \frac{dn}{dx} \quad (I.37)$$

$$j_p = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad (I.38)$$

Avec :

D_n : le coefficient de diffusion des électrons. Ce coefficient est positif. Par convention, la densité de courant est de sens opposé au déplacement des électrons.

D_p : le coefficient de diffusion des trous. Ce coefficient est positif. Par convention, la densité de courant est de même sens que celui du déplacement des trous. Les trous se déplaçant vers les x positifs, le gradient de concentration étant négatif, et la charge étant positive, la densité de courant résultante est positive.

Les coefficients de diffusion D_n et D_p s'expriment en général en cm^2/s .

$$D_n = \mu_n \frac{kT}{q} \quad (I.39)$$

$$D_p = \mu_p \frac{kT}{q} \quad (I.40)$$

I. 4. 3. Courant total

Nous avons vu que dans un semi-conducteur nous pouvions avoir des courants de conduction d'électrons et de trous et que la diffusion concernait aussi ces deux types de porteurs. Nous pouvons ainsi exprimer, dans un modèle unidimensionnel, la densité de courant totale d'électrons, la densité de courant totale de trous et la densité de courant totale (incluant les deux types de porteurs de charge).

$$j_n = +qD_n \frac{dn}{dx} + qn\mu_n \cdot E \quad (I.41)$$

$$j_p = -qD_p \frac{dp}{dx} + qp\mu_p \cdot E \quad (I.42)$$

$$j = j_n + j_p \quad \text{donc}$$

$$j = +q(D_n - D_p) \frac{dn}{dx} + qE(n\mu_n + p\mu_p) \quad (I.43)$$

I. 4. 4. Relation d'Einstein

Les coefficients de diffusion des porteurs et leur mobilité sont liés par la relation d'Einstein suivante :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \quad (I.44)$$

I. 5. Génération, recombinaison et durée de vie des porteurs

La création de porteurs dans les semi-conducteurs résulte de la contribution de deux types : l'agitation thermique et l'excitation par une source extérieure (excitation optique, irradiation par des particules, champ électrique.....), ce processus est appelé génération, il est équilibré par un processus de disparition des porteurs appelé recombinaison.

La variation du nombre de porteurs par unité de volume et unité de temps, résultant des phénomènes de génération-recombinaison est donnée par [04] :

$$\left(\frac{dn}{dt} \right) = g - r \quad (I.45)$$

g et r sont respectivement appelés taux de génération et taux de recombinaison des porteurs.

La recombinaison d'un électron avec un trou peut se produire soit directement par la rencontre des deux particules, soit indirectement par l'intermédiaire d'une impureté qui joue en quelque sorte le rôle d'agent de liaison [04].

I. 5. 1. Recombinaison directe électron-trou

A l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire en l'absence de toute excitation extérieure ($n = n_0, p = p_0$), Le taux de recombinaison s'écrit :

$$r = k(np - n_i^2) \quad (I.46)$$

En régime hors équilibre $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$, et en raison de la condition de neutralité électrique $\Delta n = \Delta p$. L'expression précédente s'écrit alors :

$$r = k((n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_i^2) \quad (I.47)$$

Cette expression peut être écrite sous forme :

$$r = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (I.48)$$

Avec

$$\tau_n = \frac{1}{k(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (I.49)$$

$$\tau_p = \frac{1}{k(n_0 + p_0 + \Delta p)} \quad (I.50)$$

τ_n et τ_p sont appelés durée de vie des porteurs dans le semi-conducteur excité.

Donc on écrit le taux de recombinaison des porteurs minoritaires sous la forme :

Cas d'un semi-conducteur type p

$$r_n \approx \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad , \quad \tau_n \approx \frac{1}{kp_0} \quad (I.51)$$

Cas d'un semi-conducteur type n

$$r_p \approx \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad , \quad \tau_p \approx \frac{1}{kn_0} \quad (I.52)$$

I. 5. 2. Recombinaison assistée par centres de recombinaison

La présence d'impuretés incontrôlées dans les semi-conducteurs joue un rôle non négligeable dans le processus de recombinaison. Une impureté piège un électron (trou) qui par attraction coulombienne attire un trou (électron), ce qui provoque la recombinaison des deux particules, ce centre est appelé centre de recombinaison.

Le taux de recombinaison est donné par :

$$r = \frac{1}{\tau_m} \frac{pn - n_i^2}{2n_i + p + n} \quad (I.53)$$

$\tau_m = \tau_{n_0} = \tau_{p_0}$ est donné par

$$\tau_m = \frac{1}{CN_R} \quad (I.54)$$

Avec C : coefficient de capture et N_R densité du centre de recombinaison.

Cas d'un semi-conducteur type n

$$\text{On obtient } r = \frac{\Delta p}{\tau_m} \quad (I.55)$$

Cas d'un semi-conducteur type p

$$\text{On obtient } r = \frac{\Delta n}{\tau_m} \quad (I.56)$$

Cas : zone dépeuplée :

Dans ce cas on peut négliger n et p devant n_i et np devant n_i^2

Le taux de recombinaison des porteurs dans une zone dépeuplée s'écrit alors :

$$r = -\frac{n_i}{2\tau_m} \quad (I.57)$$

I. 5. 3. Retour à l'équilibre d'un matériau excité

Les variations des densités de porteurs par unité de temps pour un semi-conducteur isolé, excité de manière homogène par un éclairage par exemple $E = h\nu$, sont données par la différence entre les taux de génération et les taux de recombinaison :

$$\frac{dn}{dt} = g_n - r_n \quad \frac{dp}{dt} = g_p - r_p \quad (I.58)$$

Cas d'un semi-conducteur de type p en régime de faible excitation

L'évolution de la densité d'électrons est régie par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = g_n - \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad \text{Ou} \quad \frac{d\Delta n}{dt} = g_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (I.59)$$

En régime stationnaire, c'est-à-dire sous éclairage permanent, $\frac{d\Delta n}{dt} = 0$,

$$\Delta n = \Delta n_0 = Cte, \text{ l'équation précédente donne : } \Delta n_0 = g_n \tau_n \quad (I.60)$$

En régime transitoire, résultant de la suppression de l'excitation, $g_n = 0$ et

L'équation (I.59) s'écrit

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (I.61)$$

En intégrant avec la condition initiale à $t=0$: $\Delta n = \Delta n_0$, la solution s'écrit

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau_n} \quad (I.62)$$

L'excédent d'électrons décroît exponentiellement avec une constante de temps τ_n

Cas d'un semi-conducteur de type n en régime de faible excitation

L'évolution de la densité d'électrons est régie par l'équation :

$$\frac{dp}{dt} = g_p - \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad \text{Ou} \quad \frac{d\Delta p}{dt} = g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (I.63)$$

En régime stationnaire, c'est-à-dire sous éclairage permanent, $\frac{d\Delta p}{dt} = 0$,

$\Delta p = \Delta p_0 = Cte$, l'équation précédente donne :

$$\Delta p_0 = g_p \tau_p \quad (I.64)$$

En régime transitoire, résultant de la suppression de l'excitation, $g_p = 0$ et

L'équation (I.63) s'écrit $\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p}$ (I.65)

En intégrant avec la condition initiale à $t=0$: $\Delta p = \Delta p_0$, la solution s'écrit

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-t/\tau_p} \quad (I.66)$$

L'excédent des trous décroît aussi exponentiellement avec une constante de temps τ_p .

I. 6. Techniques d'élaboration des semi-conducteurs

Les techniques d'élaboration des semi-conducteurs sont diverses. Dans une première partie de cette section, les techniques d'élaboration du silicium seront étudiées, ensuite nous présentons deux techniques utilisées pour la fabrication des composés semi-conducteurs. Les techniques de fabrications des couches minces seront détaillées dans le prochain chapitre.

I. 6. 1. Cristallogenèse du Silicium

I. 6. 1. 1 importance du silicium

Le silicium joue un rôle prépondérant en microélectronique. Les cristaux massifs de silicium sont les matériaux de base de fabrication de structures et de dispositifs à semi-conducteurs comme les circuits intégrés, les mémoires et les cellules solaires photovoltaïques. Il est important aussi, car il est non toxique et abondant. Il est extrait de la silice SiO_2 qui entre à plus de 50% dans la croûte terrestre.

Extrait de la silice, le silicium passe par une succession de procédés variés qui conduisent aux plaquettes puis à la fabrication des dispositifs, en particulier des circuits intégrés [01].

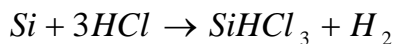
I. 6. 1. 2 Préparation du Silicium de qualité semi-conducteur

Le minerai dont le silicium est extrait est la silice SiO_2 . La première opération consiste à réduire la silice fondue. On utilise des fours à arc à électrodes immergées pour fondre un mélange de silice et carbone sous la forme de charbon, à une température de $1500^\circ C$ à $2000^\circ C$, selon la réaction suivante [01] :



Après refroidissement, les morceaux de silicium ainsi obtenus sont d'un degré de pureté métallurgique (MG-Si), correspondant à une pureté de l'ordre de 98 – 99%.

Afin d'en faire un élément de qualité semi-conducteur (SG-Si) ou Electronique (EG-Si), le silicium métallurgique est purifié par l'intermédiaire d'une transformation en un composé volatil. Le MG-Si pulvérisé entre en réaction à relativement basse température ($200-400^\circ C$) avec l'acide chlorhydrique dans un réacteur à lit fluidisé pour former différents composés chlorosilanes (SiH_4 , $SiHCl_3$, $SiCl_4$,). C'est typiquement le trichlorosilane qui est utilisé selon la réaction suivante [01] :



(I.68)

Ce trichlorosilane est alors évaporé à environ $250^\circ C$ pour réduire le taux d'impureté. La vapeur de $SiHCl_3$ purifiée est ensuite décomposée et réduite par l'hydrogène entre $1000^\circ C$ et $2000^\circ C$ donnant lieu au dépôt du Silicium ultra pur de qualité Electronique selon la réaction chimique suivante [01] :



I. 6. 1. 3. Tirage de lingots par la méthode Czochralski (CZ)

La cristallisation des lingots est obtenue par solidification progressive et contrôlée du silicium liquide.

La plupart des cristaux de silicium utilisés comme substrats en microélectronique sont produits par cette méthode. Le principe du procédé est illustré à la figure I.13 et se déroule schématiquement de la manière suivante :

Le silicium est fondu dans un creuset de quartz (de verre de silice) chauffé par induction au-dessus du point de fusion du silicium 1420°C . Dans un gradient de température convenable, un germe monocristallin convenablement orienté est disposé à la surface du silicium liquide qui se solidifie sur ce germe et selon la même orientation cristallographique. Le silicium monocristallin qui se forme est alors tourné lentement et tiré avec une vitesse de l'ordre de 10cm/h , et le diamètre des lingots, paramètres le plus important du point de vue économique, peut aujourd'hui atteindre 30 cm pour 1 m de longueur et un poids de 160 kg .

Par ségrégation naturelle entre phase solide et liquide, les impuretés tendent à se concentrer dans le silicium fondu. Il y a donc une seconde purification pendant le tirage. Le coefficient de ségrégation à l'équilibre K_0 est donné par le rapport des taux de concentration de l'impureté dans la phase solide C_s et dans la phase liquide C_l selon la relation :

$$K_0 = C_s / C_l \quad (I.70)$$

C_s : concentration du dopant dans la phase solide.

C_l : concentration du dopant dans la phase liquide.

A faible vitesse de cristallisation, les éléments dont les coefficients de ségrégation sont inférieurs à 10^{-3} ($\text{Au}, \text{Al}, \dots$) seront bien éliminés, tandis que les impuretés pour lesquelles K_0 est voisin de l'unité seront pas totalement éliminés ($\text{B}, \text{O}, \text{P}, \dots$). Le problème ne se pose pas si l'une des impuretés doit justement être incorporée à la phase solide comme élément dopant.

La contamination par l'oxygène et le carbone est un des points faibles de la méthode.

D'une manière générale, les cristaux préparés (15cm et plus) par cette technique sont de qualité supérieure. Des lingots de grand diamètre peuvent être fabriqués avec une faible densité de défauts, uniformément dopés, avec un gradient radial de résistivité minime et uniforme.

La méthode de CZ est appelée à des perfectionnements futurs significatifs de telle sorte qu'elle reste la méthode la plus importante de production des monocristaux à l'intention des applications microélectronique.

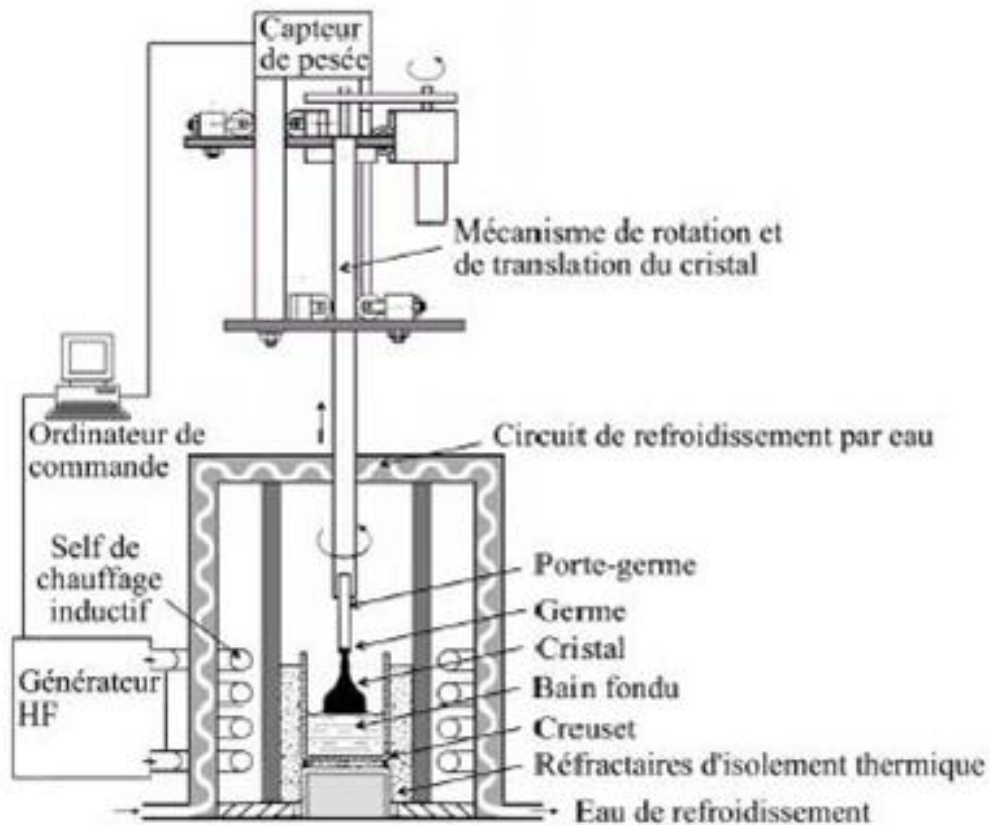


Figure I.13 : Principe de Tirage de lingots par la méthode Czochralski [01].

I. 6. 1. 4. Technique de la fusion de zone

La fusion de zone représentée par la figure I.14 permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semi-conducteurs (*Si*, *Ge*, ...).

La méthode consiste à faire fondre localement un lingot poly-cristallin en le faisant passer au travers d'une bobine (l'inducteur) . Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant, alimenté par un générateur *HF*. Le système inducteur générateur à haute fréquence fonctionne à une fréquence comprise entre 1 et 3 MHz. Le courant alternatif dans le lingot cristallin, échauffant la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au delà de sa température de fusion, ce qui le fait fondre. Selon le lingot la

puissance du générateur *HF* est de l'ordre de 10 à 100 kW. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur.

Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal. La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures.

Du point de vue des réglages, la fusion de zone est un mécanisme extrêmement complexe: la vitesse d'avancée, la vitesse de fusion, le volume de fusion, les forces centrifuges et la puissance du générateur *HF* sont des paramètres dépendants les uns des autres et qui doivent être accordés avec une extrême précision pendant toute la durée du processus.

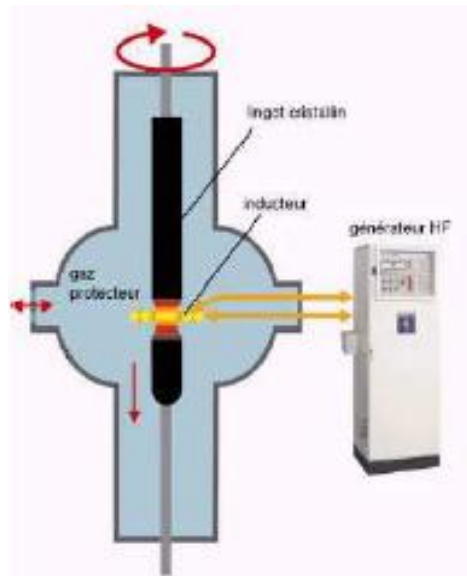


Figure I.14. Fusion de zone [45].

1. 6. 2. Elaboration de monocristaux des composés semi-conducteurs

La plupart des semi-conducteurs composés contiennent des composés volatiles qui tendent à s'évaporer après décomposition à température élevée. Afin d'élaborer des monocristaux à partir de la masse fondue, il faut empêcher cette évaporation, des nombreuses techniques ont été développées à cet effet, elles ont en communs que la croissance se réalise dans un système fermé.

1. 6. 2. 1. Technique de Bridgman-Stockbarger verticale

Le principe de cette technique est illustré à la figure I.15.a avec un exemple de réalisation pratique à la figure I.15.b. Le composé semi-conducteur est fondu dans un

creuset scellé de verre ou de quartz. L'ampoule se déplace dans un four dans lequel un gradient de température est établi. Elle passe ainsi progressivement d'une zone chaude au-dessus du point de fusion T_m dans une zone froide au-dessous du point de fusion. Le composé est solidifié progressivement à partir de l'extrémité inférieure de l'ampoule.

Avec cette méthode, des cristaux de $CdSe$ et de $CdTe$ sont fabriqués avec des vitesses de croissance de l'ordre de $0,5 \text{ cm/h}$ [01], [09].

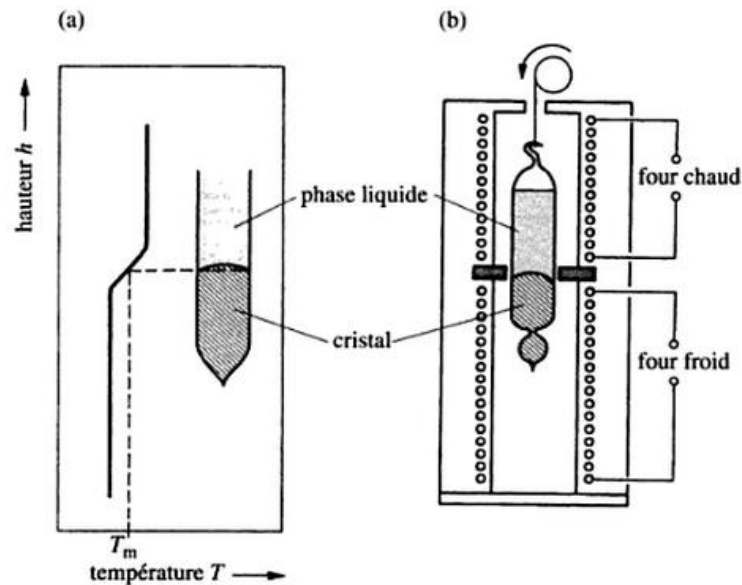


Figure I.15 : Technique de Bridgman-Stockbarger verticale [01]:

a. Principe.

b. exemple de réalisation.

I. 6. 2. 2. *Technique de Bridgman-Stockbarger horizontale*

Le principe de cette technique est identique à celui de la technique verticale. Le matériau en fusion est contenu dans un creuset en forme de bateau allongé. Il est progressivement solidifié à partir d'une extrémité grâce au déplacement dans un gradient de température. Un germe qui n'est pas entièrement fondu est nécessaire afin de déterminer l'orientation et de garantir la croissance d'un monocristal.

Elle est utilisée, par exemple pour la production industrielle de monocristaux d'arséniure de galium dont le diamètre peut atteindre plusieurs centimètres. La figure I.16 montre le principe de cette technique avec un exemple d'élaboration d'un cristal de $GaAs$ (le point de fusion du matériau $T_m = 1238^\circ\text{C}$) sous pression vapeur contrôlée d'arsenic.

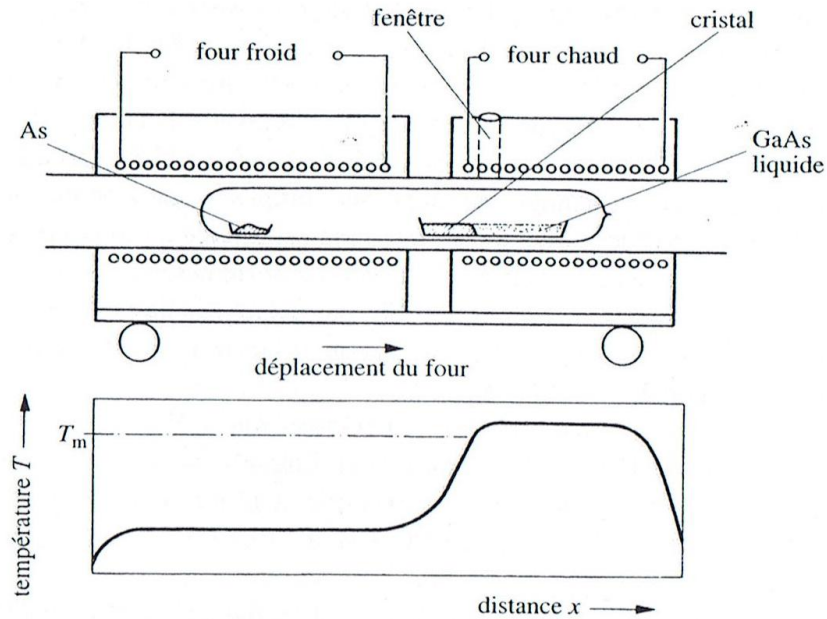


Figure I.16 : Technique de Bridgman-Stockbarger horizontale [01].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les notions fondamentales des semi-conducteurs et dans lequel nous avons présenté la structure cristalline des solides. Puis nous avons montré comment on peut modifier les caractéristiques électriques de ces semi-conducteurs à partir des dopages. Finalement, nous avons étudiés les différentes techniques de leur élaboration.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons aux chalcogénures de métaux de transition suivants : MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 et WSe_2 .

Chapitre II :
Etude des chalcogénures
de métaux de transition
MoS₂, MoSe₂, WS₂
et WSe₂.

Introduction

Les chalcogénures de métaux de transition appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule MX_2 , où M est un Métal de transition du groupe IV (Ti , Zr , $Hf...$), du groupe V (V , Nb , ou Ta) ou du groupe VI (Mo , $W...$), et X est un chalcogène (S , Se ou Te). D'un point de vue électrique, ils couvrent une large gamme de propriétés, depuis l'isolant (HfS_2) jusqu'au métal (NbS_2), en passant par le semi-conducteur (MoS_2) [10], [11], [13], [14].

Les matériaux étudiés au cours de ce travail appartiennent au groupe VI et sont le disulfure de molybdène (MoS_2), le diséléniure de molybdène ($MoSe_2$), le disulfure de tungstène (WS_2) et le diséléniure de tungstène (WSe_2).

Nous utilisons le terme MX_2 pour désigner les chalcogénures de métaux de transition MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 et WSe_2 (où $M = W, Mo$; $X = S, Se$).

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés électroniques et structurales de ces composés sous leurs diverses formes ainsi que les domaines de leurs applications. Ensuite, nous allons présenter les méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces composés sous forme de couches minces.

II. 1. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme monocristalline

Les disulfures de molybdène et de tungstène existent dans la nature sous forme de minéraux appelés molybdénite et tungsténite. La molybdénite est d'ailleurs la principale source de molybdène élémentaire [14].

Les séléniures de ces deux métaux de transition ne se trouvent pas naturellement à la surface de la terre [14].

II. 1. 1. Structure cristalline

Les chalcogénures MX_2 sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils sont constitués de feuillets bi-dimensionnels $X-M-X$, empilés selon l'axe c (Figure II.1. a). Dans une telle structure, le métal (M) se trouve en position trigonale prismatique, en sandwich entre deux plans de chalcogènes (X), il est lié à six chalcogènes par des liaisons covalentes (liaisons fortes) (Figure II. 1. b). Les plans adjacents de deux feuillets contiennent uniquement des chalcogènes, ce qui conduit à la formation de liaisons faibles (de type Van der Waals (vdW)), ils sont appelés plan de Van der Waals.

L'empilement des feuillets $X-M-X$ selon l'axe c donne naissance à de nombreux polytypes, les communs pour les composés étudiés sont le $2H$ et le $3R$ comme résumé sur les figures II. 1. c, et II. 1. d.

Le polytype $2H$ correspond à un empilement hexagonal, il comprend deux (02) couches par cellule unitaire, il appartient au groupe d'espace $D_{6h}^4 (P6_3 / mmc)$. Le polytype $3R$ correspond à un empilement rhomboédrique, il comprend trois (03) couches par cellule unitaire, il appartient au groupe d'espace $C_{3v}^5 (R3m)$ [11], [13], [14], [15].

Les plans perpendiculaires à l'axe c sont définis par les plans (002) et ils sont appelés plans basaux. Les surfaces basales sont constituées par la couche externe d'un feuillet, à savoir une couche d'atomes de chalcogène. Les liaisons des atomes de chalcogène 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 paramètres de maille des composés pour chaque structure sont listés dans le Tableau II. 1.

Composé	Polytype	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	Paramètre c' (Å) (Distance Inter feuillets)
MoS₂	2H	3,160	12,294	6,147
	3R	3,163	18,37	6,123
MoSe₂	2H	3,288	12,903	6,451
	3R	3,296	19,392	6,464
WS₂	2H	3,155	12,35	6,175
	3R	3,162	18,35	6,117
WSe₂	2H	3,286	12,976	6,488

Tableau II. 1 : Paramètres de maille des composés MX_2 pour les deux polytypes $2H$ et $3R$ [15].

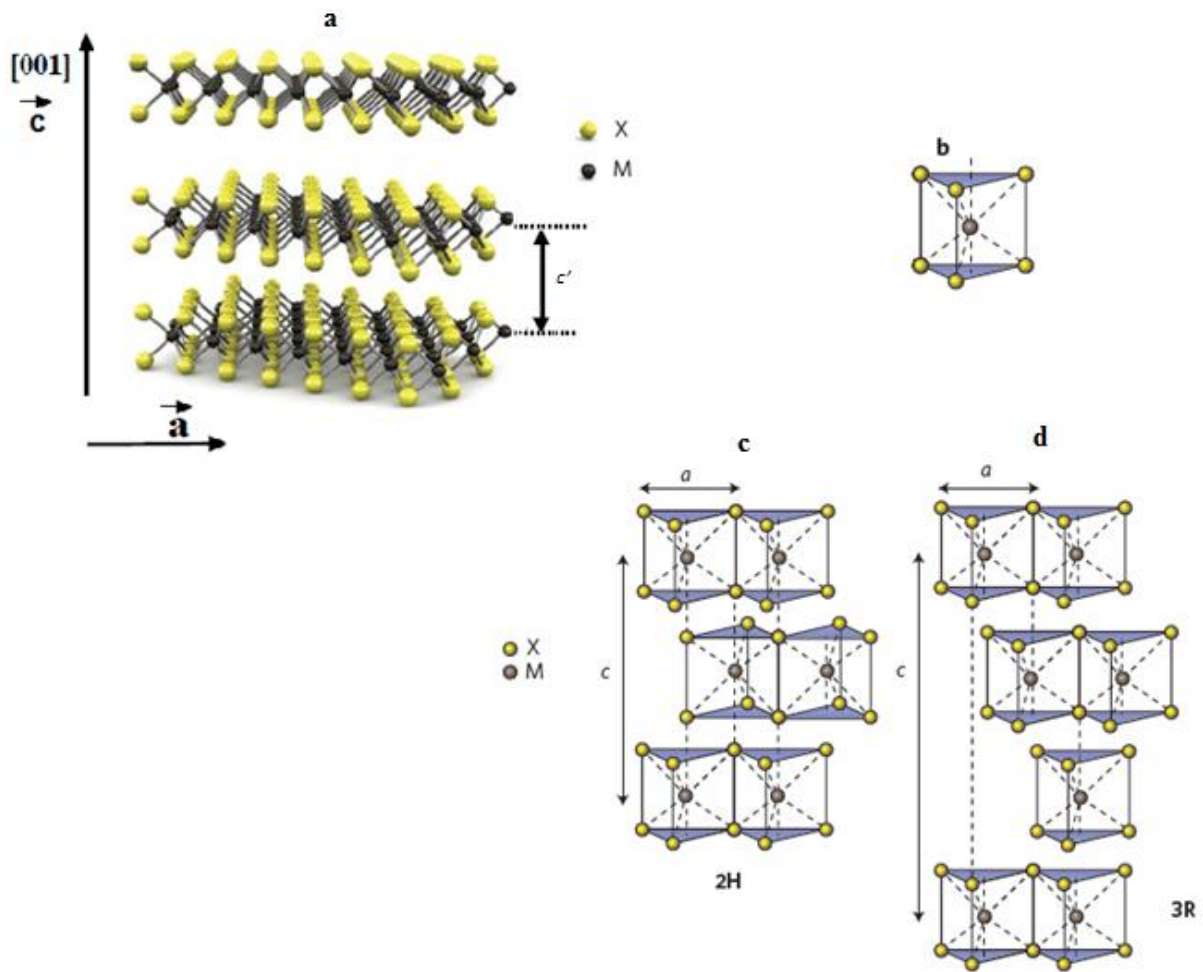


Figure II. 1 : La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition MX_2 [12].

a : Représentation schématique en 3D.

b : Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium dans MX_2 .

c : Structure 2H.

d : Structure 3R.

II. 1. 2. Propriétés physiques et thermodynamiques

Les propriétés des chalcogénures de métaux de transitions MX_2 sont souvent fortement liées à leur structure lamellaire. Elles sont donc très anisotropes, comme celles du graphite. Le tableau II.2 regroupe quelques caractéristiques physiques et thermodynamiques des quatre composés.

Composé	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	ΔH^0 (K.J.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Température de formation (°C)
MoS ₂	160,07	-275,04±5,02	62,51	570
MoSe ₂	253,86	-196,5±41,8	87,78±8,36	>340
WS ₂	247,98	-259,16±16,72	64,76±6,27	~ 400
WSe ₂	341,77	-188,1±62,7	89,87±12,54	480

Tableau II.2 : caractéristiques physiques et thermodynamiques des quatre composés MX_2 [15].

II. 1. 3. Propriétés optiques et structure de bandes

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte (E_g^{ind}) de 0,788 – 0,917 eV et des transitions directes (E_g^{dir}) de 1,393 - 1,679 eV [38]. La bande d'énergie interdite indirecte provient de la partie supérieure de la BV situé au point Γ vers le bas à mi-chemin de la BC entre les points Γ et K , alors que les transitions directes sont situées au point K de la Zone de Brouillon.

Leurs structures de bandes électroniques indiquent que, au point Γ le haut de la BV correspond aux états d_z^2 du métal partiellement hybridés aux états p_z du chalcogène, le bas de la BC étant liée aux états d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ du métal avec un faible degré d'hybridation p du chalcogène.

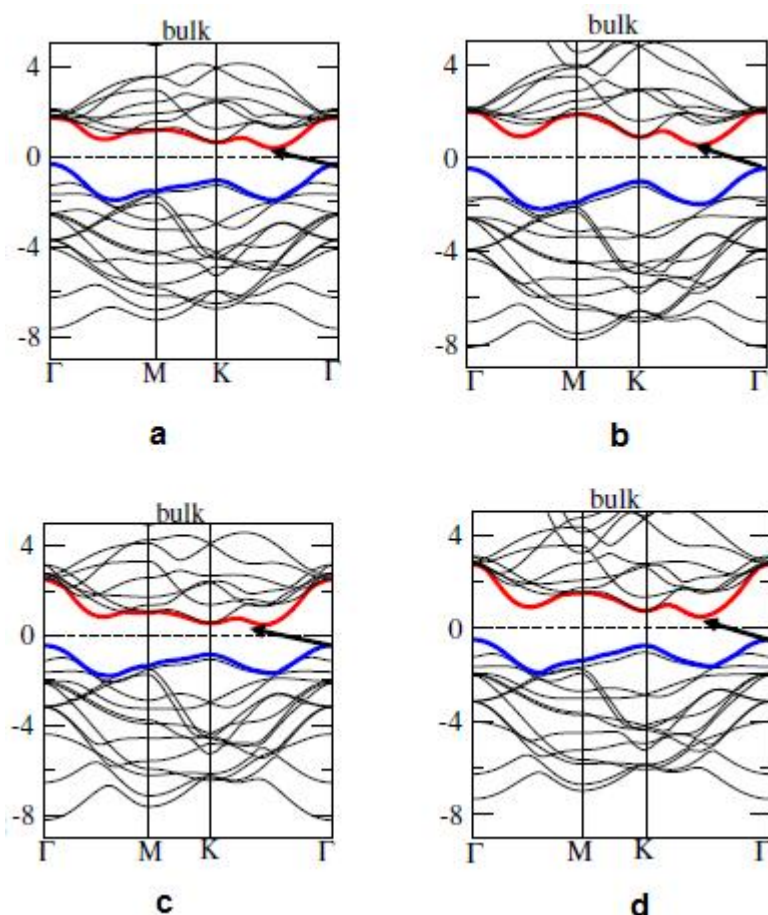
Aux transitions directes, au point K , sont associées à des excitons de *Wannier* (délocalisés) avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 à 100 meV.

Les figures II. 2. a, b, c et d représentent respectivement les structures de bandes du MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 sous forme massive, et le tableau II. 3 résume les valeurs du gap direct et indirect des quatre composés sous forme massive déterminées par la Théorie Fonctionnelle de Densité (*TFD*).

La figure II. 3 montre l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption α d'un monocristal de WS_2 déterminés par ellipsométrie. Les pics *A* et *B* sont associés à l'absorption excitonique.

Au-dessus de 1.92 eV, la valeur de α est supérieure à 107 m^{-1} , ce qui signifie qu'au moins le 90% de l'intensité lumineuse est absorbée sur 0.23 mm. Entre 1.5 et 3 eV, l'indice de réfraction n varie entre 3.5 et 5.

Ces valeurs sont très intéressantes pour des applications photovoltaïques.



Figures II. 2 : les structures de bandes des MX_2 [16].

a : MoS_2 b: WS_2 c: $MoSe_2$ d: WSe_2

Matériau (Massif)	Bande Interdite indirecte (eV)	Bande Interdite directe (eV)
	E_g^{ind}	E_g^{dir}
MoS_2	0,788	1,679
WS_2	0,917	1,636
$MoSe_2$	0,852	1,393
WSe_2	0,910	1,407

Tableau II. 3 : Les valeurs des bandes d'énergie des MX_2 [38].

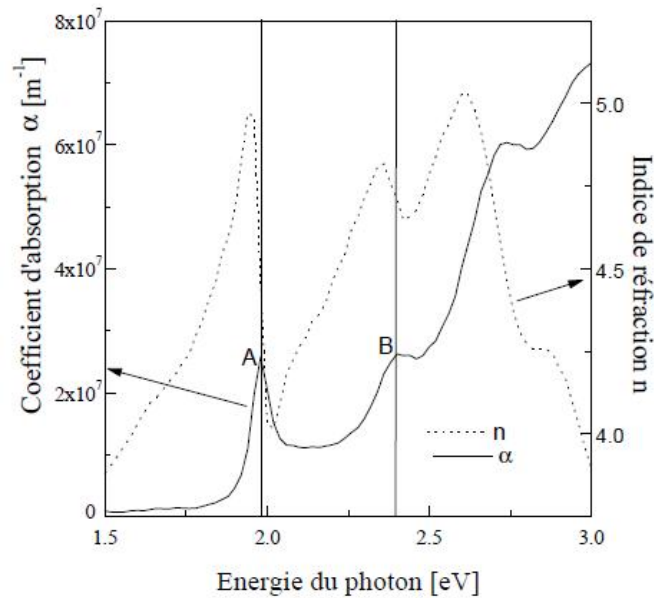


Figure II. 3 : Coefficient d'absorption optique α et indice de réfraction n du WS_2 à température ambiante [14].

II. 1. 4. Propriétés électriques

II. 1. 4. 1. Conductivité et mobilité

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Ainsi, la plupart des mesures sont effectuées dans une géométrie dite plane, c'est-à-dire parallèlement aux plans basaux.

Le tableau II. 4 résume les valeurs de la mobilité et de la concentration des porteurs des monocristaux de WS_2 et de MoS_2 à température ambiante. Les concentrations des porteurs varient entre 10^{21} et $10^{24} m^{-3}$. Les énergies d'activation des porteurs sont de 60 à 250 meV à température ambiante. Les mobilités mesurées par effet Hall varient entre 30 et $1300.10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1}$. Pour les monocristaux de WS_2 de type p , les valeurs les plus fréquemment mesurées sont dans la gamme de 150 à $200.10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1}$. 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. 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 ($\mu \sim T^{-x}$, $x > 0$).

	Concentration et type de porteurs (m ⁻³)		Mobilité (10 ⁻⁴ m ² V ⁻¹ S ⁻¹)		Conductivité (Ω ⁻¹ m ⁻¹)
	p	n	μ _p	μ _n	
n-WS ₂		1,2 – 2,4 10 ²¹		103 - 150	2
	10 ²¹			120	1,9
p-WS ₂	0,2 – 6 10 ²³		70 - 290		30 – 600
	10 ²³		150		240
	10 ²²		1300		200
	10 ²² - 10 ²³		200 - 400		50
n-MoS ₂		1,25 10 ²²		150	30
		6 10 ²¹		30	3
p-MoS ₂	4,5 10 ²⁴		86		6000

Tableau II. 4 : Valeurs de la mobilité et de la concentration de porteurs dans des monocristaux de WS₂ et de MoS₂ à température ambiante [14].

II. 1. 4. 2. Longueur de diffusion, durée de vie

Il existe peu de données sur les longueurs de diffusion L_D et les durées de vie τ dans ces semi-conducteurs lamellaire. Des longueurs de diffusion typique ont comme ordre de grandeur $L_{D\perp c} = 10 - 200 \text{ mm}$ dans le WS₂ le long des feuillets et de quelques micromètres perpendiculairement aux feuillets. Des durées de vie τ de l'ordre de 10^{-6} s ont été mesurées sur des cristaux de WSe₂ [14].

II. 1. 4. 3. Dopage

Le dopage des semi-conducteurs lamellaires est un domaine mal maîtrisé. Dans le cas particulier du MoS₂ et WS₂, il semble qu'un excès d'anions de soufre induise une conductivité de type p alors qu'un manque de soufre se traduise 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 obtenus 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^{21} à 10^{24} m^{-3} [14].

II. 1. 5. Domaines d'application

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 ont des applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse de l'hydro-désulfuration des produits pétroliers, la lubrification des solides et le stockage d'énergie dans les batteries d'intercalation. Les propriétés physiques et électroniques mises à profit dans ces applications résultent pour une large part de la structure lamellaire de ces composés.

II. 1. 5. 1. Application catalytique

Si l'on compare la coordination des atomes à l'intérieur d'un feuillet avec celle des atomes situés sur les bords (faces prismatiques, parallèles à l'axe c), on observe que ces derniers ne sont pas totalement liés : les atomes de métal ne sont liés qu'à quatre chalcogènes sur la face (100) et possèdent donc deux liaisons pendantes, les chalcogènes n'étant liés qu'à deux atomes sur la face opposée (-100) possèdent une liaison pendante. De ce fait, ces atomes situés sur les bords sont chimiquement très réactifs et dans le cas des sulfures ils induisent une activité catalytique, en particulier pour l'hydrogénation et l'hydrodésulfuration du pétrole.

Les WS_2 et MoS_2 sont utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans plusieurs procédés de raffinage du pétrole et procédés chimiques industriels. Les propriétés catalytiques de ces matières sont largement attribuées à leurs structures anisotropes. Certaines des principales réactions catalysées par couches WS_2 et MoS_2 comprennent l'hydrodésulfuration catalytique, l'hydrodézotation et l'hydrodémétallisation (*HDM*). Les hétéroatomes, tels que N , S , ou les métaux sont ainsi retirés de charges pétrolières [10].

WS_2 et MoS_2 ont également été utilisés pour catalyser de nombreuses réactions organiques supplémentaires comme par exemples : l'isomérisation de paraffines, la déshydrogénation de l'alcool, l'hydrogénation d'oléfines, la liquéfaction du charbon, et les synthèses des thiols et le thiophène [10].

II. 1. 5. 2. L'intercalation

La structure lamellaire des matériaux permet la formation de composés inter lamellaires, comme dans le cas du graphite. En particulier, des métaux tels que (Cs , Eu) ainsi que des alcalins (Li , Na , K) dissous dans l'ammoniac liquide peuvent être intercalés entre les feuillets de MX_2 , modifiant les propriétés électriques et magnétiques des composés, et pouvant donner lieu à des applications dans le domaine du stockage de l'énergie électrique.

Le MoS_2 intercalé par du lithium dissout dans du propylène carbonate a été utilisé comme

cathode dans les batteries non aqueuses au *Li* [10].

Aussi, ils sont utilisés pour le stockage de l'hydrogène, de grandes quantités d'hydrogène peuvent en effet être intercalées dans des particules de WS_2 et de $MoSe_2$ de taille inférieure à $50 \mu m$ [15].

II. 1. 5. 3. La lubrification

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sont connus pour avoir un faible coefficient de friction dû à leur structure lamellaire [10]. Ils sont ainsi utilisés industriellement depuis longtemps comme lubrifiant solide à basse comme à haute température.

Ils sont ainsi utilisés couramment comme additifs dans les huiles moteurs.

Cependant l'addition de lubrifiant solide peut altérer la stabilité à l'oxydation des huiles ou des graisses elles-mêmes, influençant la quantité d'inhibiteurs d'oxydation requise. Plus la taille des particules ajoutées est faible, plus elles auront une influence sur cette stabilité [13].

La température maximale de stabilité du MoS_2 lui-même dans un environnement non oxydant est d'environ $1100^\circ C$, mais l'oxydation à l'air commence vers $350-400^\circ C$, conduisant à MoO_3 . Cependant, cet oxyde de molybdène n'est pas abrasif, et la seule conséquence de cette oxydation est la diminution de la quantité de MoS_2 présente [10].

Le second point faible est dû à la présence de nombreuses liaisons pendantes qui conduisent le matériau à adhérer aux surfaces, diminuant ainsi sa capacité à lubrifier. C'est pourquoi les MS_2 sont également très utilisés dans des applications nécessitant un vide ou une atmosphère contrôlée. En effet, une poudre de MoS_2 dans un environnement humide et/ou oxygéné a un coefficient de friction supérieur à 0.1 .

II. 2. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme de Nanoparticules

Les propriétés des matériaux peuvent être améliorées ou modifiées lorsqu'ils se trouvent sous une forme nanométrique où la plupart des atomes se trouvent à la surface du matériau. Les chalcogénures MX_2 peuvent être obtenus sous forme de nanoparticules par de nombreuses voies. On cite ci après un exemple de formation de nanoparticule MoS_2 :

L'acidification d'une solution aqueuse de tétra-thiomolybdate conduit à la formation d'un précipité de MoS_3 amorphe selon la réaction suivante [15]:



Le recuit sous vide de MoS_3 à une température de $450^\circ C$ ou $850^\circ C$ permet la formation de nanoparticule MoS_2 .

Dans ce qui suit les propriétés et les différentes applications des Nanoparticules MX_2 seront présentées.

II. 2. 1. Propriétés et Applications

II. 2. 1. 1. Activité catalytique

Nous avons vu précédemment que l'activité catalytique de ces matériaux était liée à la présence de liaisons pendantes sur les bords des feuillets. Or, lorsqu'ils se trouvent sous forme nanoscopique, le nombre de ces liaisons pendantes augmente drastiquement, et leur pouvoir de catalyse également. En particulier, Pour le MoS_2 nano-structuré obtenu par sono-chimie catalyse l'hydrodésulfuration (*HDS*) du thiophène avec une activité largement supérieure à celles des matériaux les plus actifs comme ReS_2 [10].

L'hydrodésulfuration catalysée est d'une grande importance industrielle car c'est par ce procédé que l'on retire le soufre du pétrole.

II. 2. 1. 2. Photo-catalyse

En 1999, Thurston et Wilcoxon ont démontré l'utilité des nanoclusters de MoS_2 comme photo-catalyseurs pour décomposer le phénol, et l'effet important de la taille des particules ou de leur gap sur la vitesse de photo oxydation [15]. En 2001, Wilcoxon a développé une méthode de photo oxydation par MoS_2 [15], Cette méthode est d'une grande importance puisqu'elle permet de décontaminer l'eau polluée par de nombreux réactifs organiques tels que les phénols, pentachlorophenols, biphénols chlorés et le chloroforme qui sont des polluants classiques utilisés dans les pesticides, insecticides et conservateurs de bois. La Figure II. 4 illustre le mécanisme d'oxydation de ces polluants. Il met en jeu la création par la lumière solaire d'une paire électron-trou dans le semiconducteur qui produit ensuite la réaction rédox permettant de détruire les polluants organiques.

Le TiO_2 , qui est le plus utilisé des matériaux photocatalytique, peut aussi oxyder de tels polluants organiques, mais son gap nécessite une excitation par les UV, tandis que MoS_2 utilise la lumière visible, ce qui est un avantage certain.

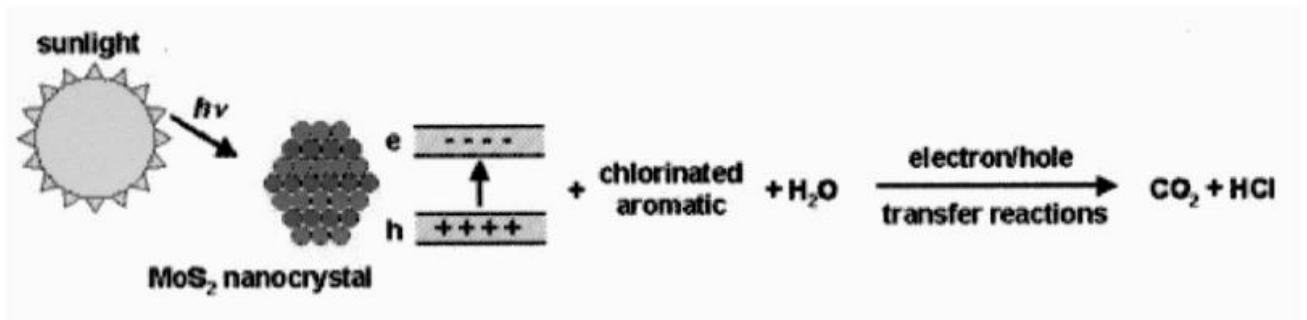


Figure II. 4 : Représentation schématique de la réaction d'oxydation de polluants organiques faisant intervenir des nanocristaux de MoS₂ comme catalyseurs [15].

II. 3. Les chalcogénures de métaux de transition MX₂ sous forme de fullerènes et nanotubes

Les MX₂ peuvent être synthétisés pour former des structures fermées du type fullerène, par analogie au carbone ces structures sont appelées nanoparticules de fullerènes inorganiques (IF) ou nanotubes lorsqu'elles se présentent sous forme tubulaire. Un des principaux avantages de ces structures est l'absence de bords des cristaux.

II. 3. 1. Structure de fullerènes et nanotubes

Lorsque les MX₂ se trouvent se forme nanoscopique, la plupart des atomes sont sur les bords des feuillet et ne sont donc pas totalement coordonnés. Ils ont alors tendance à recombinaison ces liaisons avec celles de la face opposée pour stabiliser la structure ce qui conduit dans certains cas à la fermeture de la nanoparticule sur elle-même, et former une structure nanotube (Figure II.5).

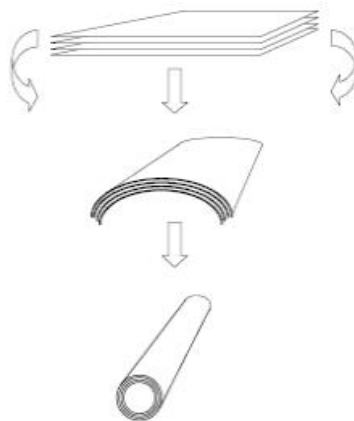


Figure II. 5 : Représentation schématique des MX₂ sous forme de nanotube [15].

II. 3. 2. Synthèse de fullerènes et nanotubes

Les premières structures fermées ont été observées dans des films de WS₂, obtenus par recuit à haute température (1000°C) de couches minces de tungstène sur un substrat de quartz, en présence de H₂S sous atmosphère réductrice [30]. La taille de ces particules varie de moins de 10 nm à plus de 100 nm. Différentes formes ont aussi été observées, allant de la particule sphérique à la particule allongée.

Par la suite, plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser des fullerènes et nanotubes inorganiques à base de MX₂. Le tableau II. 5 représente les différents modes de synthèse des nanotubes inorganiques MX₂.

Composé	Mode de synthèse
WS ₂	<ul style="list-style-type: none">- Chauffage de WO₃ en présence d'un mélange de gaz H₂/N₂ suivi d'un chauffage sous H₂S.- Décomposition de WS₂ et (NH₄)₂WS₄ sous H₂.- Ablation laser d'une cible de WS₂
MoS ₂	<ul style="list-style-type: none">- Chauffage de MoO₃ en présence d'un mélange de gaz H₂/N₂ suivi d'un chauffage sous H₂.- Décomposition de (NH₄)₂MoS₄ dans les pores d'alumine anodique.- Ablation laser d'une cible de MoS₂.
MoSe ₂	<ul style="list-style-type: none">- Décomposition de MoSe₃ et (NH₄)₂MoSe₄ sous H₂.- Réaction de MoO₃ et H₂Se.
WSe ₂	<ul style="list-style-type: none">- Décomposition de WSe₃ et (NH₄)₂WSe₄ sous H₂.- Vapeur de Mo₃ + Se à 650 – 850°C.

Tableau II. 5 : différents modes de synthèse des nanotubes de MX₂ [15].

Nous présentons dans le paragraphe suivant la technique des réactions à phase gazeuse qui permet de limiter la croissance en taille des fullerènes et nanotubes et de prévenir leur agglomération, ainsi des phases pures de fullerènes seront obtenues.

Synthèse par réactions en phase gazeuse

Elle est basée sur l'utilisation d'un réacteur à l'intérieur duquel un trioxyde de molybdène ou de tungstène (MoO₃ ou WO₃) réagit avec H₂S, sous atmosphère réductrice à haute température (de 800 à 950°C). Quelques milligrammes d'une phase pure de fullerènes de MX₂ (MoS₂ ou

WS₂) ont pu être obtenus par cette méthode. Le contrôle précis des conditions de croissance et le régime du flux de gaz soit très importants pour obtenir ces phases pures : un flux turbulent est plus approprié qu'un flux laminaire. Ce résultat a été confirmé par diffraction des rayons X (DRX) des poudres obtenues pour différents régimes du flux de gaz et à différentes températures ; cette analyse montre également que lorsque la taille moyenne des IF diminue, le gap de van der Waals le long de l'axe c augmente (Figure II. 6).

En effet, le pic correspondant à cette distance inter feuillet est décalé vers les petits angles, ceci étant largement dû à la contrainte exercée sur les feuillets par l'augmentation du rayon de courbure.

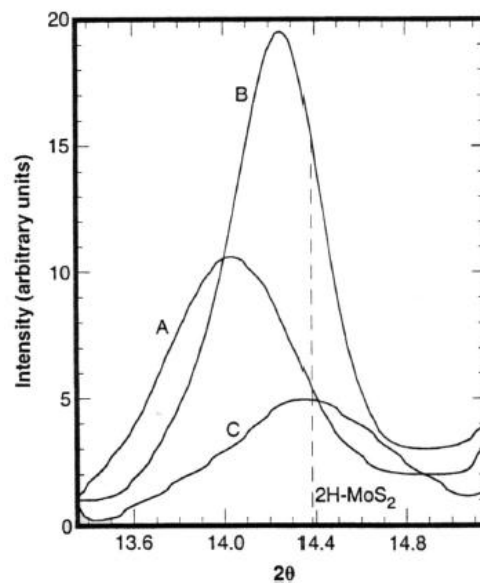


Figure II. 6 : Spectres DRX des poudres obtenues pendant la croissance de MoS₂ sous un flux laminaire à 840°C (courbe A), 900°C (courbe B) et à 840°C (courbe C) [15].

Le mécanisme de formation de ces fullerènes inorganiques est le suivant (Figure II. 7) :

Durant les premières secondes de la réaction, la surface de la nanoparticule d'oxyde réagit avec le gaz H₂S formant ainsi un ou deux feuillets totalement fermés de MX₂. Comme la surface de la particule est un plan de soufre inerte, elle empêche la fusion des nanoparticules en plus grandes entités. Ensuite un procédé plus lent contrôlé par la diffusion intervient, et la totalité du cœur d'oxyde de la particule est converti en MX₂. Une différence existe entre le procédé de fabrication des IF-MoS₂ et celui des IF-WS₂ qui tient à la volatilité du WO₃. En effet, la nanoparticule de MoO_{3-x}, précurseur de la réaction de formation de MoS₂, est synthétisée *in situ* par sublimation d'une poudre de MoO₃ à 800°C suivie d'une réduction douce de la vapeur sous H₂/N₂ à 820°C environ. Les molécules isolées de MoO_{3-x} en phase gazeuse condensent ensuite en nanoparticules de diamètre inférieur à 100 nm puis sont

converties en MoS_2 sous $H_2/N_2/H_2S$. Cependant comme WO_3 est moins volatil que MoO_3 , le précurseur de WS_2 ne peut pas être obtenu par sublimation et une poudre de WO_3 finement broyée (avec une taille de particule de 0.02 à $0.2 \mu m$) est utilisée dans ce cas.

Il est important de noter que dans ces synthèses, la forme et la taille de la particule obtenue dépendent complètement de celles de l'oxyde de départ, qui sert de moule. Il est ainsi possible par cette méthode de synthétiser des nanotubes (en partant d'aiguilles d'oxyde), ou des fullerènes de différentes tailles.

Une deuxième remarque concerne le fait que le cœur des particules obtenues sera toujours soit constitué d'oxyde, soit vide en cas de conversion totale de l'oxyde (différence de densité entre l'oxyde et le sulfure).

Il est important de noter que dans ces synthèses, la forme et la taille de la particule obtenue dépendent complètement de celles de l'oxyde de départ, qui sert de moule. Il est ainsi possible par cette méthode de synthétiser des nanotubes (en partant d'aiguilles d'oxyde), ou des fullerènes de différentes tailles.

La Figure II. 8 montre une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) d'une extrémité de nanotube de WS_2 .

Une deuxième remarque concerne le fait que le cœur des particules obtenues sera toujours soit constitué d'oxyde, soit vide en cas de conversion totale de l'oxyde (différence de densité entre l'oxyde et le sulfure).

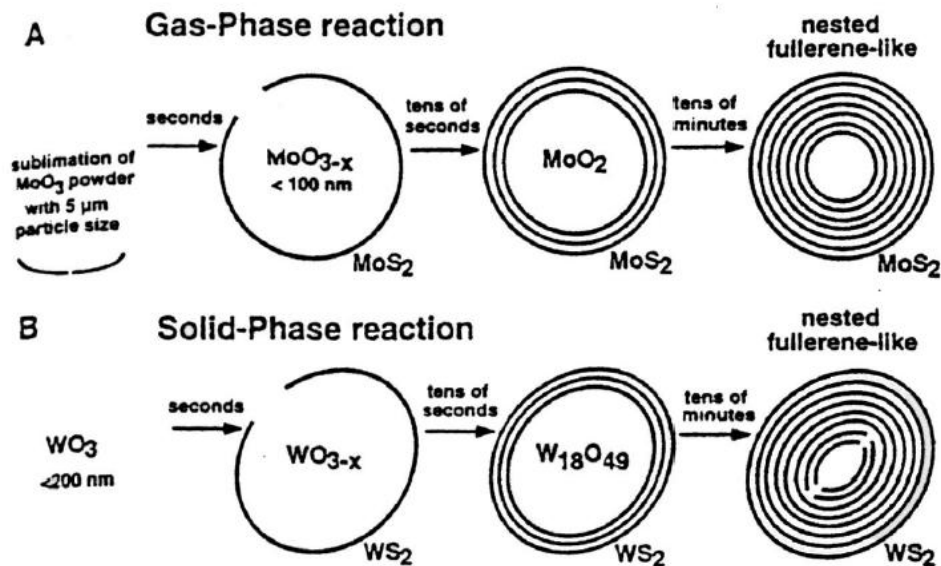


Figure II. 7 : Représentation schématique des réactions de formation des IF de MoS_2 et WS_2 dans un réacteur à partir des trioxydes de molybdène et de tungstène [30].

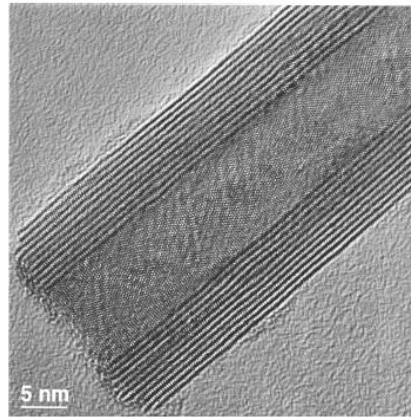


Figure II. 8: Image MET-HR d'une pointe de nanotube de WS_2 [15].

II. 3. 3. Propriétés et applications de fullerènes et nanotubes

II. 3. 3. 1. Propriétés électroniques.

Les MX_2 conservent leur caractère semi-conducteur sous forme de fullerènes ou de nanotubes. Cependant la contrainte générée par la courbure des feuillets induit une diminution du Gap électronique lorsque le diamètre du nanotube diminue. Ce résultat a été confirmé par les mesures des spectres d'absorption des $IF-MoS_2$ et $IF-WS_2$ [30].

II. 3. 3. 2. Propriétés tribologiques

L'intérêt pour la structure IF s'est tout d'abord porté sur les $IF-WS_2$. Ces IF se sont révélés être de meilleurs réducteurs de frottement et anti-usure que la structure lamellaire correspondante lorsqu'ils sont ajoutés à des huiles, des graisses ou imprégnés dans une matrice poreuse.

Ces propriétés sont attribuées au fait que les fullerènes séparent les deux surfaces et empêchent ainsi le contact entre les aspérités grâce à leur structure creuse et multi-feuillets. Une autre explication à leurs meilleures propriétés vient de leur structure sans bords et leur taille au moins vingt fois plus petite que l'état massif.

L'inconvénient des plaquettes de $2H-WS_2$ et $2H-MoS_2$ est l'oxydation aisée des bords des cristaux. De plus, elles adhèrent facilement aux surfaces. Au contraire, les fullerènes adhèrent peu aux surfaces.

Dans le cas des matrices poreuses, les plaquettes se positionnent perpendiculairement à la surface ce qui entraîne leur rapide détérioration pendant le frottement, alors que les fullerènes rentrent dans les pores.

II. 3. 3. 3. Catalyse

Des chercheurs ont récemment synthétisé des nanotubes de MoS_2 ouverts et ont montré qu'ils présentent une activité catalytique très importante vis à vis de cette réaction à des températures de l'ordre de $150-250^\circ C$. A partir de $200^\circ C$, 100% des CO sont consommés lors de la réaction de méthanation [10]:



Contrairement aux nanoparticules, les nanotubes ne possèdent presque pas de liaisons pendantes (lieu habituel de l'activité catalytique) puisque seuls les atomes situés aux deux extrémités des nanotubes ouverts ne sont pas totalement coordinés. On peut donc penser que toute la surface du nanotube est réactive, du fait de sa courbure ou peut être que la réaction peut aussi avoir lieu entre les feuillets, mais ces questions restent à étudier.

II. 3. 3. 4. Pointe d'un microscope à force atomique (AFM)

Des nanotubes de WS_2 de quelques microns de long ont été attachées à la pointe en silicium d'un microscope à force atomique pour tester ces capacités à imager un modèle présentant des sillons très fins et très profonds. La comparaison avec la pointe traditionnelle montre que les nanotubes de WS_2 conduit à des images de meilleure qualité pour de tels modèles. De plus, la répétition des tests durant plusieurs mois ne révèle aucune détérioration de la pointe, indiquant qu'elle est très stable chimiquement. Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation des nanotubes inorganiques comme pointe pour *AFM*.

II. 4. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme de couches minces

Introduction

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

Dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé et les propriétés optiques et électriques seront différentes de celles de l'état massif

Dans ce qui suit, nous allons étudier les techniques d'élaboration des chalcogénures de

métaux de transition MX_2 sous forme de couches minces semi-conductrices. Ensuite, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation permettant la détermination des différentes propriétés de ces couches.

Nous utilisons le terme $1H-MX_2$ pour désigner les monocouches des chalcogénures MX_2 .

II. 4. 1. Techniques d'élaboration des chalcogénures MX_2 sous formes de couches minces

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des chalcogénures MX_2 sous formes de couches minces :

- Les méthodes physiques, telles que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide.
- Les méthodes chimiques comme la *CVD* (chemical vapor deposition) et les techniques sol gel.

II. 4. 1. 1. Méthode d'exfoliation micromécanique des chalcogénures MX_2

Le procédé d'exfoliation micromécanique (appelé aussi clivage micromécanique) consiste à appliquer un ruban adhésif sur la surface du cristal massif pour retirer une couche mince. Après plusieurs épluchages de la couche mince, elle est finalement estampillée sur un substrat SiO_2/Si et le ruban est soigneusement retiré.

Un procédé typique a été utilisé récemment pour la fabrication des monocouches $1H-MoS_2$ à partir des cristaux massifs de $2H-MoS_2$ [20], un petit morceau de cristal massif MoS_2 (figure II. 9. A) a été mis sur le côté collant d'un morceau de ruban adhésif. Cela a été suivi par pliage répété pour produire des flocons minces, la bande a été ensuite pressé sur un substrat de silicium recouvert par une couche de SiO_2 d'épaisseur 285-300 nm. Après frottement doux, la bande a été retirée du substrat, laissant quelques couches minces de MoS_2 . La taille des monocouches réalisées varie de 1 à 10 μm [11].

Cette méthode produit des monocouches monocristallines de haute pureté figure II. 9. b qui sont appropriés à la caractérisation fondamentale et pour la fabrication des dispositifs et des circuits électroniques simples. Cependant, elle ne permet pas un contrôle systématique de l'épaisseur des couches produites.

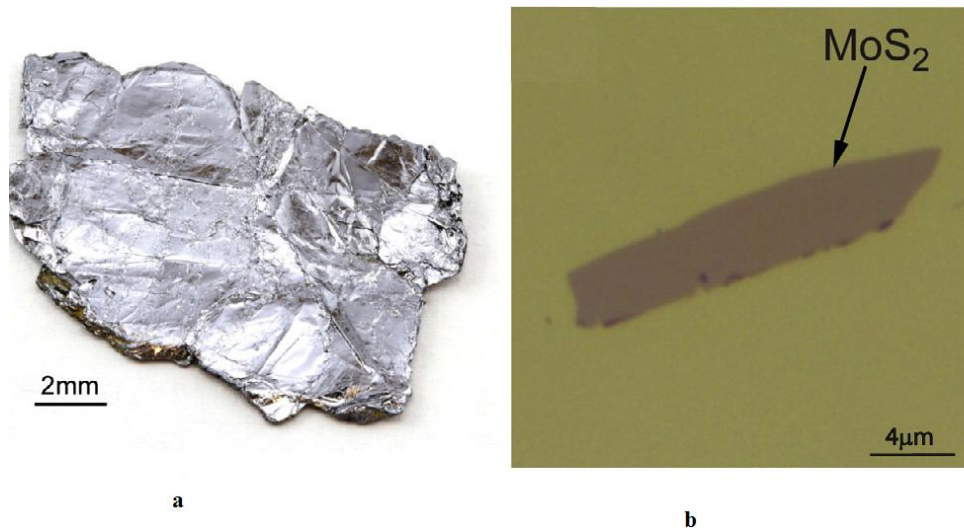


Figure II. 9 : Représentation schématique de chalcogénure MoS_2 [11].

a. MoS_2 Massif. b. Image optique d'une monocouche MoS_2 .

II. 4. 1. 2. Méthode d'intercalation et d'exfoliation liquide

La technique d'intercalation / exfoliation dans des solvants est également l'une des nouvelles techniques pour la préparation de monocouches ainsi que pour l'exfoliation complète des feuillets de MX_2 . L'un des intercalant (solvants) couramment utilisé est le lithium (Li). Cette technique est basée sur un procédé très simple dans lequel l'échantillon massif est bien dispersé dans le solvant qui s'intercale entre les feuillets, ensuite ces feuillets sont séparés à l'aide de diverses techniques figure II.10.

Différents types de méthodes d'intercalation assistée sont utilisés pour l'élaboration des monocouches MoS_2 et WS_2 [20]. L'intercalation et l'exfoliation de MoS_2 et WS_2 s'effectue en deux étapes : La première étape consisté à intercaler le lithium entre les feuillets des MX_2 par trempage dans une solution de n-butyllithium dans une atmosphère d'azote pendant 72h à 373°K. Ensuite, les échantillons intercalés sont lavés avec de l'hexane plusieurs fois pour enlever tout n-butyl-lithium qui n'a pas réagi. Dans la deuxième étape, les échantillons sont exfoliés par un traitement aux ultrasons avec de l'eau distillée dans un flacon fermé, la suspension opaque ainsi obtenue est centrifugée et des monocouches MX_2 sont formées.

Cette approche permet la fabrication des monocouches à épaisseur bien précis mais elle présente deux inconvénient : réaction à haute température (environ 100°C) et longue durée de réalisation (environ trois jours).

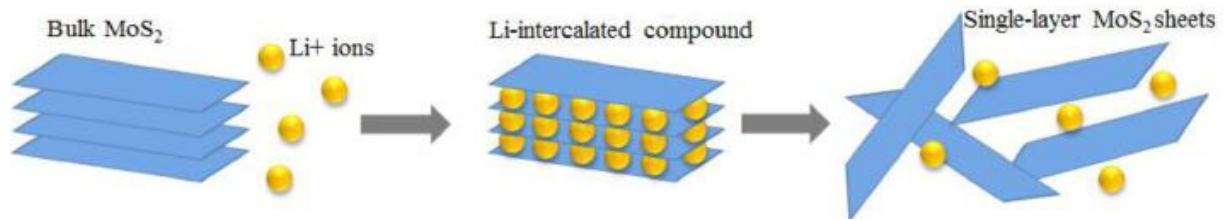


Figure II. 10 : Représentation schématique de l'intercalation du lithium dans MoS_2 [23].

II. 4. 1. 3. Dépôt par Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est un procédé qui permet le dépôt des couches minces en utilisant un plasma dans un gaz sous pression réduite pour vaporiser un solide.

Le dispositif de pulvérisation cathodique décrit par la figure II.11 comporte essentiellement:

- Une enceinte de dépôt.
- Un système de pompage.
- Un générateur de courant haute tension continu ou radiofréquence.

Le solide à déposer se présente sous la forme d'un disque de quelques millimètres d'épaisseur, appelé cible; est soumise à un bombardement par des particules énergiques. La cible est fixée sur une électrode refroidie par circulation d'eau (la cathode), qui est reliée à la borne négative du générateur. Parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, se trouve une seconde électrode (l'anode) utilisée en tant que porte substrat et connectée à la masse.

Le principe de cette méthode est le suivant :

Après avoir réalisé un vide poussé 10^{-4} Pa dans l'enceinte, un gaz (essentiellement l'Argon) est introduit dans cette dernière de sorte que la pression atteigne environ 10^{-1} Pa. Le matériau à pulvériser que l'on appelle alors cible, est polarisé négativement, ce qui permet d'amorcer une décharge électrique. Le milieu ionisé ainsi créé contient des ions énergiques qui bombardent la cible et par conséquent la pulvérisent. Les particules pulvérisées diffusent dans toute l'enceinte et forment une couche mince sur le substrat.

La pulvérisation est dite réactive quand un gaz réactif est introduit dans l'enceinte pendant la déposition. Dans le cas du WS_2 , l'addition d'hydrogène sulfuré (H_2S) permet d'obtenir des couches avec différentes teneurs en soufre [14].

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, un champ magnétique peut être appliqué sur le plasma provoquant l'enroulement des trajectoires électroniques autour des lignes du champ magnétique (mouvement colloïdale) ce qui permettra l'ionisation d'un plus

grand nombre d'atome de gaz (argon). Ce mode est appelé pulvérisation cathodique magnétron.

La pulvérisation cathodique peut s'effectuer soit en tension continue (mode *DC*) soit en tension alternative (mode *RF*).

Plusieurs paramètres peuvent être changés lors des dépôts : la température du substrat, la pression du plasma, le pourcentage de gaz réactif, la puissance *RF*.

Les propriétés des couches minces obtenues dépendent, d'une part, de la géométrie de la chambre et, d'autre part, des paramètres appliqués lors de la déposition. Ces paramètres influencent les grandeurs physiques déterminantes pour la croissance des couches minces qui sont l'énergie, la distribution angulaire, le flux et le type des particules qui arrivent sur le substrat, le bombardement par des particules énergétiques, et la mobilité des atomes à la surface. De manière simplifiée, les tendances suivantes sont observées: la température du substrat influence la mobilité de surface des atomes arrivant sur le substrat, et son augmentation permet une meilleure cristallisation des couches. Une faible pression de plasma se traduit par un fort bombardement de la couche en croissance, entraînant sa densification. Une augmentation de la pression du plasma facilite la croissance de plus gros grains, accompagnée de porosité. L'augmentation de la concentration de gaz réactif se traduit également par un changement de composition.

La pulvérisation cathodique réactive a été utilisée dans plusieurs travaux pour préparer des couches minces WS_2 et MoS_2 . La structure, la morphologie et les propriétés électroniques des couches pulvérisées dépendent fortement des paramètres de déposition. Les couches les mieux cristallisées sont obtenues par pulvérisation à haute température ($600^\circ C$), à haute pression de plasma et en présence de H_2S . Les tailles des couches sont comprises entre (5-16 nm) et les échantillons réalisés ne sont pas photosensibles. Le recuit thermique permet d'obtenir des grains de meilleure qualité cristalline et avec des propriétés optiques améliorées par rapport à celles des couches pulvérisées [15].

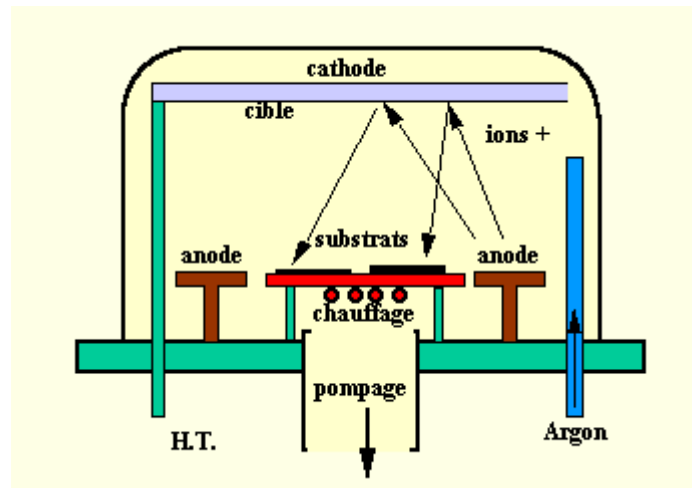


Figure II. 11 : Dispositif de pulvérisation cathodique [29].

II. 4. 1. 4. Dépôt par Evaporation thermique sous vide

L'évaporation thermique sous vide est une technique très utilisée dans l'élaboration des couches minces des semi-conducteurs. Elle consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat, figure II. 12.

Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter 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). A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

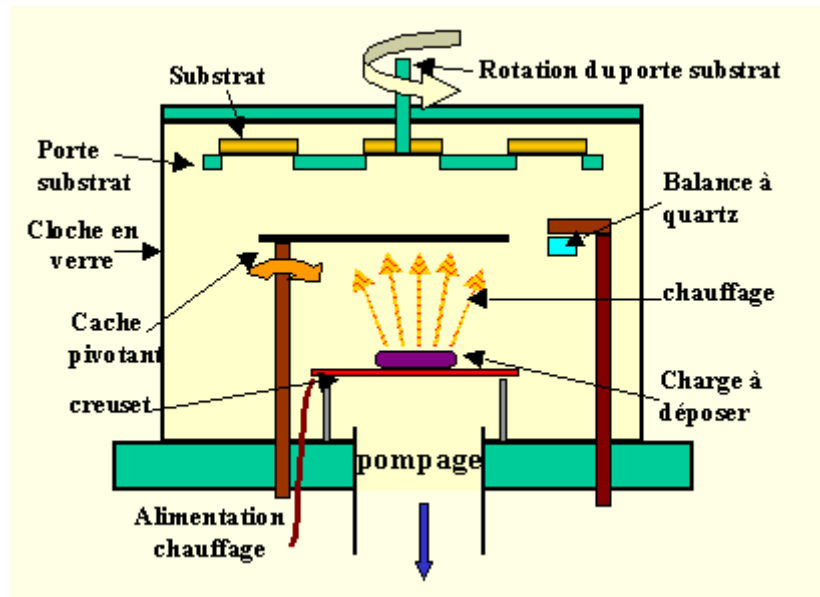


Figure II.12 : Principe de l'évaporation thermique sous vide [32].

II. 4. 1. 5. Ablation laser (Pulsed Laser Deposition : PLD)

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser à impulsions brèves (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. 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 figure II. 13. 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.

Cette technique permet la fabrication des couches minces des chalcogénures MX_2 dans des formes arbitraires où la plus petite taille peut atteindre environ 200 nm.

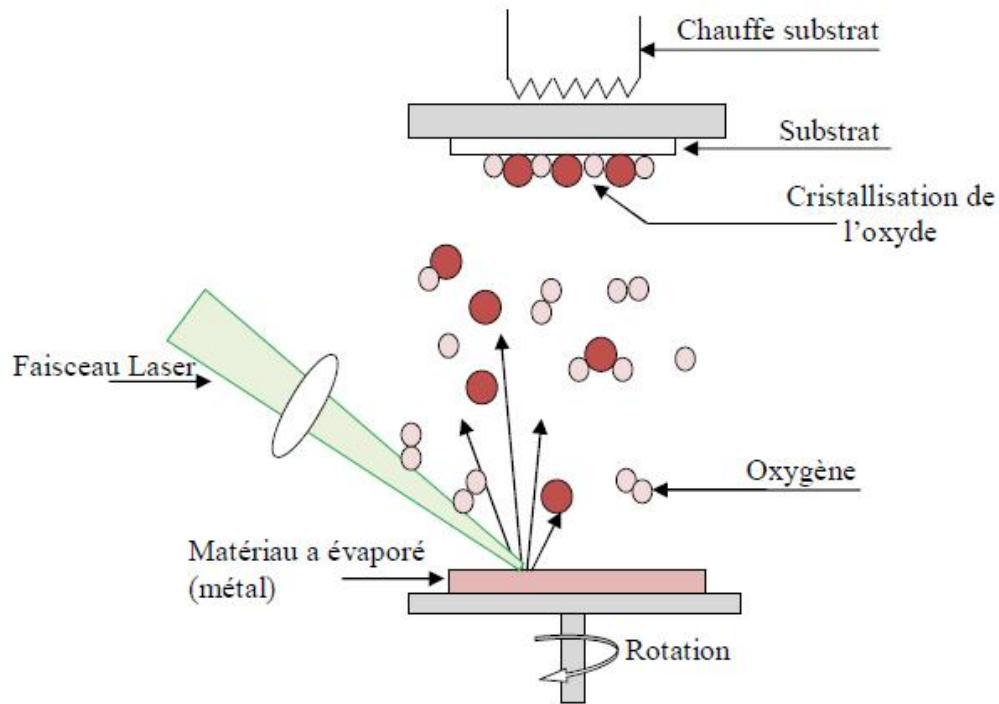


Figure II. 13 : Présentation schématique de l'ablation laser [26].

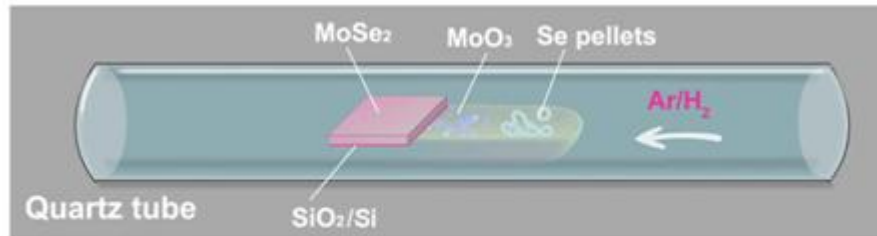
II. 4. 1. 6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans l'enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé.

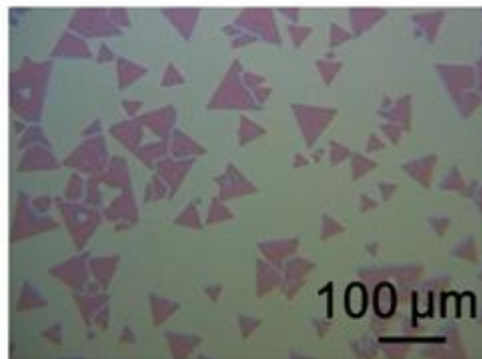
La technique CVD, a montré son efficacité pour l'élaboration des chalcogénures MX_2 sous forme de couches minces à grand échelle. Ainsi, d'énormes travaux ont été effectués ces dernières années par les chercheurs dans ce domaine. Cette technique permet l'obtention des couches minces d'épaisseurs uniformes avec de bonnes propriétés physiques compatible avec la technologie de fabrication des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique [23].

Des couches minces $MoSe_2$ ont été élaborées en utilisant cette technique à partir de MoO_3 et du sélénium (S_e) sur une surface propre d'un wafer de silicium avec une couche supérieure de SiO_2 de 275 nm comme indiqué dans la figure II. 14. a. Un mélange d'argon et d'hydrogène (15% d'hydrogène) a été utilisé comme gaz porteur pendant le processus de dépôt. L'hydrogène est essentiel pour la croissance de $MoSe_2$.

La croissance à 750°C pendant 20 min a donné une forte couverture de domaines triangulaires, comme représenté sur la figure II.14.b. La taille des triangles est comprise entre quelques dizaines à plus de 100 μm. L'épaisseur d'un triangle, mesuré par microscopie à force atomique (AFM) est de l'ordre de 0,8 nm.



a



b

Figure II.14 : La technique CVD [27].

a. Schéma de la synthèse des monocouches MoSe₂ par CVD

b. Images optiques de triangles monocouches.

II. 4. 1. 7. L'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel ils baignent les ions métalliques de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal.

La figure II. 15 représente le schéma synoptique de l'électrodéposition utilisé pour la fabrication des couches minces des chalcogénures MX_2 .

Pour le dépôt de $MoSe_2$ (respectivement MoS_2) sous forme de couches minces, une solution ammoniacale composée de H_2MoO_4 et SeO_2 (respectivement $H_2MoO_4 + Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) est utilisée comme électrolyte, le dépôt se fait sur une électrode de titane à une température d'environ $40^\circ C$ [31]. Les figures II. 16. a et II. 16. b représentent la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la durée de déposition. L'épaisseur varie proportionnellement en fonction de l'augmentation de la durée de déposition.

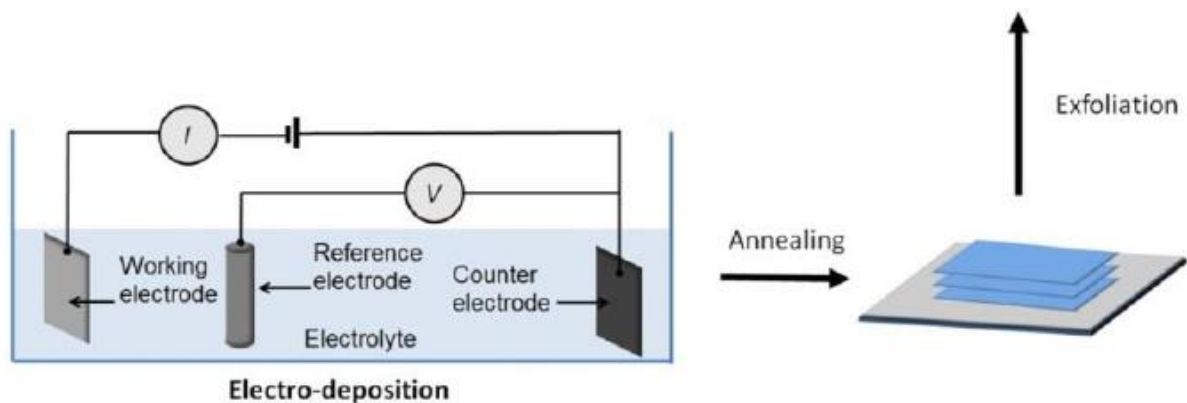
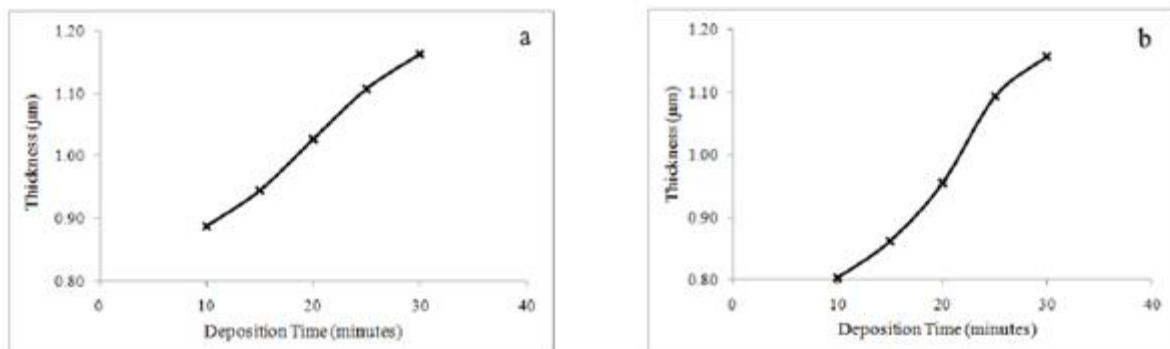


Figure II. 15 : Schéma synoptique de l'électrodéposition des MX_2 [22].



II. 4. 1. 8. Les techniques Sol Gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un « sol » est une suspension colloïdale dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » souvent à température ambiante (chimie douce), par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel consiste à réaliser une solution stable contenant des précurseurs moléculaires dilués dans des solvants bien choisis, afin d'initier des réactions chimiques (hydrolyse et condensation) menant à la réalisation de matériaux sous diverses formes (monolithes, films minces, fibres, poudres).

Le procédé sol-gel permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 1 nm et $20\text{ }\mu\text{m}$ [24].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné.

Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes les plus utilisées industriellement sont : Le dip-coating et Le spin-coating

a. Le dip-coating ou trempage-tirage

Le dip-coating ; représentée par la figure II. 17. a, consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le Sol (précurseur) et le retirer à une vitesse constante bien déterminée pour contrôler l'épaisseur des films minces élaborés.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

Il est possible, en principe, d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée (e).

En présence d'un liquide Newtonien de viscosité (η) élevée et d'une vitesse de tirage du substrat (v_0) importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur (e) du film déposé est donnée par la relation [24] :

$$e = 0,8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (II.3)$$

où ρ est la densité, g la constante de gravité.

b. Le spin-coating ou centrifugation

Le spin-coating représentée par la figure II. 17. b consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minutes). Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés.

Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2).

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases :

- le dépôt de la solution sur un substrat.
- le début de la rotation du substrat: la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

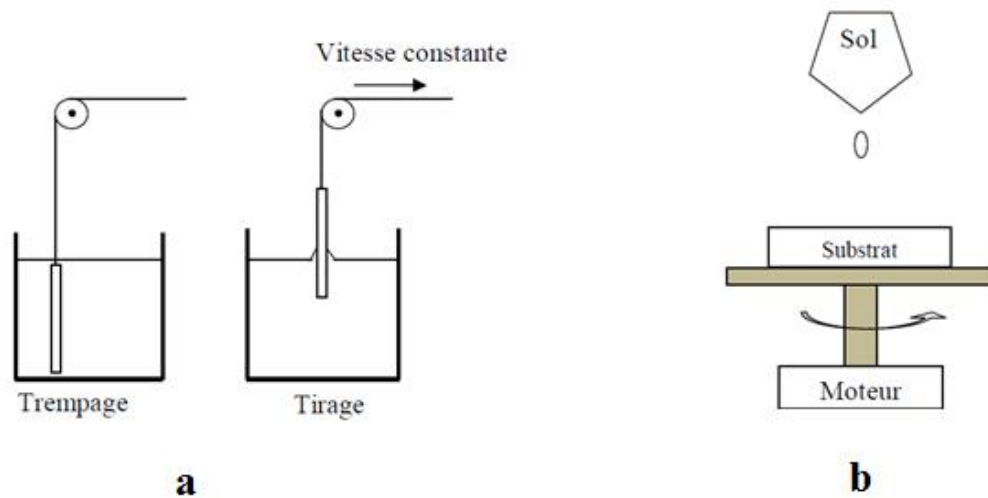


Figure II. 17 : Le procédé sol-gel.

a. Dip-coating [24]. b. Spin coating [26].

II. 5. Techniques de caractérisation des couches minces des chalogénures de métaux de transition MX_2

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la caractérisation des couches minces des chalcogénures de métaux de transition MX_2 . Les principes de fonctionnement des techniques les plus utilisées seront détaillés dans cette partie.

II. 5. 1. Méthodes de caractérisation structurales et morphologiques

II. 5. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et les phases cristallines des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg suivante :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : Angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II. 18).

Pour qu'il ait diffraction, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de $d(hkl)$ soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde.

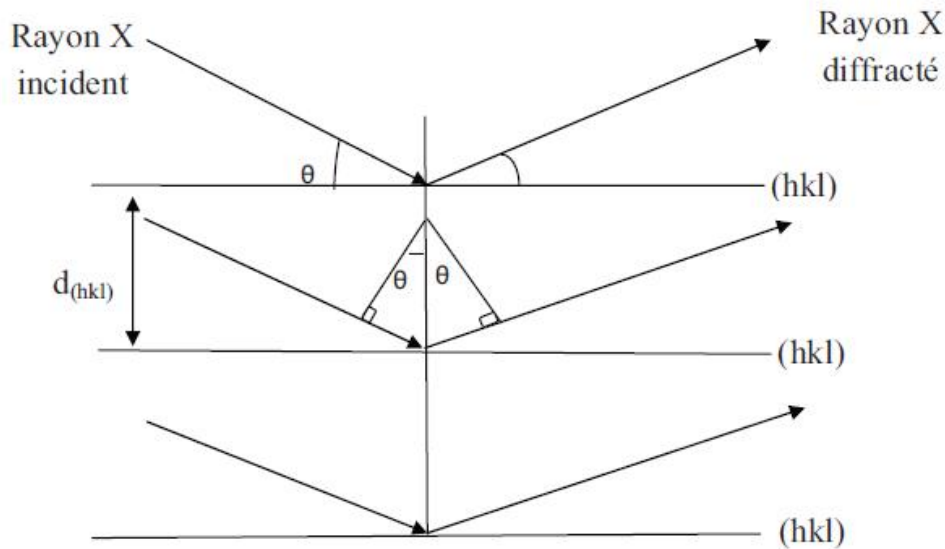


Figure II. 18 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal [32].

La Figure II. 19 représente un Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Ainsi, l'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials).

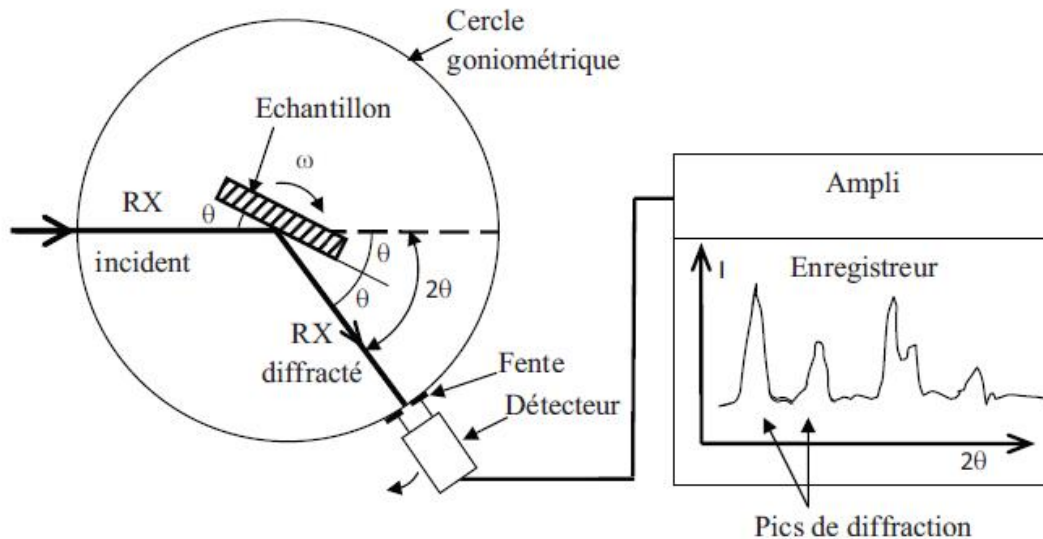


Figure II. 19 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [33].

II. 5. 1. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique d'analyse qui permet de visualiser la morphologie de la surface des couches minces.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons très fin (électrons primaires). L'interaction du faisceau avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X).

La figure II. 20 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

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. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel.

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires 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.

Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (en anglais back-scattered electrons) 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 donc une énergie relativement élevée, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires.

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.

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 de vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les *MEB* ordinaires, en général de l'ultravide.

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.

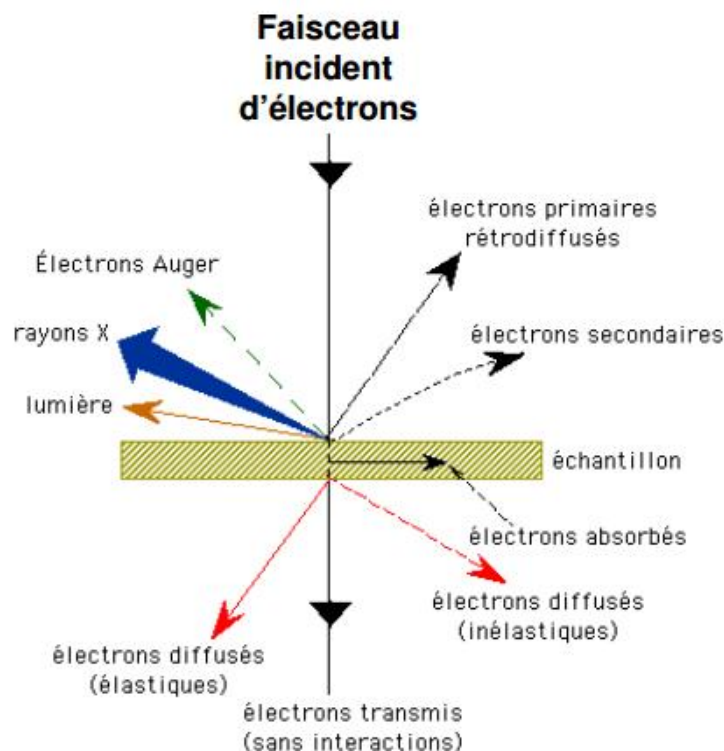


Figure II. 20 : Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [40].

Fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage représenté par la (figure II. 21) est constitué principalement de :

- Le canon à électrons : Il sert à produire le faisceau d'électrons primaires. La cathode est un filament de tungstène en forme de *V*. il est chauffé à environ $2700^\circ K$. Le filament de tungstène est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percé comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une tension (entre 1 KV et 30 KV). Le potentiel de wehnelt diffère de celui de filament de quelques centaines de volt ; il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis par la cathode sur l'axe optique formant le cross-over qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

- La colonne électronique : Elle est constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Ce spot est ensuite projeté sur l'échantillon par une lentille objectif. Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de réflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

- Les détecteurs : Différents types de détecteurs servent à compter les particules émises : détecteurs d'électron secondaire, d'électrons rétrodiffusés ou de rayons *X*.

- Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon.

L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

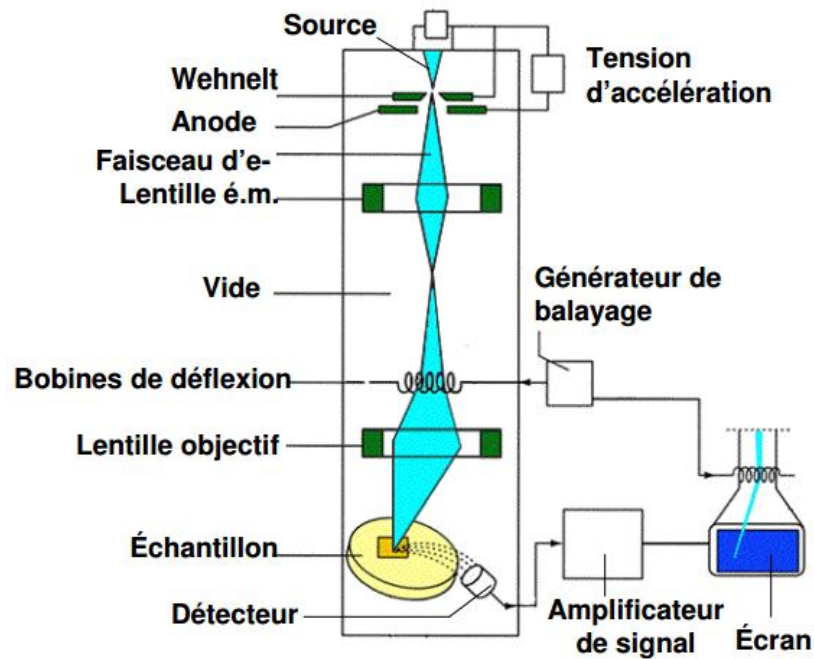


Figure II. 21: Microscope électronique à balayage (MEB) [40].

II. 5. 1. 3. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopy ou EDS)

Couplé au *MEB*, le spectromètre *EDS* permet de mesurer l'énergie des rayons X émis lors de l'interaction des électrons avec le matériau de l'échantillon analysé.

La détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface.

Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant.

Les informations ainsi obtenues sont envoyées à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un programme afin d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des intensités des raies caractéristiques et de calculer les concentrations de ces éléments dans la couche. Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leur bombardement par un faisceau d'électrons.

II. 5. 1. 4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale très utilisée pour l'analyse des couches minces. Elle consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928.

Le principe de la spectroscopie Raman est l'excitation d'un échantillon par un rayonnement monochromatique issu d'un laser, suivie de l'analyse de la réponse de cet échantillon en terme de photons diffusés inélastiquement.

Lorsqu'un objet est excité par un rayonnement monochromatique, la plus grande partie des photons incidents le traversent sans perturbation ou bien sont diffusés élastiquement, c'est-à-dire sans modification de leur énergie : c'est l'effet Rayleigh. Cependant, quelques photons échangent de l'énergie avec le système et sont alors diffusés inélastiquement : c'est l'effet Raman. Le photon émis dans ce cas possède donc une énergie qui diffère d'une quantité discrète de celle du photon incident. Si celui-ci a donné une partie de son énergie à l'échantillon, on parlera de processus Stokes ; si au contraire il a pris une partie de son énergie au système, on parlera de processus anti-Stokes (figure II. 22).

Cette variation d'énergie, correspondant aux quantas d'énergie associés à la vibration ou à la rotation des molécules considérées est traduite en spectre de raies.

On étudie en général les raies de Stokes, car le processus anti-Stokes étant moins fréquent, les raies associées sont moins intenses. L'analyse permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

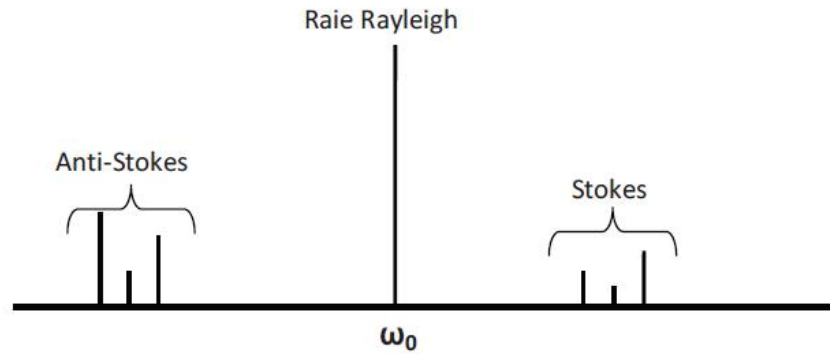


Figure II. 22 : Spectre de diffusion Raman [33].

II. 5. 2. Méthodes de caractérisations électriques

II. 5. 2. 1. La méthode des quatre pointes

Les quatre pointes est une méthode de caractérisation qui permet de mesurer la résistivité des couches minces. Le principe de cette méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées ou disposées en carré.

La figure II. 23 représente la méthode des quatre 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 $\frac{|\Delta V|}{I}$ qui est relié à la résistivité du

film par la relation suivante [32] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{|\Delta V|}{I} = 4,53d \frac{|\Delta V|}{I} \quad (II.5)$$

Avec d : épaisseur du film.

ρ : résistivité du film

La résistance carrée R_{\square} est reliée à la résistivité par la relation :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (II.6)$$

Donc on peut déduire la valeur de la résistance carrée :

$$R_{\square} = 4,53 \frac{|\Delta V|}{I} \quad (II.7)$$

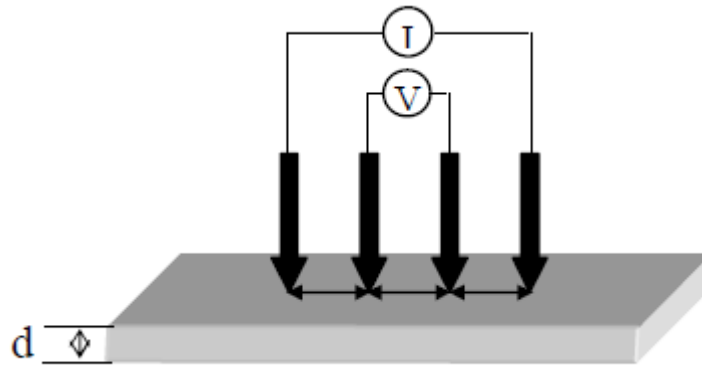


Figure II. 23 : Méthode des quatre points alignées [26].

II. 5. 2. 2. Technique de caractérisation par Effet Hall

La technique de caractérisation par Effet Hall est une technique très utilisée pour analyser les films semi-conducteurs. Elle permet de déterminer le type du semiconducteur, sa résistivité, sa mobilité et sa concentration en porteurs libres.

Cette technique nécessite deux mesures distinctes. Une première mesure, où l'échantillon n'est pas soumis au champ magnétique, permet de déterminer la résistivité de l'échantillon selon la méthode de van der Pauw. Une seconde mesure, pendant laquelle l'échantillon est soumis à un champ magnétique, donne la constante de Hall.

a. Mesure de la résistivité : méthode de Vander Pauw

Le principe de cette méthode est le suivant :

Au bord de l'échantillon d'épaisseur d , quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique (Figure II. 24). En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I_1^+, I_2^-) et en mesurant une tension entre les deux autres points (V_3^+, V_4^-) on obtient une résistance $R_1 = V_{34}/I_{12}$. A fin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités $R_2 = V_{41}/I_{23}$, $R_3 = V_{12}/I_{34}$ et $R_4 = V_{23}/I_{41}$.

La résistivité de l'échantillon est donnée par la relation suivante [35]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} R.d.F \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (II.8)$$

Avec $R = \frac{1}{4} \sum_1^4 R_i$ et $F\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui tient compte

l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré, ou en forme de croix) le facteur $F=1$ [35].

b. Mesure de la concentration et de la mobilité de porteurs de charge (effet hall)

Le principe de l'effet Hall (Figure II. 25) peut être décrit dans un barreau semi- conducteur rectangulaire.

Cette mesure consiste à appliquer un champ magnétique B normal au plan de la couche qui est parcourue par un courant électrique I. En présence du champ magnétique, les porteurs de charge qui se déplacent avec une vitesse V subissent la Force de Lorentz donné par l'équation [35]:

$$\vec{F}_L = q\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (II.9)$$

où q est la charge de l'électron ou des trous.

Un certain nombre de porteurs de charge sont déviés soit vers la droite (charge positive) soit vers la gauche (charge négative) de la direction de I dans le plan perpendiculaire au champ \vec{B} .

Un champ électrique E_H est ainsi créé (champ de Hall) perpendiculaire au champ \vec{B} , ce champ génère à son tour une force de sens opposé à la force de Lorentz (force de Hall F_H).

Lorsque les forces s'équilibrent, le déplacement des charges dans le plan perpendiculaire à \vec{B} s'arrête.

Dans ces conditions nous avons :

$$\vec{E}_H = -\vec{V} \wedge \vec{B} \quad (II.10)$$

et une différence de potentiel apparaît entre les faces du barreau appelée tension de Hall (V_H)

$$V_H = E_H \cdot d \quad (II.11)$$

où d est l'épaisseur du parallélépipède.

Le courant qui traverse l'échantillon étant donné par

$$I = nqV\mathcal{S} \quad (II.12)$$

n étant la concentration des porteurs de charge.

On obtient finalement la tension de Hall :

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \quad (II.13)$$

où $R_H = \frac{1}{nq}$ est appelé coefficient de Hall

Ce coefficient permet de déterminer la concentration des porteurs de charge n et la mobilité μ comme illustré par les formules ci-dessous :

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (II.14)$$

$$\text{Et } \mu = \frac{dV_H}{\rho.I.B} \quad (II.15)$$

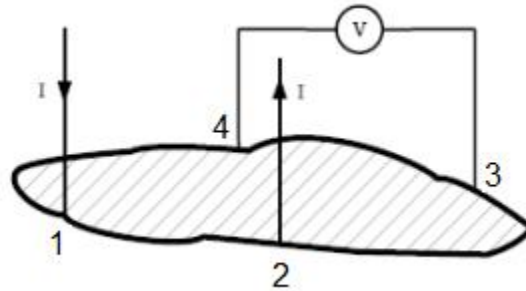


Figure II. 24: Méthode de van der Pauw pour la mesure de la résistivité [35].

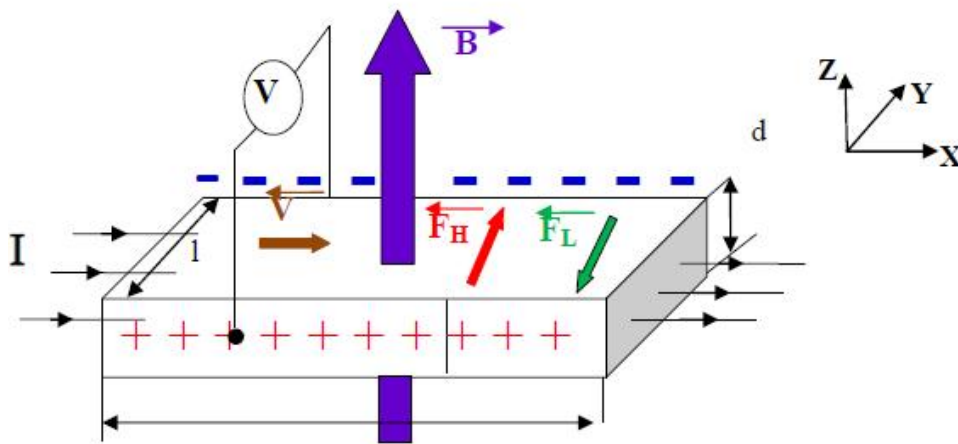


Figure II. 25: Schéma de l'effet Hall sur un barreau conducteur de section homogène [28].

II. 5. 3. Méthodes de caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exigent pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

II. 5. 3. 1. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

Le principe de la spectroscopie de PL est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation.

Lorsqu'un solide cristallin (conducteur ou semi-conducteur) est excité avec un rayonnement d'une énergie supérieure à celle de son gap, les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter pour retourner dans leur état initial selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif.

Transition non radiative : les électrons se désexcitent en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations acoustiques appelées phonons.

Transition radiative : les électrons se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie avoisine celle du gap. La présence d'impuretés dans le réseau cristallin fait apparaître des transitions électroniques de faible énergie. La nature et la proportion de ces impuretés peuvent avoir une influence importante sur les propriétés physiques du matériau telles que la conductivité électrique, d'où l'importance des mesures de photoluminescence.

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

II. 5. 3. 2. Spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV / visible / proche IR)

La spectroscopie UV / visible repose sur le même principe que celui de la spectroscopie de photoluminescence (PL). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure.

L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert.

Les spectres dans l'UV / visible / proche IR donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, le nombre d'onde ou son inverse.

La transmittance (T), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente.

A partir du spectre de transmission, on peut calculer le coefficient d'absorption (α) et le coefficient d'extinction (k) du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer [34].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.16})$$

Si on exprime la transmittance T en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.17})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement.

II. 5. 3. 3. Méthode de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée après sa réflexion sur une surface plane. Les principaux atouts de cette technique sont son caractère non destructif qui autorise des mesures in situ; sa sensibilité qui permet de mesurer des épaisseurs jusqu'à une fraction de couche moléculaires, ainsi que la possibilité de suivre la croissance d'une couche en temps réel.

Principe de la mesure

Considérons une onde plane arrivant sur un échantillon plan. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchi (figure II. 26).

Le champ électrique E_i de l'onde incidente possède deux composantes : l'une E_{pi} parallèle au plan d'incidence, l'autre E_{si} perpendiculaire au plan d'incidence [indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire, i pour incident].

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est [36]:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta p) \quad (\text{II.18})$$

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est [36] :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (\text{II.19})$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ. Leurs phases δ_p et δ_s représentent le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme [37]:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(j\Delta) = \rho \quad (\text{II.20})$$

Avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ rapport des modules, Δ différence de phase introduite par la réflexion (figure II. 27).

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

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (\text{II.21})$$

Avec :

N_0 indice du milieu 0 (milieu extérieur)

$$N_1 = n_1 + jk_1 \quad (\text{II.22})$$

n_1 indice (réel) de réfraction et k_1 coefficient d'extinction du milieu 1.

Φ_0 angle d'incidence.

Φ_1 angle de réfraction.

Pratiquement, la mesure

Pratiquement, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités (ψ et Δ , ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k . C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde.

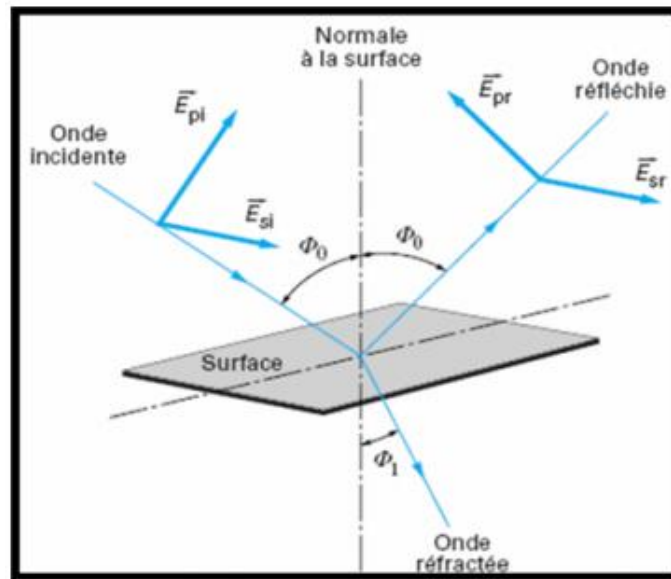


Figure II. 26 : Réflexion d'une onde lumineuse polarisée rectilignement à la surface d'un échantillon plan [36].

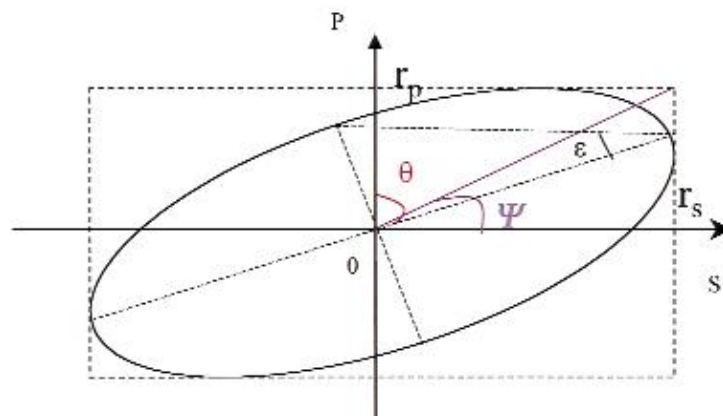


Figure II. 27 : Polarisation elliptique de la lumière réfléchie [37].

Conclusion

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 ont une structure lamellaire comme celle du graphite qui leur confère de nombreuses propriétés et applications remarquables.

Sous forme massive, les quatre matériaux étudiés dans ce chapitre sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande interdite indirecte (gap fondamental) et des transitions directes qui sont associées à des excitons de Wannier. Ils peuvent être synthétisés sous forme de nanoparticules, nanotubes ou sous forme de couches minces par les diverses techniques physiques et chimiques.

Bien que ces composés soient connus depuis longtemps, les recherches concernant leurs propriétés en nanostructures sont encore récentes. Dans le prochain chapitre, nous allons étudier ses semi-conducteurs sous formes de couches minces.

*Chapitre III : Etude des
chalcogénures de métaux de
transition MX_2 sous forme de
couches minces.*

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de métaux de transition (MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2) sous forme de couches minces en portant un intérêt particulier aux monocouches du semi-conducteur MoS_2 qui reste le matériau le plus étudié parmi ceux qu'on vient de citer. A la fin de ce chapitre nous avons présenté les différentes applications de ces matériaux ainsi qu'une étude d'une cellule solaire photovoltaïque à base de couche mince du semi-conducteur $MoSe_2$.

III. 1. Paramètres de mailles et Structure de bande des couches minces des chalcogenures MX_2

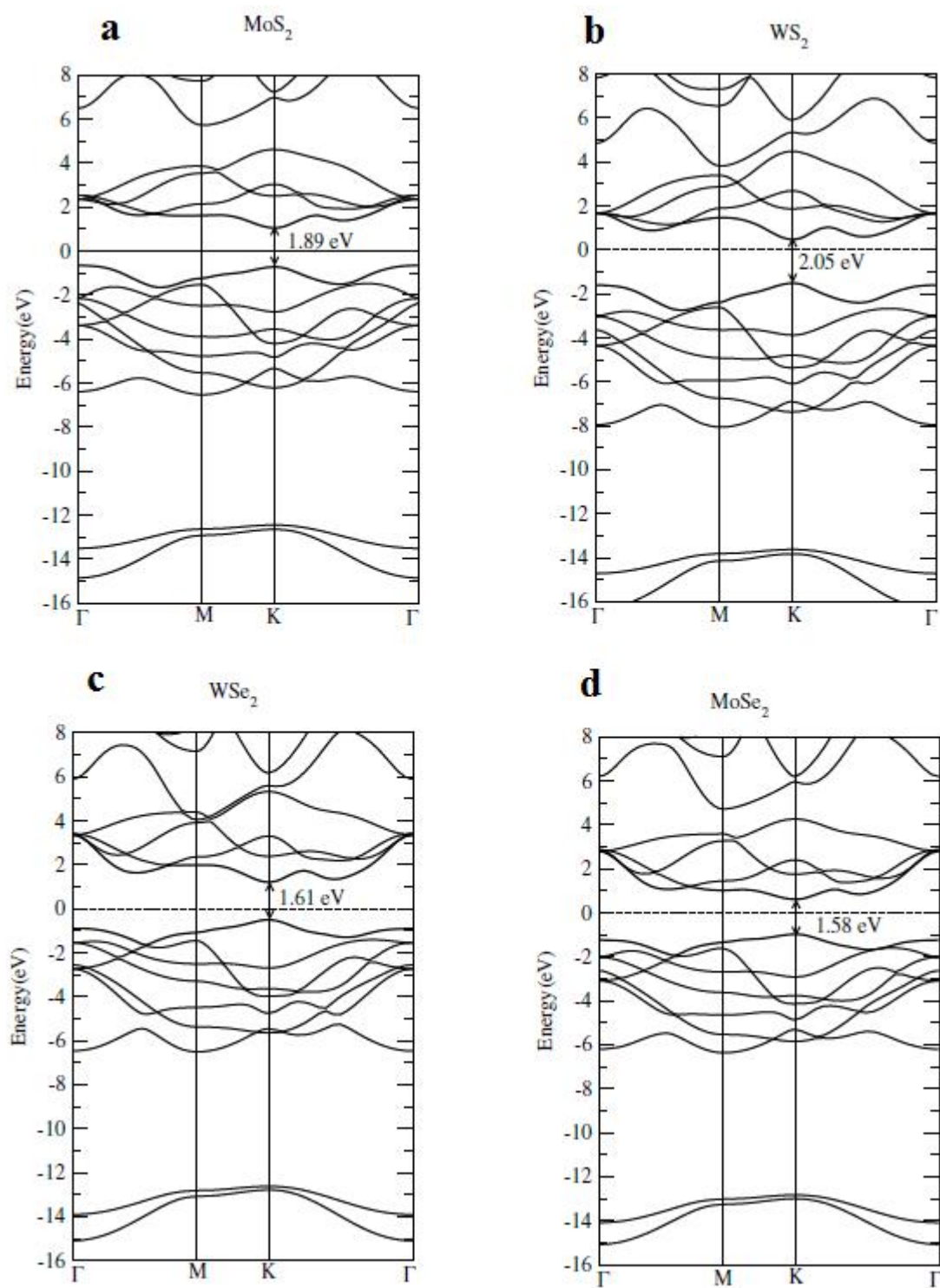
Les paramètres de maille calculés par la méthode d'approximation de la densité locale (LDA) des matériaux massifs $2H-MX_2$ et les monocouches $1H-MX_2$ sont représentés dans le tableau III. 1. Il ressort de ce tableau que les constantes de réseau calculées pour $1H-MX_2$ sont presque égales à celles des $2H-MX_2$.

Les structures des bandes d'énergie des chalcogénures MX_2 sous forme monocouche (figures III. 1. a, b, c et d) montrent que tous ces matériaux présentent une bande d'énergie directe au point de symétrie K de la zone de Brillouin. Les valeurs de Gap des monocouches $1H-MX_2$ sont énumérées dans le tableau III. 2. Ces valeurs montrent que le gap direct des $1H-MX_2$ est presque le double du gap indirect des $2H-MX_2$ (état massifs).

Nous remarquons aussi que la bande interdite des chalcogénures $1H-MX_2$ se trouve diminuer à mesure que nous allons de sulfure au sélénium de métaux de transition (Mo et W). Ceci est dû à la diminution de l'électronégativité et l'augmentation de rayon orbital.

Matériau	Paramètres a (Å)	
	2H-MX2	1H-MX2
MoS₂	3,16	3,13
MoSe₂	3,28	3,29
WS₂	3,15	3,14
WSe₂	3,28	3,31

Tableau III. 1 : Paramètres de maille des chalcogénures $2H-MX_2$ et $1H-MX_2$ [16].



Figures III. 1 : Structures des bandes d'énergie des chalcogénures 1H-MX₂ [16].

a : MoS₂. b : WS₂. c : WSe₂. d : MoSe₂.

Matériau (Monocouche)	Bande Interdite directe (eV) E_g^{dir}
MoS ₂	1,715
WS ₂	1,659
MoSe ₂	1,413
WSe ₂	1,444

Tableau III. 2 : Les valeurs de Gap des chalcogénures sous forme monocouche 1H- MX_2 [38].

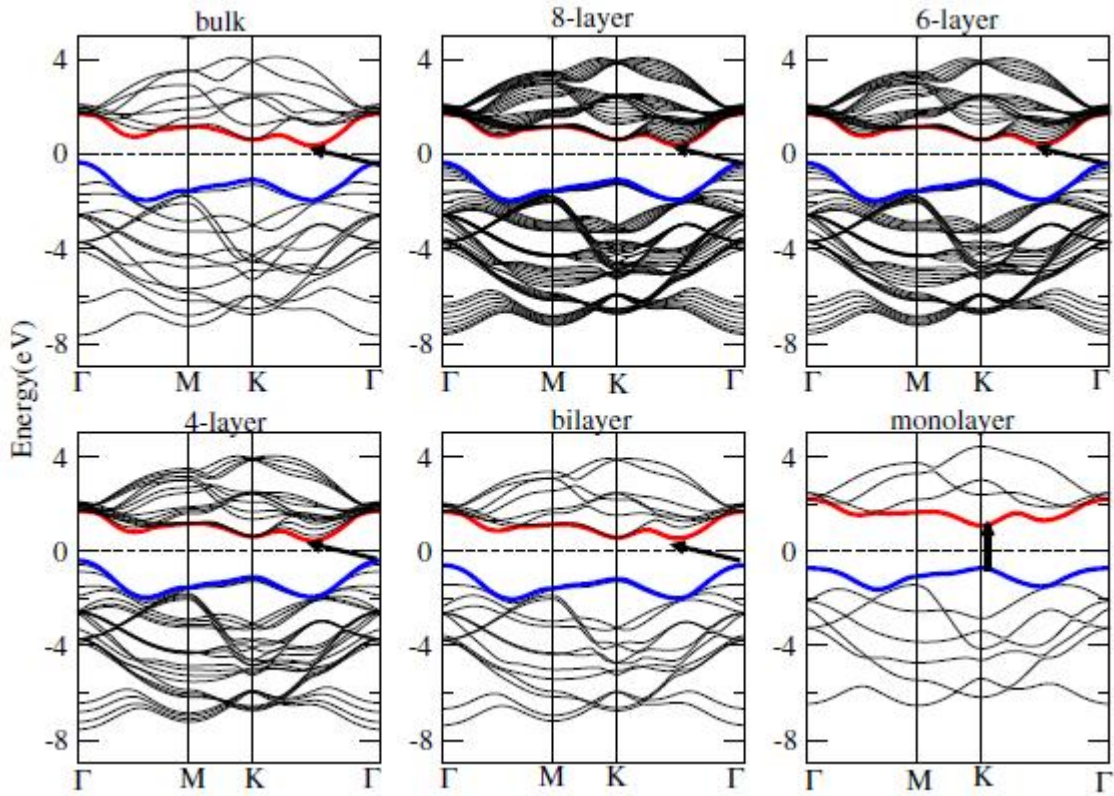
III. 1. 1. Influence de confinement quantique sur la structure électronique des Chalcogénures MX_2

Pour comprendre le rôle de confinement quantique sur la structure électronique des chalcogénures MX_2 , les chercheurs ont étudiés ces matériaux sous forme : massif, huit (08) couches, six (06) couches, quatre (04) couches, deux (02) couches et monocouche. Le résultat de ces études est illustré par les figures III. 2, III. 3, III. 4 et III. 5.

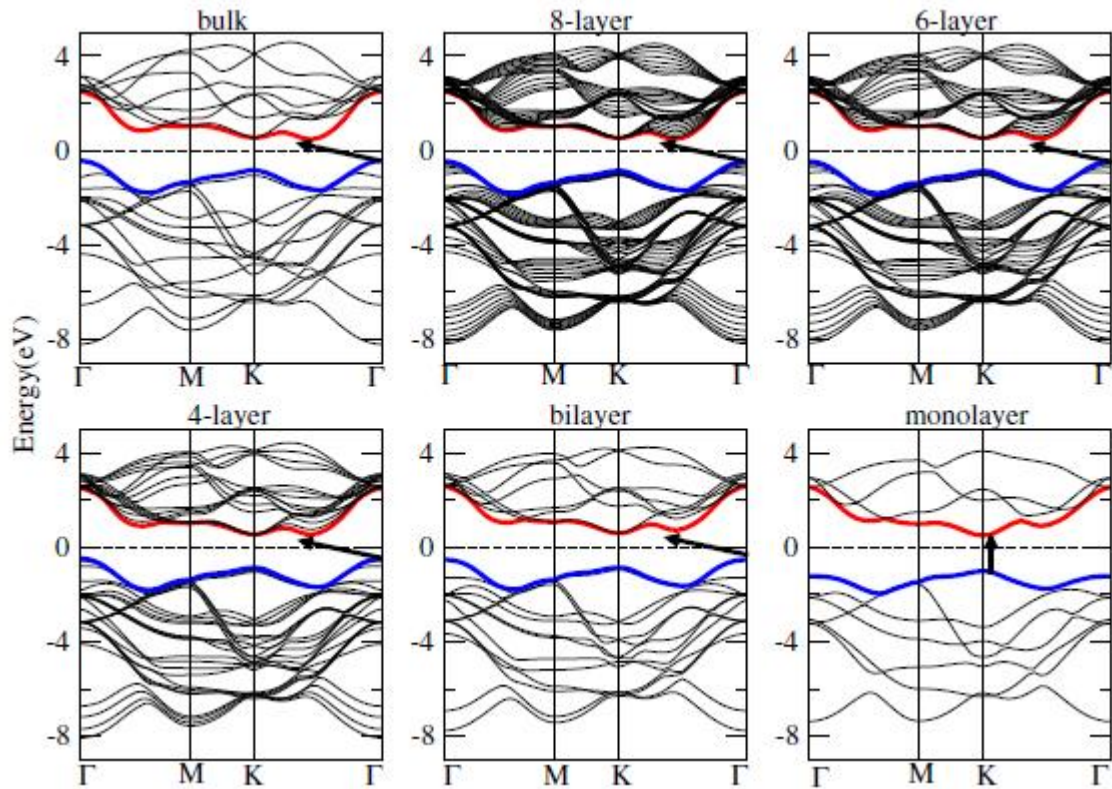
Description des résultats :

Comme le nombre de couches diminue, le gap indirect fondamental (situé entre le sommet de la BV au point Γ et le bas de la BC à mi-chemin entre le point Γ et le point K) augmente en raison de l'effet de confinement quantique. Dans le cas des monocouches 1H- MX_2 , il devient plus grand que la bande interdite directe située au point K . Dans la limite de monocouche, il devient direct au point K . Ainsi, les chalcogénures MX_2 changent du semi-conducteur à gap indirect à l'état massif vers un semi-conducteur à gap directe à deux dimensions (couches minces).

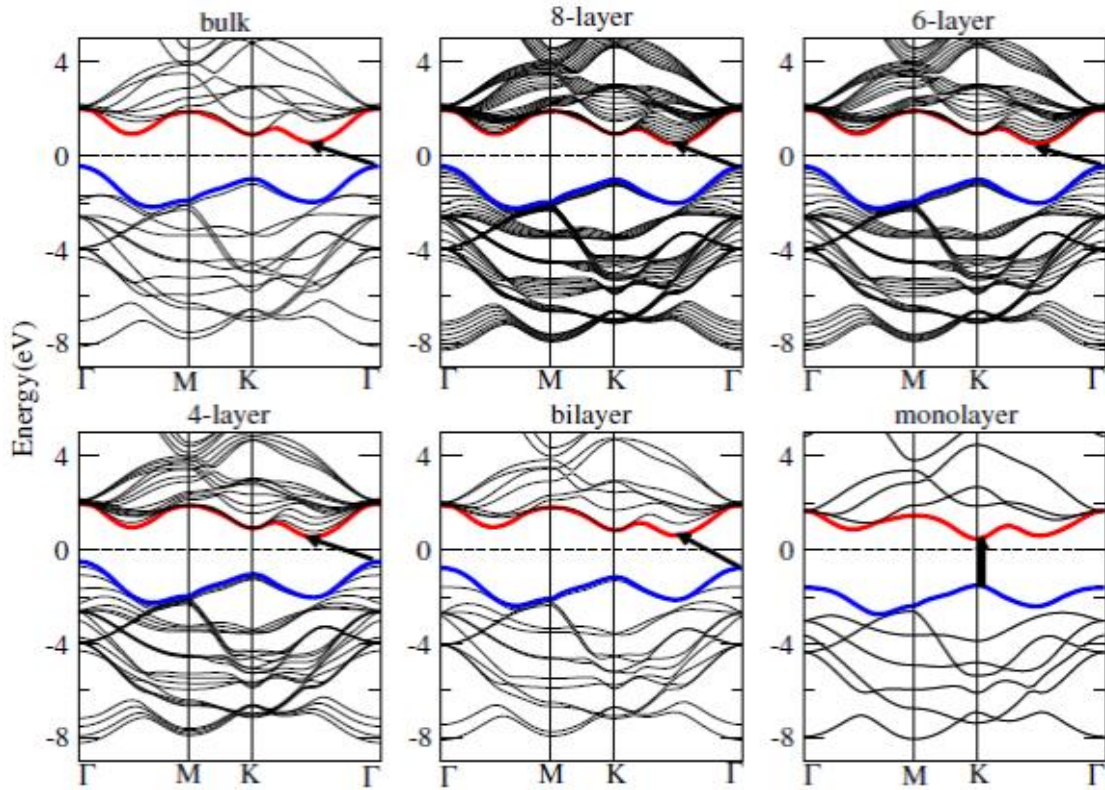
Cette dépendance de la structure de bande électronique du nombre de couches est due au confinement quantique dans l'axe c du cristal.



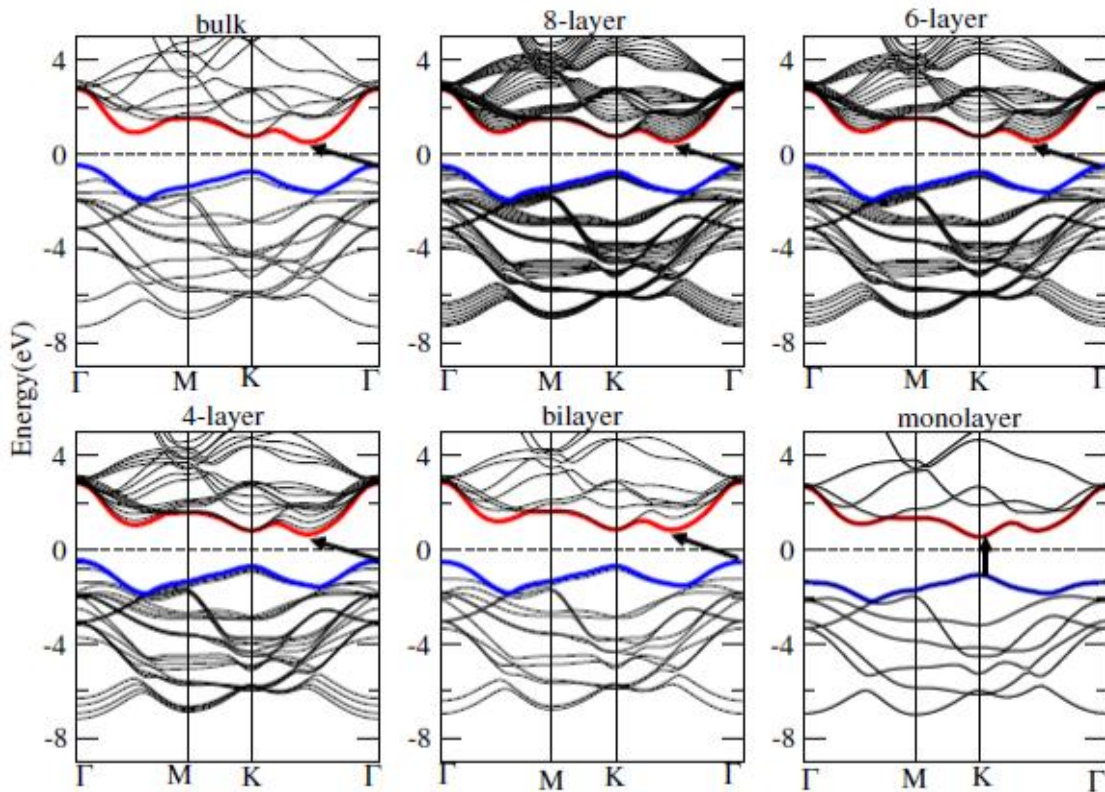
Figures III. 2 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure MoS₂ sous différentes formes [16].



Figures III. 3 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure MoSe₂ sous différentes formes [16].



Figures III. 4 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure WS₂ sous différentes formes [16].



Figures III. 5 : Structures des bandes d'énergie de chalcogénure WSe₂ sous différentes formes [16].

III. 2. Propriétés et applications des couches minces des chalcogénures de métaux de transition MX_2

La première application des couches minces des des chalcogénures de métaux de transition MX_2 dans les années 1980 fut la lubrification solide. La transition de la bande interdite indirecte vers la bande interdite directe sous forme monocouche $1H-MX_2$ a conduit ces dernières années au développement des nouvelles applications dans différents domaines tel que : la photonique, l'optoélectronique et de la détection.

III. 2. 1. Lubrification solides à partir des couches minces

Les composés MX_2 sous forme de couches minces sont généralement utilisés comme lubrifiant solide à cause de leur faible coefficient de friction, qui diminue lorsque le vide augmente, et de leur grande résistance à la contrainte. Des études récentes ont démontré que le coefficient de frottement des couches minces MoS_2 et $MoSe_2$ obtenues par pulvérisation cathodique est de l'ordre de 10^{-3} [22].

III. 2. 2. Propriétés électriques - Mécanismes de transport et de diffusion

Les mécanismes de diffusion et de transport des porteurs dans les couches minces des chalcogénures MX_2 sont influencés par l'épaisseur des couches, la densité de porteurs, la température et la structure de bande électronique.

L'effet de la concentration de porteurs sur la mobilité dans $1H-MoS_2$ est représenté par la figure III. 6.

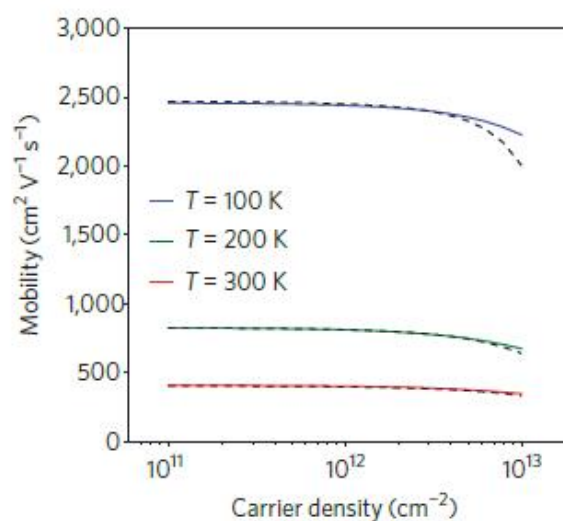


Figure III. 6 : La mobilité des porteurs dans $1H-MoS_2$ en fonction de la densité [12].

III. 2. 3. Propriétés optiques et vibratoires

Les structures de bandes électroniques des semi-conducteurs MX_2 influencent directement leurs propriétés optiques et optoélectroniques. Ainsi, le changement de la largeur de bande interdite indirecte à bande interdite directe et l'augmentation de la bande d'énergie conduisent à des changements importants dans la photoconductivité, l'absorption et la photoluminescence des chalcogénures MX_2 sous formes de couches minces.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de photoluminescence de ces matériaux sous forme de couches minces.

III. 2. 3. 1. Dynamique du Réseau et spectroscopie Raman

Les chalcogénures MX_2 ont six modes actifs qui contribuent à la diffusion Raman et l'absorption IR, E_{1u} et A_{2u} sont infra-rouge (IR) active alors que E_{1g} , E_{2g}^1 , E_{2g}^2 et A_{1g} sont Raman active [17], [19]. Les branches de phonons de type E correspondent aux modes normaux dans les plans intérieurs des feuillets, tandis que les phonons de type A résultent des vibrations sur les plans extérieurs des feuillets (plan de Van der Waals).

La spectroscopie Raman de chalcogénure MoS_2 pour différentes formes (monocouches, bicouches,.....) représentée par la figure III. 7. a, montre deux principaux pics qui correspondent aux modes E_{2g}^1 et A_{1g} . Ces deux modes exhibent une dépendance d'épaisseur des couches, comme représenté sur la figure III. 7. b. Lorsque l'épaisseur du film augmente, la fréquence du mode E_{2g}^1 diminue (décalage vers le rouge), tandis que celle des A_{1g} augmente (décalages vers le bleu).

Ce décalage en fréquence est considéré comme une caractéristique importante pour la détermination de la largeur des MX_2 ultraminces (nombre de couches ne dépasse pas quatre).

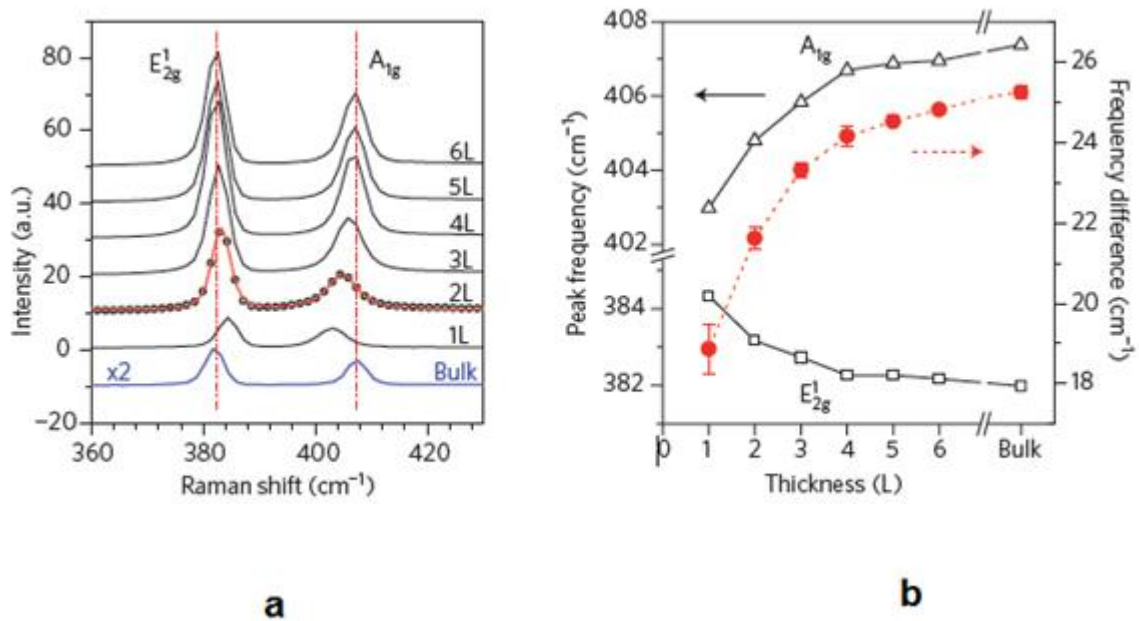


Figure III. 7 : Propriétés vibratoires de chalcogénure MoS_2 [17].

a : Le spectre Raman pour différents épaisseurs.

b : Les fréquences des modes A_{1g} et E_{2g}^1 en fonction de l'épaisseur des couches.

III. 2. 3. 2. Spectres d'absorption et de photoluminescence

Les figures III. 8. a et b représentent respectivement les spectres d'absorption et de photoluminescence des couches minces MoS_2 avec un épaisseur de 1,3 nm au 7,9 nm.

Ces deux spectres montrent l'existence de deux pics principaux entre 600 nm et 700 nm qui deviennent plus importants en réduisant l'épaisseur des couches.

Ces deux pics correspondent aux excitons A et B des transitions directe au point k de la zone de Brillouin comme représenté sur la figure III. 9. Cette figure représente une structure de bande simplifiée de MoS_2 avec la BC inférieure $C1$ et les deux $BV V1$ et $V2$. A et B sont les transitions directes et E_g' le gap direct de MoS_2 massif alors que E_g et le gap direct pour une monocouche.

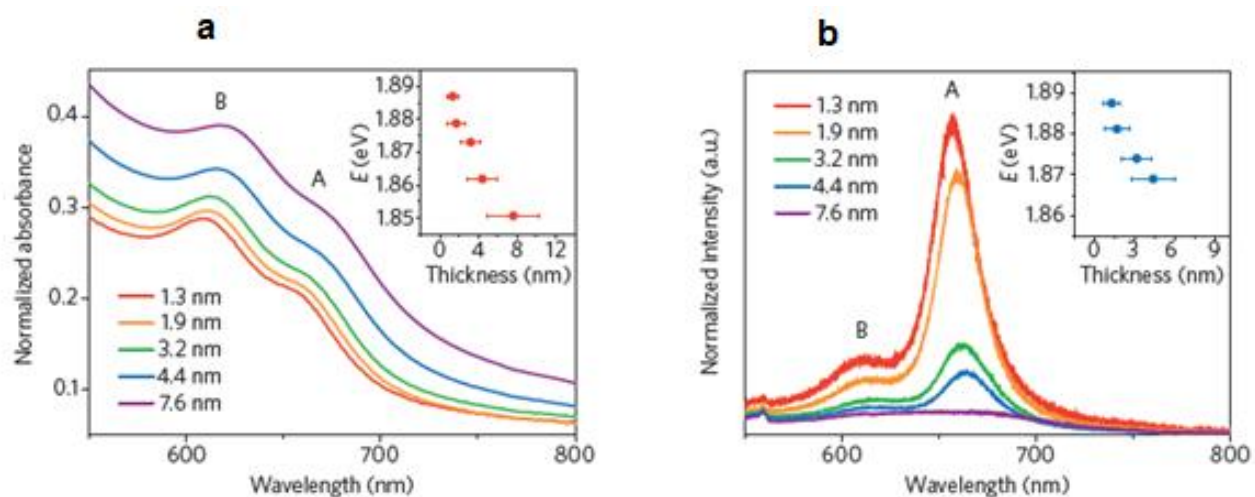


Figure III. 8 : Propriétés optiques de chalcogénure MoS₂ [12].

a : Spectre d'absorption.

b : Spectre de photoluminescence.

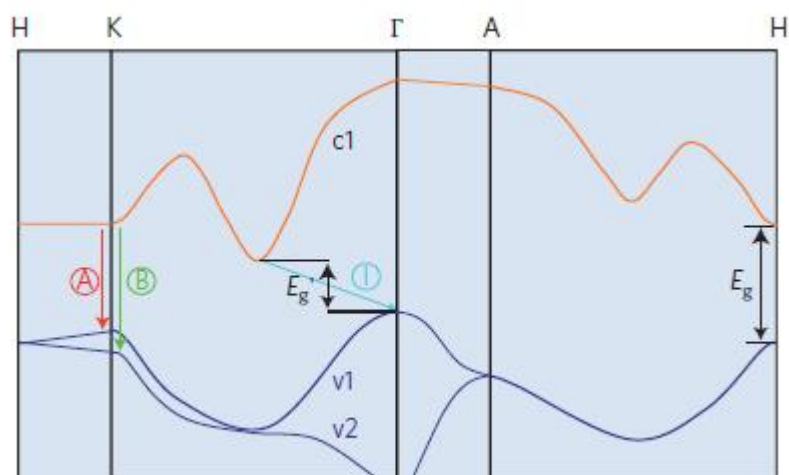


Figure III. 9 : Structure de bande électronique simplifiée de MoS₂ [12].

III. 2. 3. 3. Applications électroniques et Optoélectroniques

a. Application dans des transistors FET

Les couches minces des semi-conducteur MX_2 ont des caractéristiques uniques qui les rendent attractifs pour utilisation comme canal dans les transistors *FET* tels que le manque de liaisons pendantes, la stabilité structurelle et la mobilité des porteurs comparable au Silicium. L'une des premières utilisations des MX_2 dans les transistors *FET* a été signalé en 2004, où les couches minces WSe_2 ont montré une mobilité comparable à celle des FET à base de Silicium monocristallin (jusqu'à une conductivité $500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ à la température ambiante, et un rapport marche/arrêt de 10^4 à une température de 60°K) [12]. Ce résultat a été rapidement suivi par des dispositifs à base de couches minces de MoS_2 , entraînant ainsi des valeurs de mobilité dans la gamme de $0,1$ à $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [23].

La figure III. 10. a représente la première réalisation d'un transistor *FET* sur la base de MoS_2 monocouche obtenue par la méthode d'exfoliation mécanique.

La géométrie de la grille supérieure permet une réduction de la tension nécessaire pour éteindre l'appareil tout en permettant l'intégration de plusieurs périphériques sur le même substrat. Le diélectrique *high-k* HfO_2 est utilisé pour améliorer la mobilité des monocouches de MoS_2 .

Un montage typique de ce *FET* est donné par la figure III. 10. b. Ce dispositif est caractérisé par un excellent rapport marche/arrêt (environ 10^8), conduction de type *n*, une mobilité supérieure à $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ à température ambiante et un seuil d'oscillation de 74 mV par décade.

Les courbes courant-tension mesurées pour ce montage à température ambiante pour une tension de polarisation allant de 10mV à 500mV sont représentés par la figure III. 10. c.

Le dispositif peut être complètement mis à l'arrêt en changeant la polarisation de la grille supérieure de -2 à -4 V .

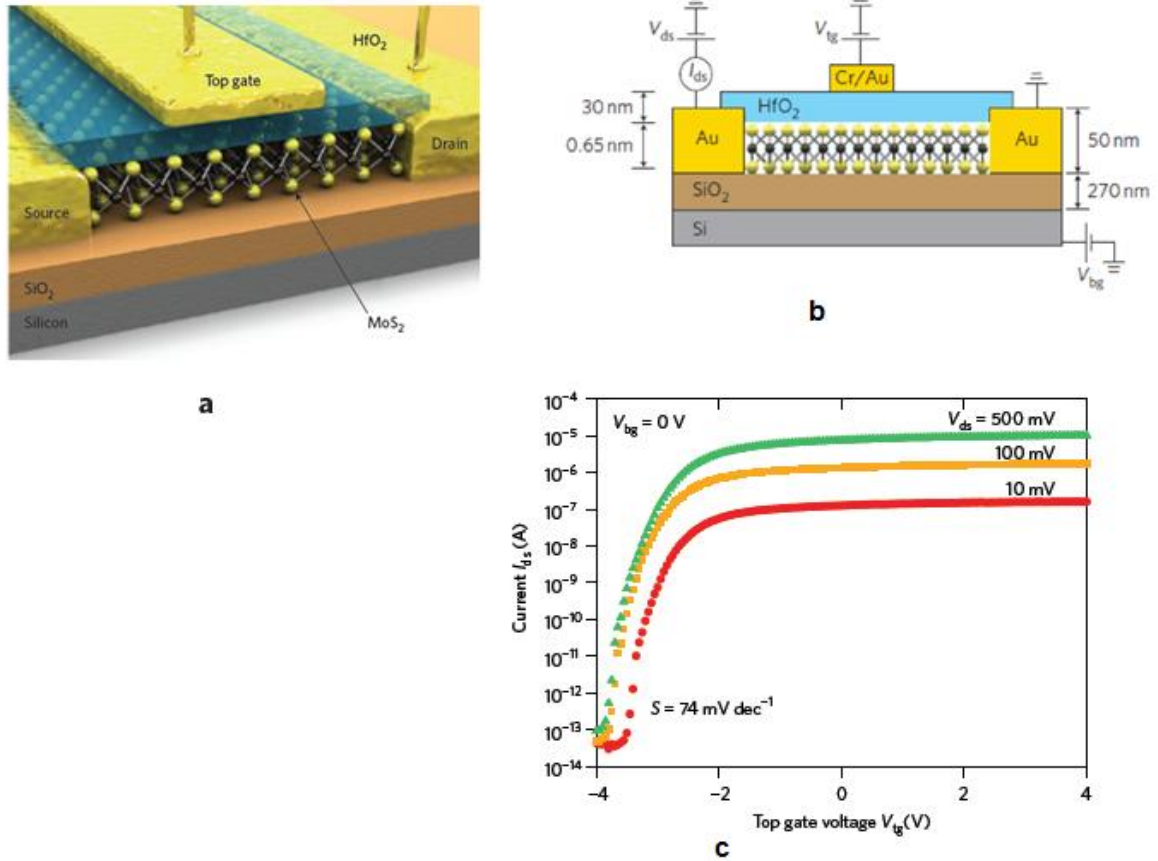


Figure III. 10 : Transistor FET à base de MoS₂ monocouche.

a : Illustration schématique [12].

b : montage de polarisation [23].

c : caractéristique courant-tension [12].

a. Les phototransistors

L'étude de premier phototransistor réalisé à base de MoS₂ monocouche a montré qu'il a une photo-réponsivité de 7,5 mA/W, semblable aux dispositifs à base de graphène [11]. Dans des études récentes, des couches minces MoS₂ de différentes épaisseurs ont été utilisées, la photo-détection peut être tournée à différentes longueurs d'onde. Ainsi les mono et double couches de MoS₂, avec des énergies de bande interdite respectives de 1,8 et 1,65 eV peuvent être utilisées pour détecter la lumière verte, et une triple couche de MoS₂ avec une largeur de bande interdite indirecte de 1,35 eV est bien adaptée pour la détection de la lumière rouge [11].

b. Les cellules photo-électrochimiques

P. A. Chate • D. J. Sathe • P. P. Hankare ont fabriqué une cellule photo-électrochimique à base des couches minces de WS_2 . L'élaboration de ces couches minces est basée sur la croissance de WS_2 sur des substrats de verre non-conducteurs en utilisant un bain de triéthanolamine [19].

La figure III.11 montre les caractéristiques de puissance photovoltaïque pour une telle cellule sous un éclairage de 30 mW/cm^2 . La tension en circuit ouvert et le courant de court-circuit sont 428 mV et 367 IA respectivement. Le rendement de conversion de puissance est de $1,29\%$.

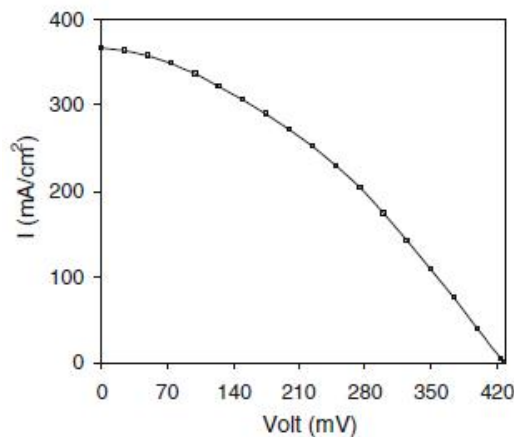


Figure III. 11 : Caractéristiques de puissance photovoltaïque d'une cellule PEC à base de WS_2 [19].

c. Les cellules solaires photovoltaïques

Les structures de bandes électroniques des chalcogénures de métaux de transition MX_2 influencent directement leur capacité à absorber et à émettre de la lumière. Les couches minces de ces matériaux peuvent être utilisées efficacement dans des cellules solaires photovoltaïques.

Dans ce qui suit, nous allons étudier une cellule solaire à base de WSe_2 monocouche (figure III. 12. a).

L'anode est fabriqué à partir de Pd/Au et la cathode à partir de Ti/Au . Les électrodes des grilles $VG1$ et $VG2$ sont couvertes d'une couche diélectrique de nitrure de silicium (SiN) d'épaisseur de 100 nm . Le gap entre les deux grilles d est de 460 nm .

Les couches minces WSe_2 sont obtenues par la méthode d'exfoliation mécanique et sont caractérisées par spectroscopie Raman et Photoluminescence PL (figure III. 12. b).

L'épaisseur des monocouches est d'environ $0,7\text{ nm}$ et présentent une émission PL prononcé à $1,64\text{ eV}$.

Les caractéristiques électriques courant - tension (I - V) de dispositif dans l'obscurité et sous illumination optique incidente de 1400 W/m^2 sont représentées respectivement par les figures III. 12. c et III. 12. d avec les tensions des grilles (V_{G1} positive, V_{G2} négative).

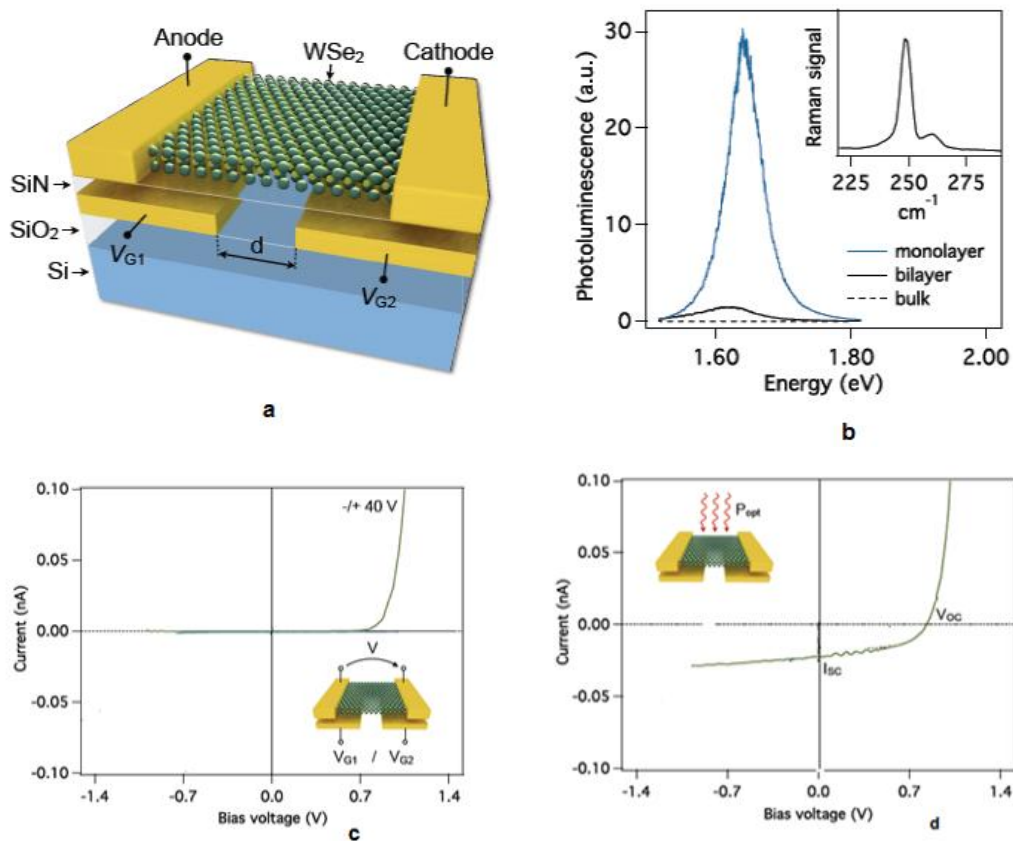


Figure III.12 : Cellule solaire photovoltaïque à base de WSe_2 [39].

- a : Représentation schématique. b : Spectre de photoluminescence et spectre Raman.
 c. caractéristique I - V dans l'obscurité. d. Caractéristique I - V sous illumination optique.

Conclusion

Les propriétés électroniques et structurales des chalcogénures de métaux de transitions MX_2 changent de manière spectaculaire lorsque l'épaisseur du matériau est réduite à une mono-couche. Ainsi les semi-conducteurs bidimensionnels de la famille MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 et WSe_2 possèdent un gap direct dans le spectre visible et présentent une forte absorption optique. Ils présentent un fort potentiel pour les dispositifs électroniques (transistors), et l'optoélectronique (photo-détecteurs, LED et cellules solaires).

Conclusion Générale.

Conclusion générale

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié les propriétés électroniques et structurales des chalcogénures de métaux de transition MX_2 (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) qui sont des semi-conducteurs lamellaires constitués de feuillets bi-dimensionnels empilés selon la structure X-M-X. Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de natures covalentes alors que les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles de type de van der Waals. Nous avons montré que ces matériaux présentent des propriétés électroniques et structurales très intéressantes pour leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques. Leur structure de bande d'énergies électroniques montre que le gap électronique de ces matériaux dépend de leur structure. Sous forme monocristalline, ils sont caractérisés par une bande interdite indirecte (gap fondamental) et des transitions directes qui sont associées à des excitons de Wannier. Sous forme de couches minces et lorsque l'épaisseur diminue le gap fondamental augmente et devient direct dans les cas des monocouches.

Dans ce présent travail nous avons montré que les deux approches physiques et chimiques ont été utilisées d'une manière efficace pour la synthèse de ces matériaux sous forme de couches minces semi-conductrices.

Ces matériaux sont caractérisés par six modes vibratoires actifs (type E et type A) qui contribuent à la diffusion Raman et l'absorption IR. L'étude spectroscopique Raman montre l'existence de deux principaux pics qui correspondent aux modes vibratoires E_{2g}^1 et A_{1g} . Ces deux modes exhibent une dépendance d'épaisseur des couches, lorsque l'épaisseur du film augmente, la fréquence du mode E_{2g}^1 diminue, tandis que celle des A_{1g} augmente. Cette caractéristique est très importante pour la détermination de l'épaisseur des couches minces des MX_2 .

Les spectres d'absorption et de photoluminescence des couches minces de ces semi-conducteurs montrent aussi l'existence de deux pics principaux entre 600 nm et 700 nm qui deviennent plus importants en réduisant l'épaisseur des couches. Ces deux pics correspondent aux excitons des transitions directes. Ainsi, les spectres Raman, d'absorption et de photoluminescence (PL) sont devenus très fiables pour l'identification des structures des semi-conducteurs MX_2 .

En raison de ces propriétés distinctives qui ne sont pas visibles dans d'autres matériaux, les semi-conducteurs MX_2 sont devenus très passionnant pour les nanotechnologies, avec de nombreuses applications prometteuses dans l'optoélectronique. Nous avons montré dans notre thèse que plusieurs dispositifs électroniques peuvent être réalisés à base des couches minces de ces semi-conducteurs telles que les cellules solaires photovoltaïques.

Une fois que les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux seront optimisées en maîtrisant les techniques de leur élaboration sous forme de couches minces semiconductrices, ils pourront être intégrés dans des dispositifs photovoltaïques qui vont certainement apporter un changement révolutionnaire pour le scénario actuel de l'épuisement des sources d'énergie non renouvelables pour les générations à venir.

Bibliographie

Bibliographie

- [01] : F. Lévy, « Physique et technologie des semi-conducteurs », Vol 18. (1995).
- [02] : O. Bonnaud, « Physique des Solides, des Semi-conducteurs et Dispositifs », Document pédagogique, groupe Microélectronique, Université de Rennes 1. (Juin 2003).
- [03] : A. Chovet, P. Masson « Physique des Semi-conducteurs », Ecole Polytechnique – université de Marseille, (2004).
- [04] : H. Mathieu, H. Fanet, « Physique Des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques », 6^e édition Dunod (2009).
- [05] : M. Haelterman, « Physique des Semi-conducteurs – Applications speciales », Service d'Optique et d'Acoustique - Faculté des Sciences Appliquées - Université Libre de Bruxelles. (Février 1998).
- [06]: C. Hammond, « The Basics of Crystallography and Diffraction » Third Edition, Oxford Science Publications, (2009).
- [07] : Donald A. Neamen, « Semiconductor Physics and Devices - Basic Principles », University of New Mexico (2003).
- [08] : Bernard Ferrand : La méthode de tirage de Czochralski, Centre national de la recherche scientifique (CNRS), http://cmdo.cnrs.fr/IMG/pdf/Ferrand_Czochralski.pdf
- [09] : A. Hautcoeur : Les monocristaux : Elaboration et mise en œuvre,
<http://www.geminterest.com/download/articles/article.monocristaux.pdf>.
- [10] : S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P. Dutta,, « Handbook Of Layered Materials », Marcel Dekker-INC, (2004).
- [11] : O.V. Yazyev and A. Kis, « MoS₂ and semiconductors in the flatland », Materials Today, Volume 00, Number 00, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne, (2014).
- [12] : O. Wang, K.K. Zadeh , A. Kiss, J.N Coleman and M.S. Strano, « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides » Nature Nanotechnology, Volume 7, DOI:10.1038/NNANO.2012.193 (November 2012).
- [13] : K.K. Kam, « Electrical properties of WSe₂, WS₂, MoSe₂, MoS₂, and their use as photoanodes in a semiconductor liquid junction solar cell », Thèse de Doctorat, Iowa State University,(1982) .
- [14] : C. BALLIF, « Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MoS₂ en vue d'applications photovoltaïques », thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne (1998).

- [15] : D. Duphil, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de métaux de transition MX_2 (où $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) », thèse de doctorat en science des matériaux, université Paris XII-Val De Marne (2003).
- [16] : A. Kumar and P.K. Ahluwalia, « Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors », The European Physical Journal B (2012).
- [17] : M. Ye, D. Winslow, D. Zhang, R. Pandey and Y.K. Yap, « Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS_2) Thin Films », Department of Physics, Michigan Technological University - USA, Photonics Journal, ISSN 2304-6732, (2015).
- [18] : M. Ghorbani-Asl, N. Zibouche, M. Wahiduzzaman, A.F. Oliveira, A. Kuc and T. Heine « Electromechanics in MoS_2 and WS_2 : nanotubes vs. monolayers », Scientific Reports, Jacobs University Bremen- Germany, Vrije Universiteit-De Boelelaan-Amsterdam-Netherlands, (2013).
- [19] : P.A. Chate, D.J. Sathe and P.P. Hankare, « Electrical, optical and morphological properties of chemically deposited nanostructured tungsten disulfide thin films », Original Article, Appl Nanosci, Springerlink.com, (March 2012).
- [20] : D. Jariwala, Jariwala V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks and M.C. Hersam, « Emerging Energy Applications of Two-Dimensional Layered Materials », Department of Materials Science and Engineering, Department of Chemistry, Department of Medicine, Northwestern University – Evanston - Illinois - U.S.A.
- [21] : M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh and H. Zhang « The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets », Nature Chemistry, Macmilan Publishers Limited, (2013).
- [22] : S. Balendhran, « Devices and systems based on two dimensional MoO_3 and MoS_2 », Thèse de doctorat, School of Electrical and Computer Engineering - RMIT University, (August 2013).
- [23] : N. Izyumskaya, D.O Demchenko, V. Avrutin, U.Özgür and H. Morkoç, « Two-dimensional MoS_2 as a new material for electronic devices », Turkish Journal of Physics, (2014).
- [24]: F. Collignon, « Cahier technologique - Sol-Gel », Centre de Ressources Technologiques en Chimie, Belgium (2008).

- [25]: M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Thèse de Magister en physique, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [26]: T . GOUDJIL, « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque », Thèse de Magister en Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, (2013).
- [27]: J.C. Shaw, H. Zhou, Y. Chen, N.O. Weiss, Y. Liu, Y. Huang and X. Duan « Chemical Vapor Deposition Growth of Crystalline Monolayer MoSe₂ », Nano Research, Tsinghua University press 2014.
- [28]: K. LAGHA-MENOUER, « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD », Thèse de Doctorat En Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, (2011).
- [29] : H. MOUALKIA, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de Doctorat en Electronique, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [30] : L. Joly-Pottuz « Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée », Thèse de Doctorat en Spécialité Génie des Matériaux, Ecole Centrale de Lyon (2005).
- [31] : S. Shariza and T. Joseph Sahaya Anand, « Effect Of Deposition Time On The Structural And Optical Properties Of Molybdenum Chalcogenides Thin Films », Chalcogenide Letters, Department of Engineering Materials, Universiti Teknikal Malaysia Melaka, (2011).
- [32] : L. Chibane, « Etude des propriétés électroniques et structurales du semi-conducteur lamellaire MoS₂ pour une application photovoltaïque », Thèse de Magister en Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, (2009).
- [33] : T. Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO », Thèse de Doctorat en science de des Matériaux, université paris est, (2011).
- [34]: O. DARANFED, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄ », Thèse de Doctorat en science en Physique, Université Mentouri De Constantine 1, (2013).
- [35]: Dr. Amélie Dussaigne Dr. S. Cosmin Sandu, « Physique des Couches Minces », Section de physique – travaux pratiques avancés, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne, (2011).

- [36]: B. Bakhouch, A. Beniaiche et A. Bencheikh, « Caractérisation Optique Des Couches Minces Par Ellipsomètre De Mueller », 5ème Séminaire National sur le Laser et ses Applications, UKM Ouargla, (16 et 17 Décembre 2009).
- [37]: F. Ferhati, « Elaboration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par APCVD Application photovoltaïque », Thèse de Magister en Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi ousou, (2011).
- [38]: R. Roldan, J.A. Silva-Guillén, M.P Lopez-Sancho¹, F. Guinea, E. Cappelluti and P. Ordejon, « Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX_2 (M = Mo, W and X = S, Se) », Wiley Online Library, Annalen der Physik (2014).
- [39]: A. Pospischil, M.M. Furchi and T. Mueller, « Solar energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode », Vienna University of Technology, Institute of Photonics, Austria, (2013).
- [40]: E. ANGLARET, « Cours Microscopie électronique à balayage », site internet de l'université Montpellier II, Laboratoire charles coulomb,: <http://www.coulomb.univ-montp2.fr/>.
- [41] : E. Steveler, « Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd) », Thèse de Doctorat en physique, Université de Lorraine, (2012).
- [42] : B. CASTELLON, « Les Fondamentaux - L'ellipsométrie spectroscopique », Center of Micronanotechnology, Metrology – Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, site internet : <https://cmi.epfl.ch/>.
- [43] : C. Daher, « Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications », Thèse de Doctorat en Chimie Physique et Analytique, Université de Pierre et Marie Curie, (2012).
- [44] : F. Guedira, « spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible », Module 14, cours de spectroscopie, Chapitre III, Université Mohamed V - Faculté des Science Rabat, site Internet : www.fsr.ac.ma.
- [45] : N.B. BENABDALLAH, « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe », Thèse de Magister en Physique Energétique et Matériaux, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [46] : Documents Internet, <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/>.
- [47] : Documents Internet, <https://fr.wikipedia.org>.

Résumé

Cette thèse a pour objet l'étude des propriétés électroniques et structurales des chalcogénures de métaux de transition MX_2 (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) sous forme de couches minces pour des applications photovoltaïques.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude de ces matériaux sous leurs formes monocristallines (massive), nanoparticules et nanotubes. Nous avons montré que tous ces matériaux présentent des caractéristiques optiques et électroniques très intéressantes qui les rendent attractifs pour des applications photovoltaïques. Ils sont des semi-conducteurs lamellaires caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte et des transitions directes avec un coefficient d'absorption très important.

Nous avons présentés aussi les différentes techniques de leurs élaborations et caractérisation sous forme de couches minces.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux couches minces de ces matériaux. Nous avons étudié l'influence du confinement quantique sur leurs structures électroniques. Leur principale caractéristique est la variation du gap électronique en fonction de l'épaisseur des couches. Ils deviennent tous des semi-conducteurs à gap direct sous forme de monocouches. L'étude spectroscopique Raman et photoluminescence ont permis la détermination des différentes propriétés optiques et optoélectroniques de ces matériaux.

MOTS CLES : Semi-conducteurs, Chalcogénures, couches minces, photovoltaïque, Métaux de transition, MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 .

Abstracts

This thesis has for object the study of the electronic and structural properties of thin films of transition metal chalcogenides MX_2 (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2) for photovoltaic applications.

First we focused on the study of these materials in their different forms: bulk, nanoparticles and nanotubes. We demonstrated that these materials have very interesting optical and electronic properties that make them attractive for photovoltaic applications. They are lamellar semiconductor characterized by an indirect energy gap and direct transitions with a very large absorption coefficient.

We also presented the various elaboration and characterization techniques of their thin films form.

Then, we focused on the thin films of these materials. We studied the quantum confinement effect on their electronic structures. Their main characteristic is the variation of the electronic gap according to the thickness of the layers. They all become direct gap semiconductor as mono-layers. The photoluminescence and Raman spectroscopic study helped determine the different optical and optoelectronic properties of these materials.

Key Words : Semi-conductors, Chalcogénoides, Thin films, photovoltaic, transition metal, MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 .