

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique  
Département d'Electronique



## MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par

M<sup>elle</sup> MECHAI Fazia

Thème :

**Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  (M = W, Mo; X = S, Se)**

Devant le jury:

MEGHERBI Mohammed  
BELKAID Mohammed Said  
BENNAMANE Kamal  
MOUDOUD Mustapha  
ZIRMI Rachid

Professeur à l'UMMTO  
Professeur à l'UMMTO  
M. C. A à l'UMMTO  
M. C. A à l'UMMTO  
M. C. B à l'UMMTO

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

Soutenu le: 07 / 04 / 2016

# Remerciements

Le travail de ce mémoire à été effectué au laboratoire des Technologies Avancés de la faculté de Génie Electrique (LATAGE) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

*Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.*

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur M<sup>ed</sup> Said BELKAID.

Je remercie très chaleureusement Madame Loundja CHIBANE Enseignante à l'UMMTO pour son aide tout au long de ce travail, pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier Monsieur MEGHERBI Mohammed professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de présider le jury d'examen de ma soutenance.

Je remercie vivement Monsieur BENNAMANE Kamal, Maître de Conférence A à l'UMMTO ainsi que Monsieur MOUDOUD Mustapha, Maître de Conférence A à l'UMMTO et Monsieur ZIRMI Rachid, Maître de Conférence B à l'UMMTO, qui me font l'honneur de siéger à ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du laboratoire LATAGE.

Sans oublier ma famille qui m'a était d'un grand soutien tout au long de mes années d'études.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail.

# *Dédicaces*

*A mes chers parents*

*A mes chères sœurs et chers frères*

*A mes amies*

# Sommaire

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Des généralités sur les semiconducteurs</b>	
I.1. Introduction .....	03
I.2. Structures cristallines .....	03
I.3. Réseaux cristallins .....	05
I.4. Les propriétés électrique des semiconducteurs .....	05
I.4.1. Conductivité électrique .....	05
I.5. Les mécanismes de recombinaison et la durée de vie .....	08
I.5.1. Recombinaison SRH (Schokley-Read-Hall) .....	09
I.5.2. Recombinaison Auger .....	11
I.5.3. Recombinaison Radiative.....	12
I.5.4. Recombinaison en surface .....	12
I.6. L'équation de neutralité d'un semiconducteur .....	13
I.7. Le semiconducteur intrinsèque .....	14
I.8. Les semiconducteurs extrinsèques .....	15
I.9. Un semiconducteur non dégénéré .....	17
I.10. Un semiconducteur dégénéré .....	17
I. 11. Structure de bandes d'énergies .....	18
I.11.1. Gap direct et indirect .....	19
a. Gap direct .....	19
b. Gap indirect .....	19
I.12. Interaction rayonnement - semi conducteur .....	20
I. 12.1- Absorption fondamentale .....	20
I. 12.2- Emission spontanée .....	20
I. 12.3- Emission stimulée .....	20
I.13. La jonction PN.....	21
I.13.1- Polarisation de la jonction en direct .....	23
I.13.2- Polarisation de la jonction en inverse .....	24

I.14. Interface entre deux matériaux .....	25
I.14.1-Travail de sortie .....	25
I.14.2-Affinité électronique .....	26
I.14.3-Barrière de potentiel .....	27
I.15-Le contact Métal Semi-conducteur (M/Sc) .....	28
I.15.1-Le contact redresseur .....	28
a. Semiconducteur de type n .....	28
b. Zone de charge d'espace (ZCE) .....	29
c. Caractéristique courant-tension .....	30
I.15.2. Contact ohmique .....	31
I.16. Conclusion .....	31

## **Chapitre II : La cellule photovoltaïque à base de silicium**

II.1.Introduction .....	32
II.2. Le spectre solaire .....	32
II.3. Nature du rayonnement solaire .....	33
II.4. L'effet photovoltaïque .....	34
II.4.1. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque .....	35
a. Contacts face avant et arrière .....	36
b. Couche anti-reflet .....	36
c. Texturation de surface .....	37
d. BSF .....	37
II.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire .....	37
II.4.3. Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque .....	39
II.4.4. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire .....	40
II.4.5. Paramètres issus d'une courbe J(V) .....	40
II.5. Les différentes filières photovoltaïques à base de Silicium .....	42
II.5.1. Silicium monocristallin.....	43
II.5.2. Silicium polycristallin .....	44
II.5.3. Exemple d'une cellule photovoltaïque en silicium .....	46
monocristallin (monojonction)	

II.5.4. Cellules photovoltaïques en couches minces .....	47
a. Cellules à base de silicium amorphe .....	48
b. Cellules photovoltaïques en couches minces avec d'autres matériaux .....	48
II.6. Les cellules multijonctions en couche mince.....	50
II.6.1. Exemple d'une cellule photovoltaïque multijonction.....	50
a. cellules tandem à base (a-Si/ $\mu$ c-Si) .....	50
II.7. Les techniques d'élaborations de silicium de qualité électronique .....	52
II.8. Conclusion.....	54

### **Chapitre III. Les chalcogénures de métaux de transition $\text{MX}_2$ (M = W, Mo; X = S, Se)**

III.1. Introduction .....	55
III.2. Les solides lamillaires.....	55
III.2.1. Les dichalcogénures de métaux de transitions $\text{MX}_2$ (M = Ta, Nb, Ti, Re, W, Mo; X = S, Se, Te) .....	56
III.3. Les dichalcogénures de métaux de transition $\text{MX}_2$ sous forme massif .....	57
III.4. Les propriétés structurales du $\text{MX}_2$ (M = W, Mo; X = S, Se) .....	57
III. 5. Propriétés optiques du $\text{MX}_2$ (M = W, Mo; X = S, Se) .....	61
III.5.1. La structure de bande .....	61
III.5.2. L'absorption optique, l'indice de réfraction et la transmittance .....	63
III. 6. Propriétés électriques des TMDCs .....	65
III.6.1. La conductivité et la mobilité .....	66
III.6.1.1. Le dopage des TMDCs .....	66
III.6.1.2. L'effet de dopage sur Les porteurs de charges .....	66
III.6.1.3. Les effets de défauts sur les propriétés physiques .....	67
III.6.2. La longueur de diffusion et la Duré de vie .....	68
III.7. Les propriétés mécaniques et chimiques .....	68
III.8. Techniques d'élaboration des $\text{MX}_2$ sous forme de couche mince .....	69
III.8.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) .....	70
III.8.1.1. Dépôt par évaporation sous vide .....	70
III.8.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique .....	72

III.8.2. Techniques de dépôt par voie Chimique .....	73
III.8.2.1. Dépôt chimique en gaz réactif (CVD) .....	74
III.8.2.2. Dépôt en milieu liquide .....	75
III.9. Les techniques de caractérisation .....	77
III.9.1. Caractérisations structurale et morphologique des TMDCs (MX <sub>2</sub> ) .....	77
III.9.1.1. Diffraction de rayons X (DRX) .....	77
III.9.1.2. Spectroscopie Raman .....	81
III.9.1.3. Microscopie électronique à Transmission MET .....	84
III.9.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	86
III.9.2. Mesure optique .....	88
III.9.2.1. La photoluminescence .....	88
III.9.2.2. Spectroscopie d'ablation UV-Visible .....	89
III.9.2.3. Ellipsométrie .....	91
III.9.3. Méthode de caractérisations électriques .....	92
III.9.3.1. Effet Hall .....	92
III.9.3.2. Méthode de Van der Pauw .....	96
III.9.3.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes .....	98
III.10. Les domaines d'application des déchalcogénures de métaux de transitions MX <sub>2</sub> .....	99
III.10.1. Dans le domaine de l'industrie .....	99
III.10.2. Dans le domaine électronique .....	100
III.11. Conclusion .....	102
 <b>Chapitre IV : Simulation des cellules solaires à base des TMDC</b>	
IV.1. Introduction .....	103
IV.2. Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET .....	103
IV.3. Etapes de simulations .....	104
IV.4. Présentation des cellules solaires à simuler .....	107
IV.5. Les paramètres de la cellule solaire à simuler .....	108
IV.5.1. Paramètres de la couche ZnO et la couche Ag .....	108
IV.5.2. Propriétés électroniques de MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> utilisées dans la.....	
simulation.....	109

IV.6 .Les résultats de simulations .....	109
IV.6.1.Les Diagrammes des bandes d'énergies .....	109
IV.6.2. Caractéristiques courant-tension .....	111
IV.7. Conclusion .....	113
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>114</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'énergie solaire photovoltaïque est un thème au centre de l'actualité depuis la prise de conscience mondiale du réchauffement de la planète par le gaz à effet de serre et de la raréfaction des ressources primaires fossiles (pétrole, gaz, uranium...).

Face à cette crise environnementale et énergétique, les énergies renouvelables (géothermie, éolien, hydraulique et solaire) semblent être des possibilités énergétiques de notre planète puisqu'elles permettent d'éviter les émissions de gaz à effet de serre et ne produisant pas de déchet.

En produisant de l'électricité à partir du rayonnement solaire, l'énergie photovoltaïque contribue amplement à cette nouvelle politique énergétique privilégiant la lutte contre le changement climatique et la préservation des ressources fossiles.

Bien que plusieurs filières et technologies photovoltaïques se partagent le marché, on constate que c'est le silicium cristallin qui en occupe la plus grosse place.

Néanmoins, dans un souci de réduction du coût, un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire de réduction du coût de fabrication. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût de fabrication de la cellule photovoltaïque est de diminuer considérablement la quantité de matériaux semiconducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence des nouvelles filières technologiques, dites de deuxièmes et troisièmes générations basées sur l'utilisation des couches minces et de nanomatériaux, les plus connues sont à base de silicium amorphe, CdTe, CIGS, GaAs, etc ... Ces cellules présentent des rendements intéressants mais leurs prix sont toujours élevés.

C'est pourquoi des travaux de recherche de plus en plus nombreux sont menés sur l'étude d'autres structures et matériaux nouveaux ; dans ce cadre l'étude des matériaux appelés « dichalcogénures de métaux de transitions » comme les bisulfures de molybdène et de tungstène (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) ainsi que leur disélinures (MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>) qui représentent une nouvelle catégorie de matériaux semiconducteurs lamellaires qui ont des propriétés particulières uniques et un haut coefficient d'absorption dans le domaine du visible.

L'objectif de ce travail porte sur l'étude et la simulation de structures photovoltaïques réalisées à base de couches minces des dichalcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ).

Pour mener à bien ce travail nous l'avons structuré comme suit :

Le premier chapitre de ce présent travail est dédié à l'étude des semiconducteurs, leurs propriétés électroniques et structurales vu que les matériaux étudiés sont de la famille des semiconducteurs.

Dans le deuxième chapitre nous avons étudié la cellule solaire à base de silicium sous ses différentes structures (mono et multi-jonction) après avoir donné un aperçu sur le rayonnement solaire ainsi que le principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude approfondie des chalcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) sous leurs différentes formes, en passant en revue l'étude de leurs propriétés structurales et électroniques, les techniques de leur élaboration sous forme de couches minces ainsi que les techniques de leurs caractérisations ceci sera complété par l'exposition des différents domaines de leur application.

Le quatrième chapitre est consacré à la composition et à la simulation de différentes structures de cellules solaires photovoltaïques à base des dichalcogénures de métaux de transition étudiés, afin de parvenir à déduire les structures les plus performantes et les moins onéreuses à base de ces lamellaires. Il s'ensuit enfin une conclusion générale de notre travail.

# Chapitre I

## I.1. Introduction

La technologie de l'information et de communication est en évolution rapide grâce à l'industrie des semiconducteurs. Ces derniers désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physique mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité.

La famille des semiconducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV (Si et Ge) aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires, ternaires et quaternaires.

L'objet de ce chapitre est une présentation aussi simple que des concepts de base permettant de comprendre les propriétés électriques et structurales des semiconducteurs.

## I.2. Structures cristallines

La matière condensée peut prendre deux différents états solides, l'état amorphe dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire. Les matériaux qui se solidifient dans cet état sont généralement appelés des verres est considérés comme des liquides de haute viscosité [1].

Le deuxième état, qui nous intéresse plus particulièrement ici, est l'état cristallisé, là les atomes sont rangés régulièrement (périodiquement) aux nœuds d'un réseau. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. On associe les électrons des couches internes des atomes avec leur noyau, ce qui représente un ion positif et on traite les électrons périphériques comme des particules quasi-libres dans le champ des ions. On distingue, à partir de ce type de représentation, essentiellement quatre familles de solides cristallisés : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires.

### ➤ Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques résultent de l'association d'un élément fortement électropositif et d'un élément fortement électronégatif. L'élément électropositif a généralement un seul électron périphérique (métaux alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs), qu'il cède facilement pour devenir un ion positif avec une configuration électronique stable de couches saturées. L'élément électronégatif a généralement sept électrons périphériques (halogènes : F, Cl, Br, I), il accepte

facilement un huitième électron pour devenir un ion négatif avec une configuration électronique stable. Les deux ions ainsi créés sont liés par attraction coulombienne, d'où le nom de cristaux ioniques.

L'électron libéré par le métal alcalin est fortement fixé sur l'halogène de sorte qu'aucun électron n'est libéré dans le réseau du matériau, ces cristaux sont des isolants. En outre, l'énergie de liaison entre les atomes est très importante de sorte que ces cristaux sont généralement très durs.

➤ **Les cristaux covalents**

Les cristaux covalents sont construits avec des éléments de la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn). Ces éléments ont quatre électrons périphériques qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes.

Les électrons de valence sont liés mais leur énergie de liaison est beaucoup plus faible que dans les cristaux ioniques. Cette énergie de liaison est importante dans le carbone diamant, ce qui en fait un isolant, elle est nulle dans l'étain, ce qui en fait un conducteur. Dans le silicium et le germanium cette énergie a une valeur intermédiaire qui fait de ces matériaux des **semiconducteurs** ce qui est notre objectif dans ce chapitre.

➤ **Les métaux**

Les métaux sont construits avec des éléments électropositifs, c'est-à-dire ayant un seul électron périphérique. Cet électron périphérique est libéré dans la réalisation du cristal, ces matériaux sont très conducteurs. Les liaisons entre atomes sont plus faibles que dans les cristaux ioniques ou covalents, ces matériaux sont moins durs et fondent à basse température. On distingue les métaux alcalins Li, Na, K, Cs et les métaux nobles Cu, Ag, Au.

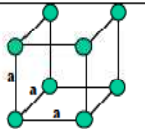
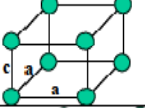
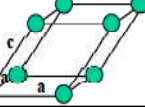
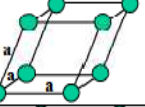
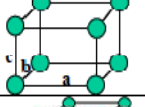
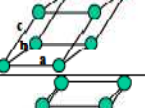
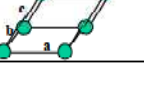
➤ **Les cristaux moléculaires**

Les cristaux moléculaires, comme leur nom l'indique, 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.3. Réseaux cristallins

Selon certain nombre de symétrie qui sont l'inversion, la rotation et la réflexion dans un parallélépipède. Nous dénombrons 7 classes de parallélépipèdes ou 7 systèmes cristallins : Le tableau I.1 ci-dessous recense les systèmes qui sont différenciés par leur angles et par les dimensions relatives des cotés.

**Tableau I.1 : les 7 systèmes cristallin [2]**

Caractéristique	Type	Paramètres	Degré de symétrie	Forme
Régulier	Cubique	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	48	
Axe principal	Quadratique	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	16	
Axe principal	Hexagonal	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\pi/2, \gamma=2\pi/3$	24	
Axe principal	Rhomboédrique	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma\neq\pi/2$	12	
Sans axe principal	Orthorhombique	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	8	
Sans axe principal	Monoclinique	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta=\gamma=\pi/2$	4	
Sans axe principal	Triclinique	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq\pi/2$	2	

### I.4. Les propriétés électrique des semiconducteurs

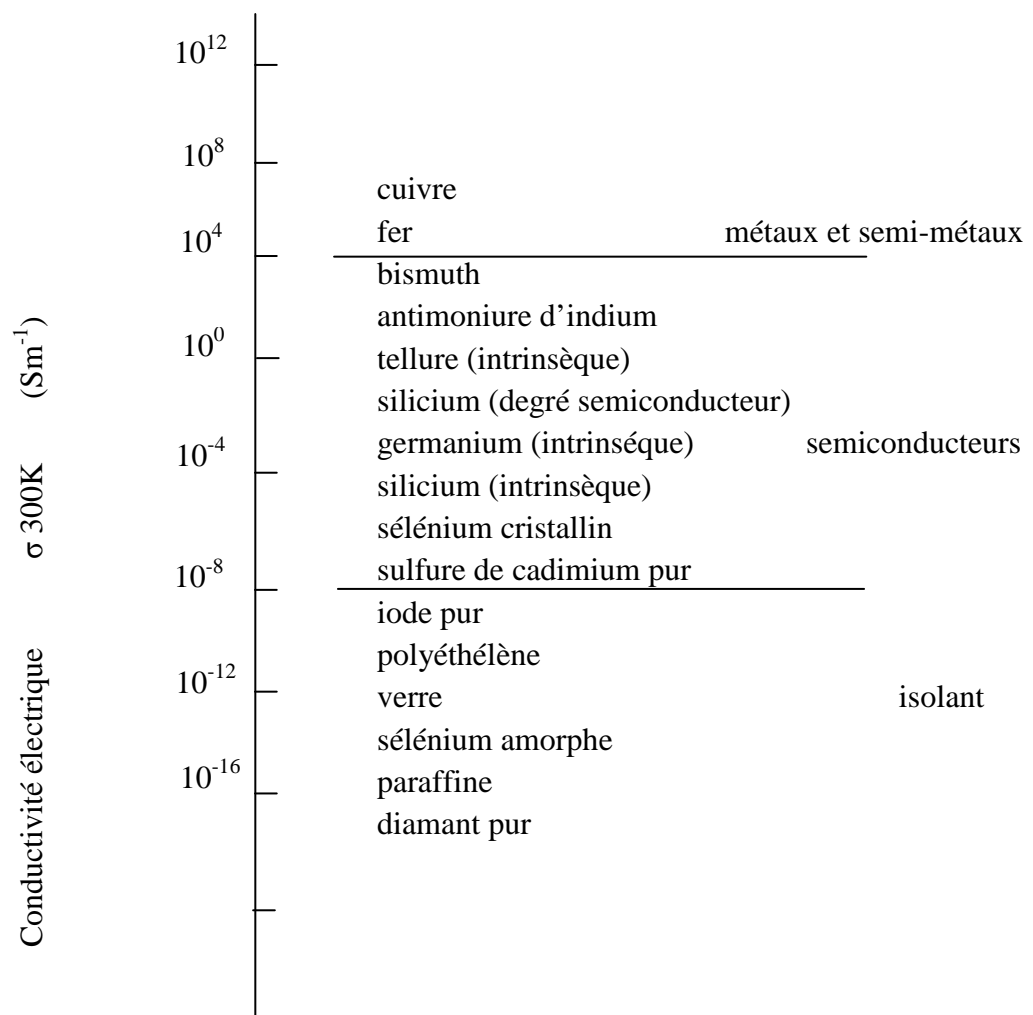
#### I.4.1. Conductivité électrique

Les semiconducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs. Dans les semiconducteurs la conduction est assurée par deux types de porteurs les électrons et les trous.

La conductivité électrique  $\sigma$  des semiconducteurs croit rapidement avec la température selon l'expression suivante :

$$\sigma(T) = q \left( n\mu_n(T) + p\mu_p(T) \right) \quad (\text{Eq .....I.1})$$

En général, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semiconducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.



**Figure.I.1** : Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides. [3]

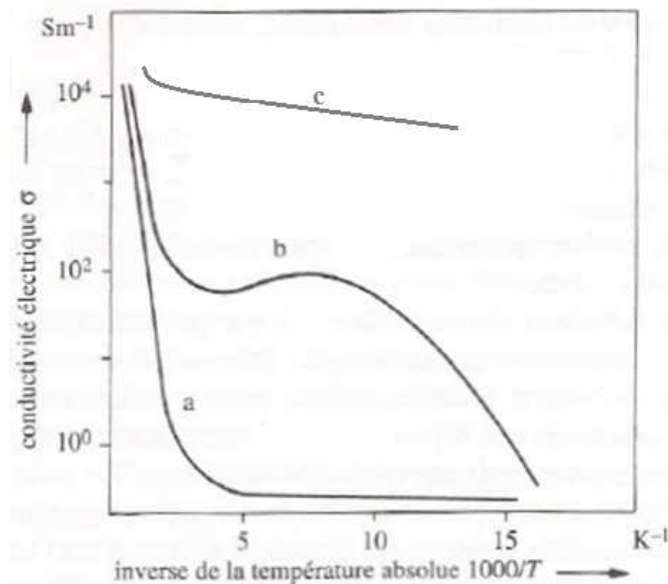
Dans le sens où les semiconducteurs font partie des matériaux diélectriques, ils sont polarisables. Placés dans un champ électrique, des échantillons semiconducteurs sont donc le siège d'un champ électrique interne pour lequel la permittivité diélectrique  $\epsilon$  est le paramètre

macroscopique déterminant. En conséquence, il est possible de définir un matériau **semiconducteur** comme un corps solide polarisable et capable de conduire l'électricité.

La conductivité électrique d'un matériau ne suffit pas pour définir de manière rigoureuse l'état de semiconducteur. Il existe des semiconducteurs qui conduisent mieux que certains métaux et d'autres plus isolants que certains non métaux. Par contre, pour l'ensemble des semiconducteurs, certaines grandeurs physiques obéissent à des lois caractéristiques parfaitement définies. Ces comportements représentatifs permettent d'établir des définitions phénoménologiques de la classe des matériaux semiconducteurs.

### -Effet de la température sur la conduction électrique :

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit une loi qui permet de caractériser incontestablement un semiconducteur. Quand la température augmente, la conductivité d'un semiconducteur augmente. Selon le domaine de température considéré et selon l'état de la pureté du matériau, elle augmente même en suivant une loi exponentielle qui fait apparaître une énergie d'activation pouvant atteindre l'électronvolt (eV). Le processus de conduction est donc thermiquement activé. Schématiquement, la variation typique de la conductivité électrique en fonction de la température est représentée par la courbe b de la figure I.2.



**Figure I.2** : Conductivité d'un semiconducteur en fonction de la température et la concentration des impuretés (défauts): (a) peu d'impuretés, (b) cas normal, (c) beaucoup d'impuretés. [3]

A basse température, une variation de la forme :

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq .....I.2})$$

Fait intervenir une énergie d'activation  $E$  de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolts. Dans cette expression,  $T$  est la température absolue et  $k$  la constante de Boltzmann.

A haute température, une loi analogue est suivie mais avec une énergie d'activation plus élevée. Dans l'intervalle de température compris entre ces deux comportements typiques, un domaine de saturation ou d'épuisement peut être observé, avec une faible variation compliquée de la conductivité en fonction de la température, pouvant passer par un maximum.

Dans la figure I.2, on a représenté schématiquement les influences de la pureté du matériau semiconducteur sur la variation de la conductivité en fonction de la température: la courbe **a** correspond à un semiconducteur très pur, appelé **intrinsèque** qui reste isolant jusqu'à des températures relativement élevées.

La courbe **c** correspond à un semiconducteur contenant beaucoup d'impuretés ou de défauts, en général appelé dégénéré, qui est un bon conducteur sans énergie d'activation nettement marquée.

### I.5. Les mécanismes de recombinaison et la durée de vie

La génération dans les semiconducteurs est le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et des paires électron-trou sont créés. Cependant, la recombinaison est le processus inverse de la génération. Elle correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons.

Expérimentalement, elle correspond à une durée de vie des porteurs minoritaires  $\tau$  capable d'être mesurée. Celle-ci correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine. La valeur de ce paramètre peut être déterminée, pour le silicium de type p ou n, à partir du taux de recombinaison  $U$ .

$$\tau = \frac{\Delta n}{U} \quad (\text{Eq.....I.3})$$

Où  $\Delta n$  ( $\Delta p$ ) est la densité d'électrons (de trous) en excès.

L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en surface et en volume d'un échantillon. On définit donc une durée de vie effective, qui tient compte de l'ensemble de ces mécanismes. En générale, c'est cette grandeur qui est mesurée.

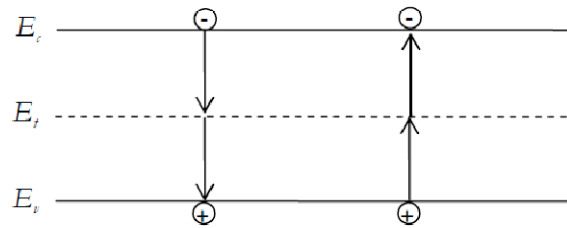
Par définition, la recombinaison est le retour de l'électron de l'état excité à l'état initial ou de la bande de conduction vers la bande de valence, car il ne peut rester dans un état excité que pour un temps faible ( $t < 10^{-8}$ s). Ce retour de l'électron de l'état excité vers l'état stable peut avoir lieu selon plusieurs façons:

### I.5.1.Recombinaison SRH (Schokley-Read-Hall)

Le processus de recombinaison Schokley-Read-Hall est schématisé sur la figure I-3. Ce processus fait appel à des niveaux d'énergie voisins du milieu du gap (niveaux appelés pièges, dus à certains défauts cristallins ou à la présence de certaines impuretés dans le cristal) qui facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lie à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence. L'efficacité de ce processus dépend de la densité des niveaux profonds et par suite, de la qualité du matériau utilisé et de sa technologie d'élaboration. La recombinaison Schokley-Read-Hall est modélisée par:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_{p0} \left[ n + n_{ie} \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT_L}\right) \right] + \tau_{n0} \left[ p + n_{ie} \exp\left(\frac{-(E_t - E_i)}{kT_L}\right) \right]} \quad (\text{Eq.....I.4})$$

Ou  $E_t$  est la position énergétique des états de piège,  $E_i$  est le niveau de Fermi dans le semiconducteur intrinsèque,  $\tau_{n0}$ ,  $\tau_{p0}$  sont respectivement la dure de vie pour les électrons et les trous,  $n_{ie}$  est la concentration intrinsèque,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T_L$  la température en Kelvin.



**Figure I.3:** Mécanisme de recombinaison Schokley-Read-Hall (SRH)

La dépendance de la durée de vie du modèle SRH avec la température est donnée par les deux relations de Klaassen's.

$$\tau_{n0}^{-1} = (\tau_{ksrhn}^{-1} + C_{ksrhn} \cdot n) \left(\frac{300}{T_L}\right)^{G_{ksrhn}} \quad (\text{Eq.....I.5})$$

$$\tau_{p0}^{-1} = (\tau_{ksrhp}^{-1} + C_{ksrhp} \cdot p) \left(\frac{300}{T_L}\right)^{G_{ksrhp}} \quad (\text{Eq.....I.6})$$

Où n est la concentration d'impureté totale.

Aussi la dépendance de la durée de vie avec le dopage est donnée par les relations de Scharfetter.

$$\tau_n(N) = \tau_{n.min} + \frac{\tau_{n.max} - \tau_{n.min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{n.ref}}\right)^\gamma} \quad (\text{Eq.....I.7})$$

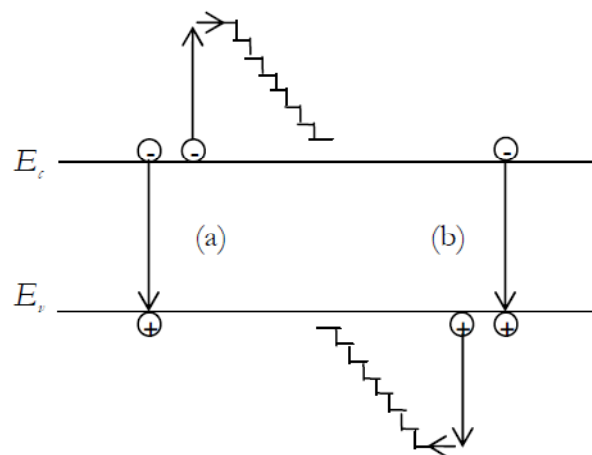
$$\tau_p(N) = \tau_{p.min} + \frac{\tau_{p.max} - \tau_{p.min}}{1 + \left(\frac{N}{N_{p.ref}}\right)^\gamma} \quad (\text{Eq.....I.8})$$

Où  $\tau_{n.max}$ ,  $\tau_{n.min}$ ,  $\tau_{p.max}$ ,  $\tau_{p.min}$  sont les valeurs maximales et minimales de la durée de vie des électrons et des trous respectivement,  $N_{n.ref}$ ,  $N_{p.ref}$  est le niveau de référence du dopage pour lequel  $\tau(N_{ref}) = \frac{\tau_{n.max} + \tau_{n.min}}{2}$  et  $\tau(N_{ref}) = \frac{\tau_{p.max} + \tau_{p.min}}{2}$ ,  $\gamma$  est l'exposant.

### I.5.2. Recombinaison Auger

Le processus de recombinaison Auger est représenté sur la figure (I-4). L'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou. Ces charges sont considérées comme des particules quasi libres, n'interagissant pas entre elles. La recombinaison Auger est modélisée en utilisant l'expression suivante :

$$R_{Auger} = C_{Aug,n}(pn^2 - nn_{ie}^2) + C_{Aug,p}(np^2 - pn_{ie}^2) \quad (\text{Eq.....I.9})$$



**Figure I.4:** Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison peut être transféré à un électron (a) ou à un trou (b)

Où  $C_{Aug,n}$  et  $C_{Aug,p}$  sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

- La recombinaison est dite radiative ou avec émission de photons, si l'énergie des particules qui se recombinent est émise sous forme d'énergie de photons.
- Au type de la recombinaison non radiative appartient la recombinaison par effet Auger où l'énergie libérée par la recombinaison de deux particules est transférée à une troisième particule qui devient alors une particule « chaude ». Cette particule « chaude » cède son énergie supplémentaire au réseau au cours d'une série de collisions.

### I.5.3. Recombinaison Radiative

La recombinaison radiative correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photogénération). Le mécanisme de recombinaison radiative est un processus dominant dans les semiconducteurs à gap direct comme le GaAs. Pour le silicium à gap indirect, ce mécanisme est relativement rare du fait que cette transition ne peut avoir lieu qu'avec l'assistance d'un photon.

En plus de ces trois mécanismes l'énergie de recombinaison des particules peut être transférée au gaz électrique (recombinaison plasmique). Dans le cas où un électron et un trou forment d'abord un exciton, la recombinaison est dite excitonique.

L'évolution des processus de recombinaison radiative, photonique ou par effet Auger dépend du mécanisme de transition d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence.

Si l'électron et le trou recombinent par rencontre directe on dira que la recombinaison est intrinsèque ou inter bande. La recombinaison intrinsèque se manifeste principalement dans les matériaux à faible largeur de bande interdite, inférieur à 0,2 à 0,3 eV.

Lorsque la largeur de la bande interdite est supérieure à 0,5 eV, la recombinaison s'effectue par l'intermédiaire des niveaux localisés dans la bande interdite. Ces niveaux particuliers sont couramment appelés des niveaux-pièges de recombinaison.

### I.5.4. Recombinaison en surface

La surface d'un semiconducteur est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons non satisfaites des atomes de surface et autres défauts caractéristiques à température ( $T=300^\circ\text{K}$ ). Les recombinaisons en surface avant et arrière inhérents aux densités de dopages selon la relation suivante :

$$S = S_0 \left( \frac{N}{N_{set}} \right)^\alpha \quad (\text{Eq.....I.10})$$

$S_0$ ,  $N_{set}$  et  $\alpha$  dépendent du traitement de la surface et de la passivation. Par exemple pour une oxydation thermique d'une couche de silicium de type **n**,  $\alpha$  est de **1** et  $N_{set}$  est de  **$10^{18} \text{ cm}^{-3}$** .

La passivation est l'ajout d'une couche de **SiO<sub>2</sub>** en surface pour limiter les recombinaisons en surface et combler les liaisons cassées (en surface) lors de la découpe du semiconducteur.

Le taux de recombinaison en surface est donné par l'expression suivante :

$$R_{surf} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p^{eff} \left[ n + n_{ie} \exp\left(\frac{E_t - E_i}{KT_L}\right) \right] + \tau_n^{eff} \left[ n + n_{ie} \exp\left(\frac{-(E_t - E_i)}{KT_L}\right) \right]} \quad (\text{Eq.....I.11})$$

Où :

$$\frac{1}{\tau_n^{eff}} = \frac{1}{\tau_n^i} + \frac{d_i}{A_i} S_n \quad (\text{Eq.....I.12})$$

$$\frac{1}{\tau_p^{eff}} = \frac{1}{\tau_p^i} + \frac{d_i}{A_i} S_p \quad (\text{Eq.....I.13})$$

$\tau_n^{eff}$  est la durée de vie effective, les paramètres  **$d_i$**  et  **$A_i$**  sont la longueur et l'épaisseur de l'interface.  **$S_n$**  et  **$S_p$**  sont les vitesses de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement par défaut,  **$S_n = S_p = 0 \text{ cm/s}$** .

### I.6. L'équation de neutralité d'un semiconducteur

Le calcul de la grandeur F (niveau de Fermi) s'effectue en faisant appel à l'équation dite de neutralité.

Supposons tout d'abord que le semiconducteur est dopé avec des éléments donneurs et accepteurs en concentration  $N_d$  et  $N_a$ .

L'ionisation thermique fait naître dans le semiconducteur un certain nombre d'électrons et de trous libres. Les porteurs de charge libre qui apparaissent proviennent aussi bien de l'ionisation des atomes d'impureté que de l'excitation thermique des atomes du semiconducteur. « La charge totale de toutes les particules chargées contenues dans le cristal tout entier ainsi que dans chacune de ses parties de faible volume doit être nulle » ceci est la condition de neutralité, valable pour tout corps solide dénué de charge électrique résultante.

$$n + n_d - p - p_a = N_d - N_a \quad (\text{Eq.....I.14})$$

La fonction de distribution des électrons pour les états d'impureté doit être de la forme :

$$f = \frac{1}{\frac{1}{g_i} e^{\frac{E_i - F}{kT}} + 1} \quad (\text{Eq.....I.15})$$

où  $g_i$ : degré de dégénérescence de l'état d'impureté  $i$ .

Si  $E_i = E_d$  correspond à un centre donneur,  $g_i = 2$ ,

$$f = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_d - F}{kT}} + 1} \quad (\text{Eq.....I.16})$$

Si  $E_i = E_a$  correspond à un centre accepteur,  $g_i = 1/2$  ;

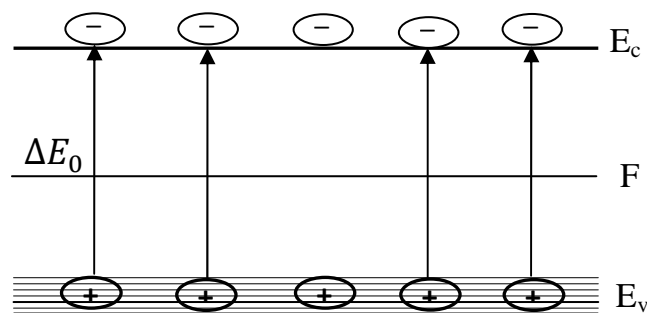
$$f = \frac{1}{2 e^{\frac{E_a - F}{kT}} + 1} \quad (\text{Eq.....I.17})$$

### I.7. Le semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur ne renfermant aucune impureté ( $N_d = N_a = 0$ ) est dit intrinsèque. L'équation de neutralité correspondante est :

$$n - p = 0 \text{ ou } n = p \quad (\text{Eq.....I.18})$$

Cette équation signifie que lorsqu'un électron quitte la bande de valence, il se produit dans cette dernière un trou et, de ce fait, dans un semiconducteur intrinsèque le nombre de trous et toujours égal au nombre d'électrons (Figure.I.6).



**Figure I.5 :** Génération d'électrons et des trous dans un semiconducteur intrinsèque.

Le niveau de fermi est indépendant de la température et se situe presque au milieu de la bande interdite.

$$F = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3}{4} kT \log \frac{m_h}{m_e} \quad (\text{Eq. ....I.19})$$

A l'équilibre thermique, les densités totales d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont données par les expressions suivantes.

$$n = N_C e^{-\frac{E_C + F}{kT}} = N_C e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \quad (\text{Eq. ....I.20})$$

$$p = N_V e^{-\frac{F - E_V}{kT}} = N_V e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \quad (\text{Eq. ....I.21})$$

Où :  $N_C$  et  $N_V$  sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction et la densité effective d'états des trous dans la bande de valence.

La concentration des porteurs de charge intrinsèques est définie par l'équation(I.22).

$$n_i = n = p = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \quad (\text{Eq. ....I.22})$$

### I.8. Les semiconducteurs extrinsèques

On peut modifier de façon considérable la concentration de porteurs de charge d'un semiconducteur 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 semiconducteur extrinsèque ou dopé.

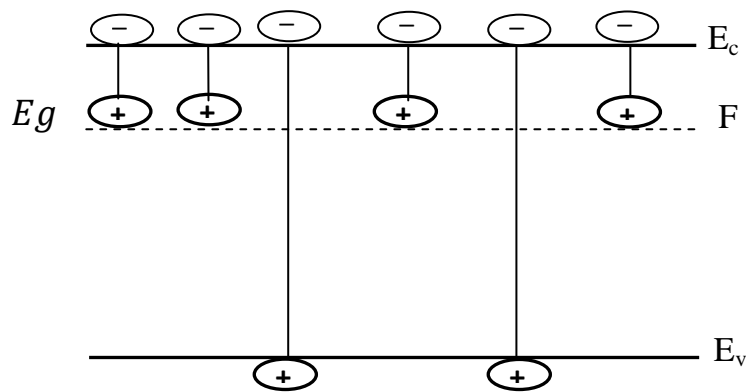
Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semiconducteur est appelé de type n, soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semiconducteur est appelé de type p. nous allons expliquer le phénomène de dopage et ses conséquences sur le nombre d'électrons et de trous ainsi que sur la position du niveau de Fermi (niveau statistique moyen) dans le semiconducteur.

Considérons un semiconducteur dopé, par exemple, avec une impureté de type donneur de sorte que  $N_d \neq 0$  et  $N_a = 0$ . L'équation de neutralité (I.14) s'écrit alors :

$$n + n_d - p = N_d \quad (\text{Eq.....I.23})$$

Ou bien  $n = p + N_d^+$  (Eq.....I.24)

Cette dernière équation signifie que l'apparition des électrons libres est due d'une part aux transitions de la bande de valence, ce qui conduit à la création de p trous libres et d'autre part aux transitions du niveau d'impureté, ce qui produit  $N_d^+$  ions d'impureté (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Génération thermique de porteur de charge dans un semiconducteur dopé par un donneur.

Dans le semiconducteur non dégénéré il suffit de déterminer la concentration des porteurs de charge d'un seul type :

$$n p = n_i^2 = N_C N_V e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \quad (\text{Eq.....I.25})$$

Reprenons l'équation (I.22), comme les électrons libres apparaissent grâce à l'ionisation de l'impureté et à l'excitation thermique du semiconducteur lui-même, le rôle respectif de ces deux processus est différent selon la température.

Pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, on doit dépenser une énergie égale à la largeur de la bande interdite  $\Delta E_0$ .

Tandis que la transition d'un électron du niveau d'impureté vers la bande de conduction  $\Delta E_d$  qui est notablement plus petite que la largeur de la bande interdite, de ce fait, aux basses températures ce sont les transitions d'électrons du niveau d'impureté qui seront prédominantes :  $p \ll N_d^+ = N_d$ , cette inégalité subsiste jusqu'à ce que tous les atomes de l'impureté seront ionisés.

Quant la température croît l'ionisation des atomes d'impureté progresse, puis l'accroissement de la concentration  $n$  des électrons deviendra égal à l'accroissement de la concentration  $p$  des trous :  $p \ll N_d^+$

### I.9. Un semiconducteur non dégénéré

Dans un semiconducteur non dégénéré les concentrations des électrons et des trous se calculent à l'aide des équations suivantes :

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - F}{kT}} \quad (\text{Eq.....I.26})$$

$$p = N_v e^{-\frac{F - E_v}{kT}} \quad (\text{Eq.....I.27})$$

$$n = \frac{E_v - F}{kT} < -1 \quad \text{où } F > E_v + kT \quad (\text{Eq.....I.28})$$

Dans un semiconducteur non dégénéré le produit de la concentration des électrons par la concentration des trous ne dépend pas de la position de niveau de Fermi.

$$np = N_c N_v e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \quad (\text{Eq.....I.29})$$

On dit qu'un semiconducteur n'est pas dégénéré lorsque le niveau de Fermi se trouve à une distance supérieure à  $kT$  au-dessous de  $E_c$  ou au-dessus de  $E_v$ .

Autrement dit, dans un semiconducteur non dégénéré le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite.

### I.10. Un semiconducteur dégénéré

Pour un semiconducteur complètement dégénéré on a :

$$n = \frac{E_v - F}{kT} > 5 \quad \text{ou} \quad F < E_v - 5kT \quad (\text{Eq. ....I.30}) [3]$$

Ce qui montre que dans un semiconducteur complètement dégénéré le niveau de Fermi doit se situer à l'intérieur de la bande de valence à une distance supérieure à  $5kT$  au dessous du haut de la bande.

Si le niveau de Fermi est disposé à plus de  $5kT$  au-dessous de  $E_c$ , la concentration des électrons ne dépend plus de la température :

$$n = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m_d^*}{h^2} \right)^{3/2} (F - E_c)^{3/2} \quad (\text{Eq. ....I.31})$$

Lorsque le niveau de Fermi est disposé à plus de  $5kT$  au-dessous de  $E_v$ , la concentration des trous ne dépend plus de la température :

La concentration correspondante des trous est donnée par l'équation (I.32),

$$p = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m_{pd}^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - F)^{3/2} \quad (\text{Eq. ....I.32})$$

## I. 11. Structure de bandes d'énergies

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde.

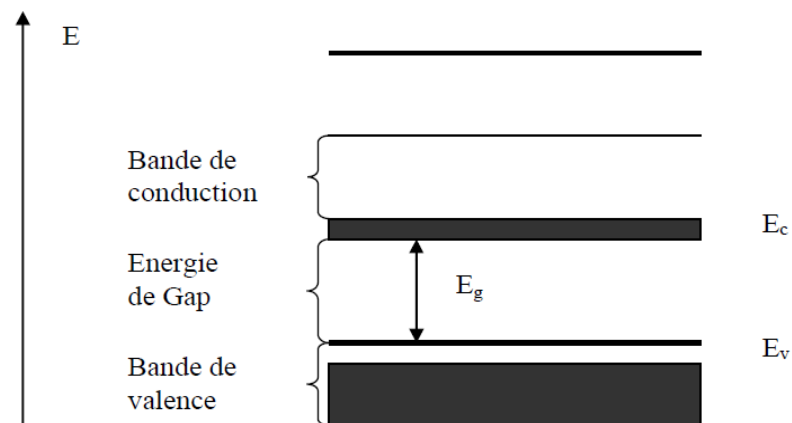
Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes  $\psi$  qui sont les solutions de l'équation de Shrodinger :

$$\frac{2m}{h} (E - V)\Psi = 0 \quad (\text{Eq. ....I.33})$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Shrodinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre

d'atomes dans le cristal, les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (Figure I.8).

La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin).



**Figure I.8.** Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [4]

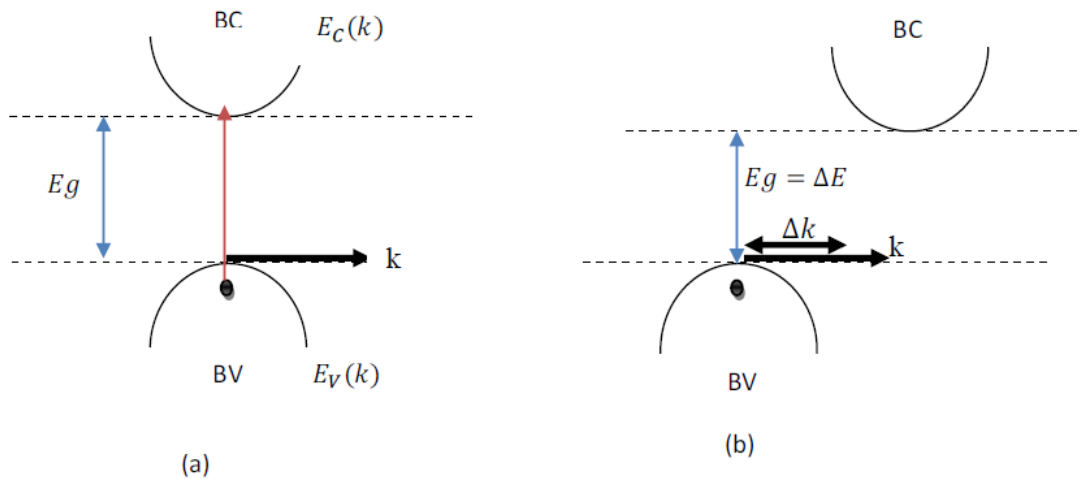
### I.11.1. Gap direct et indirect

#### a. Gap direct:

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde  $k$  voir la figure(I.9.a).

#### b. Gap indirect

Un semi conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde  $k$  voir la figure(I.9.b). La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi conducteurs à gap direct que dans les semi conducteurs à gap indirect [5].



**Figure I.9 :** (a) semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect. [6]

On remarque, que dans un semiconducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie  $E_g$  passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semiconducteur à gap indirect [6].

## I.12. Interaction rayonnement - semi conducteur

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi conducteur se manifeste selon trois processus (Figure I.10) :

### I. 12.1. Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

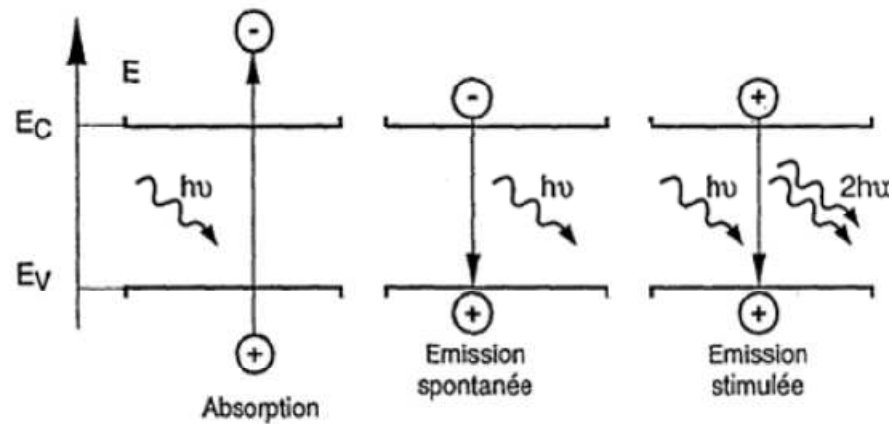
### I. 12.2. Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y a émission spontanée.

### I. 12.3. Emission stimulée

Le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, cela induit à la recombinaison

radiative d'une paire électron-trou. Le photon émis a même phase et même direction que le photon incident ; l'émission est dite stimulée.



**Figure I.10** : Interaction rayonnement - semi-conducteur [5] [7]

### I.13. La jonction PN

La jonction PN constitue l'élément de base de toute l'électronique, et constitue le module élémentaire dont dépend le fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs à semi-conducteurs. Les résultats obtenus trouveront leurs applications dans de nombreux composants plus complexes.

Une jonction PN est constituée de deux zones respectivement dopées P et N et juxtaposées d'une façon que nous supposons abrupte (figure I.11), c'est-à-dire que la transition de la zone P à la zone N se fait brusquement. Lorsque l'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les trous de la région P vont diffuser vers la région N laissant derrière eux des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la région N qui diffusent vers la région P laissant derrière eux des charges positives. Il apparaît aussi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives. Ces charges créent un champ électrique  $E$  qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse.

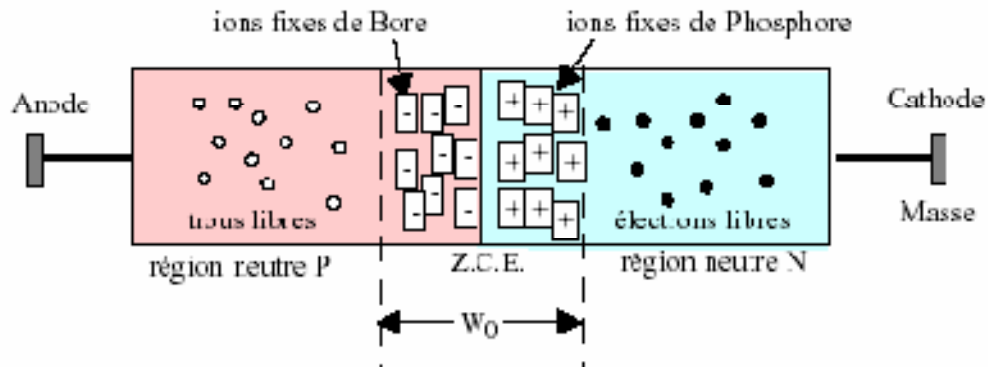


Figure I.11 : La jonction PN

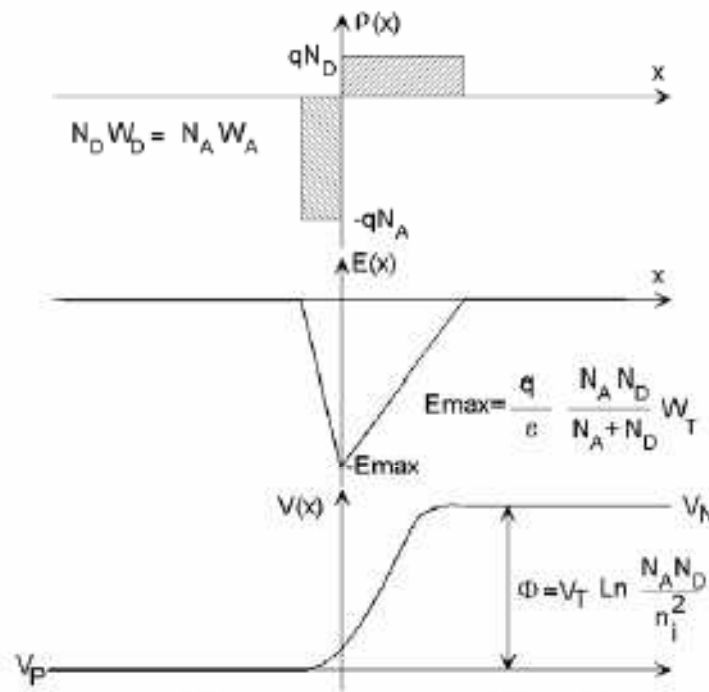


Figure I.12 : Représentation d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique [8]

Dans ces conditions les répartitions des charges, du champ électrique et du potentiel sont représentées sur la figure (I.11). La région dépeuplée de porteurs mobiles est appelée zone de charge d'espace (ZCE). Elle a une épaisseur de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ . La forme générale de la densité de charges dépend essentiellement du profil de dopage de la jonction.

Dans le cas idéal représenté à la figure (I.12) on peut déduire aisément la forme du champ électrique  $E(x)$  ainsi que du potentiel  $V(x)$  par application des équations de l'électrostatique.

En effet le potentiel  $V(x)$  et le champ électrique  $E(x)$  s'expriment en fonction de la densité de charges ( $\rho(x)$ ) par :

La loi de Gauss s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{1}{\epsilon} \rho(x) \quad (\text{Eq.....I.34})$$

L'expression du champ électrique s'écrira :

$$E(x) = - \frac{dV(x)}{d(x)} \quad (\text{Eq.....I.35})$$

De plus la neutralité électrique globale du barreau impose la relation :  $N_a W_d = N_d W_d$

On peut remarquer que conformément à la relation de Boltzmann il existe une barrière de potentiel qui constitue le potentiel de diffusion de la jonction.

La largeur de la zone de transition est donnée par :

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_{si}}{q} \left( \frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) V_\phi} \quad (\text{Eq.....I.36})$$

$$V_\phi = U_T \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad \text{Où } U_T = \frac{KT}{q} \quad (\text{Eq.....I.37})$$

### I.13.1-Polarisation de la jonction en direct

Si on polarise la jonction sous une tension  $V_{\text{direct}}$ , elle réduit la hauteur de barrière qui devient  $(V_\phi - V_{\text{direct}})$  entraînant une diminution de l'épaisseur de la Z.C.E (dans l'équation ( $W_0$ ),  $V_\phi$  est remplacé par :  $V_\phi - V_{\text{direct}}$ ).

De nombreux électrons de la région N et de trous de la région P peuvent alors franchir cette barrière de potentiel et, se présentant alors dans un "milieu hostile" (P pour électrons et N pour les trous), ils sont recombinaison (figure (I.13)). Cette recombinaison consomme près de la Z.C.E des trous dans la région P (des électrons dans la région N). Pour rétablir l'équilibre, les trous de la région neutre P se mettent en mouvement vers la zone où se produit la recombinaison (déficit en trous). Les électrons de la région neutre N sont soumis à un phénomène analogue. C'est ce phénomène de recombinaison locale qui explique la circulation du courant direct  $I_A$  dans la jonction.

Ce courant s'écrit:

$$I_0 \exp\left(-\frac{V_\phi - V_{direct}}{U_T}\right) \quad (\text{Eq.....I.38})$$

Sachant que le courant de saturation  $I_S$  correspondant aux porteurs minoritaires des zones N et P qui se présentent en bordure de la Z.C.E. On obtient le courant total qui circule dans la jonction :

$$I_A = I_S \left[ \exp\left(\frac{V_{direct}}{U_T}\right) - 1 \right] \quad (\text{Eq.....I.39})$$

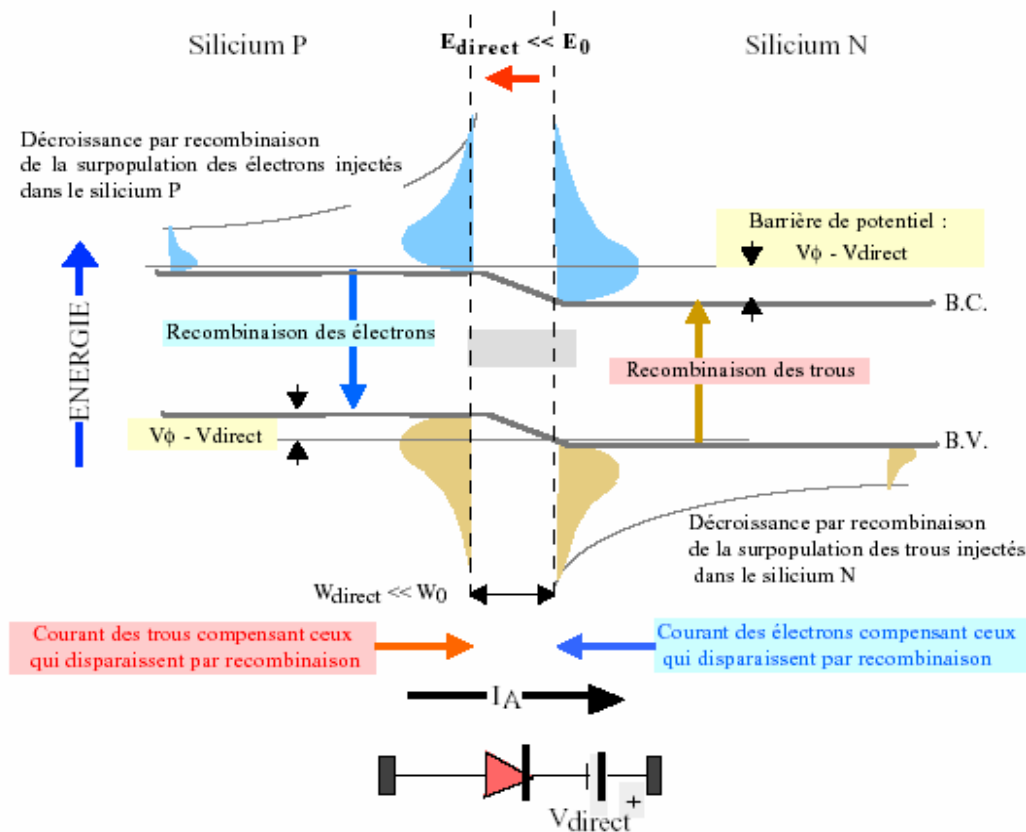


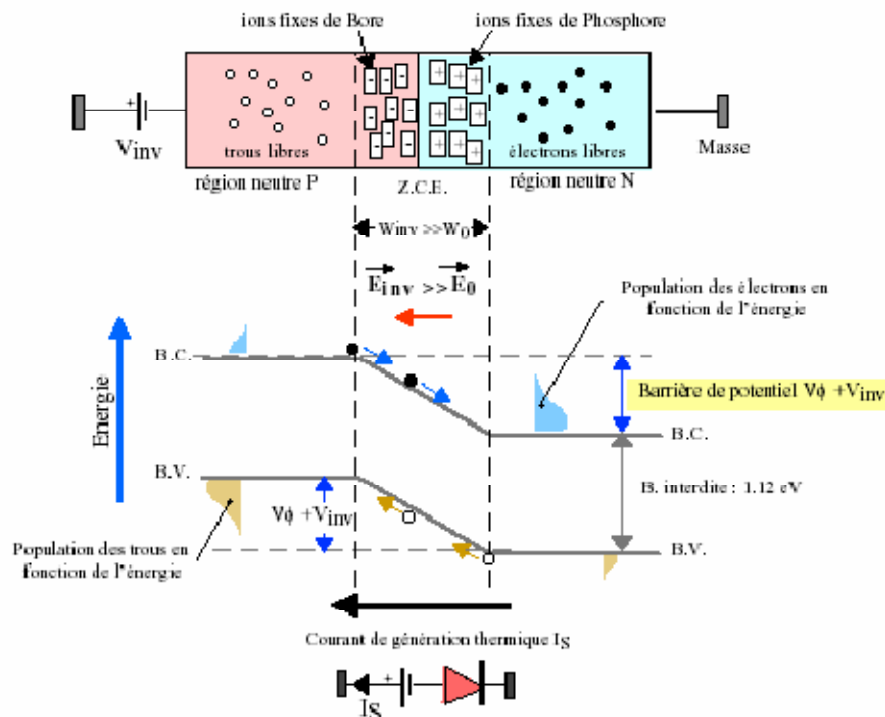
Figure (I.13): Jonction polarisée dans un sens direct. [9]

### I.13.2. Polarisation de la jonction en inverse

Si on polarise la jonction en sens inverse la hauteur de barrière de potentiel entre les régions P et N est renforcée par la tension extérieure appliquée et devient  $V_\phi + V_{inv}$  et le champ électrique dans la zone de charge d'espace augmente.

Les porteurs majoritaires des régions N et P n'ont pas l'énergie nécessaire pour sauter cette barrière de potentiel. La jonction est alors traversée par le très faible courant de saturation  $I_S$ . Ce courant issu du phénomène d'ionisation thermique du silicium, dépend uniquement de la température.

La figure (I.14) nous montre l'origine du courant inverse de saturation  $I_S$  de cette jonction.



**Figure (I.14):** Jonction polarisée dans un sens inverse [9] [11]

## I.14. Interface entre deux matériaux

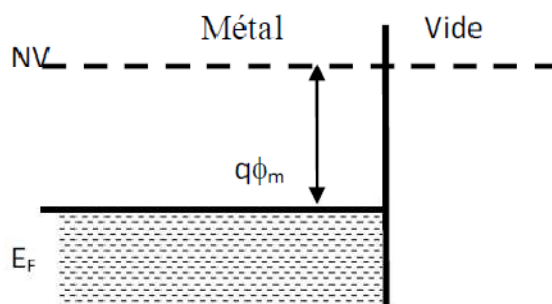
Les composants électroniques utilisent de plus en plus les propriétés d'hétérostructures réalisées par la juxtaposition de matériaux différents. Nous allons définir ici les grandeurs qui caractérisent les interfaces et conditionnent les transferts de porteurs de charges entre les matériaux.

### I.14.1. Travail de sortie

Le problème essentiel dans l'étude des hétérostructures est la détermination de la barrière de potentiel qui existe à différentes interfaces. L'énergie minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal au niveau du vide (NV) est appelée travail de sortie du métal  $q\phi_m$ .

Selon la figure (I.15), le travail de sortie d'un métal est donc :

$$q\phi_m = NV - E_F \quad (\text{Eq. ....I.40})$$



**Figure. I.15 :** Diagramme énergétique d'un métal

**Tableau I.2.** Travaux de sortie de quelques métaux. [7]

Métal	Mo	W	Ni	Ti	Au	Cu
$q\phi_m(\text{eV})$	4.53	4.55	5.22	4.33	5.47	5.10

### I.14.2. Affinité électronique

Si on considère un semi-conducteur non dégénéré ou un isolant, on le caractérise alors par un autre paramètre qui est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction, pour l'extraire du semiconducteur et l'amener dans le vide sans vitesse initiale ; C'est l'affinité électronique  $qx$ , une grandeur spécifique du sc ou de l'isolant.

Le tableau I.3 donne les affinités électroniques de quelques semiconducteurs.

**Tableau I.3 :** les affinités électroniques de quelques semiconducteurs [7]

Sc	Si	Ge	4H-SiC	Diamand
$qx(\text{eV})$	4.01	4.00	3.30	2.7

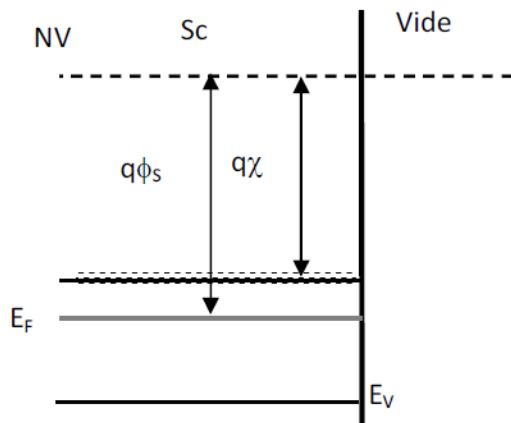


Figure. I.16 : Diagramme énergétique d'un Sc illustrant l'affinité électronique  $q\chi$ .

### I.14.3. Barrière de potentiel

Supposons que le métal et le Sc sont séparés par un intervalle très faible  $\delta$  voisin de la distance interatomique comme le montre la figure I.17. A la température ambiante l'électron aura une certaine énergie d'origine thermique leur permettant de quitter la surface du métal vers le Sc. Il en résulte que la barrière de potentiel que doit franchir l'électron pour passer du métal vers le Sc est donnée par :

$$E_{bn} = q\phi_{Bn0} = q\phi_m - q\chi \quad (\text{Eq.....I.41})$$

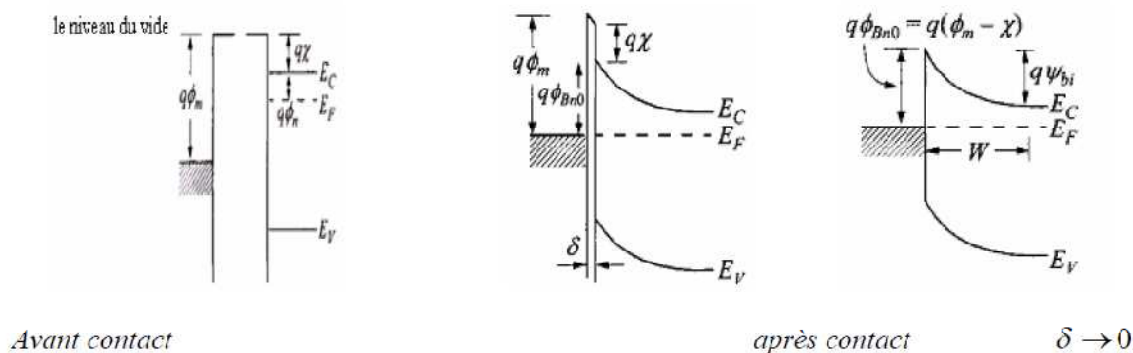


Figure. I.17 : Contact métal/Sc avant et après contacte [11]

## I.15. Le contact Métal Semi-conducteur (M/Sc)

### I.15.1. Le contact redresseur

Lorsque  $\phi_m > \phi_s$ ,  $q\phi_s$  travail de sortie du Sc, les électrons passent du Sc vers le métal, le système se stabilise à un régime d'équilibre défini par l'alignement des niveaux de Fermi et le diagramme énergétique résultant est différent suivant le type du Sc :

#### a. Semiconducteur de type n

Les électrons qui passent du semiconducteur vers le métal, entraînent des modifications énergétiques dans chacun des matériaux :

Dans le sc, une zone de déplétion sera créée, les ions donneurs ionisés ne sont plus compensés par les électrons, il apparaît une zone de charge d'espace positive.

Le niveau de Fermi étant horizontal, il en résulte une courbure des bandes vers le haut, dans le métal il apparaît une accumulation d'électrons à l'interface.

A cette double charge d'espace sont associés un champ électrique et une tension de diffusion  $dV$  (par fois prend le symbole  $\psi_{bi}$ ) qui comme dans le cas de la jonction pn, équilibre les forces de diffusion et détermine l'état d'équilibre.

Si on Polarise la structure par une tension métal-Sc  $V$  positive comme le montre la figure (I.18) la bande de conduction du Sc s'élève de  $eV$  la courbure diminue. Ainsi la barrière (Sc / métal) diminue alors que la barrière (métal / Sc) reste inchangée.

L'équilibre est rompu, les électrons diffusent du Sc vers le métal et créent un courant  $I$ .

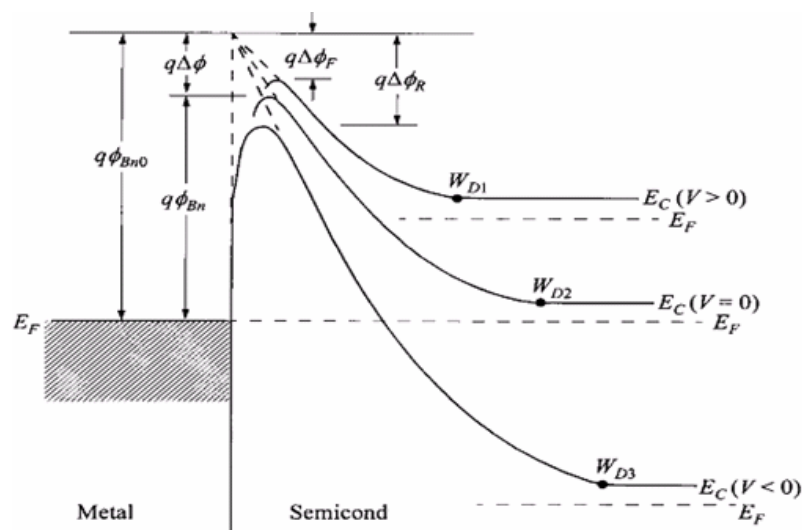


Figure. I.18. Polarisation du contact M/Sc (n) [10]

Polarisons maintenant la structure par une tension métal-Sc  $V$  négative, la bande de conduction est abaissée, ce qui augmente la hauteur de la barrière qui s'opposait à la diffusion des électrons, la structure est polarisée en inverse.

La structure métal semi-conducteur (n) avec  $\phi_m > \phi_s$ , constitue donc un contact redresseur c'est une diode Schottky.

### b. Zone de charge d'espace (ZCE)

Considérons la structure métal–Semiconducteur (n) avec  $\phi_m > \phi_s$ , en intégrant l'équation de poisson et nous supposons que le Sc (Semiconducteur) est homogène, avec une densité de donneurs excédentaires  $N_d$  ionisés à la température ambiante et que la densité d'état d'interface est négligeable.

Le champ électrique calculé à une direction  $x$  est donné par :

$$E(x) = \frac{qN_d}{\epsilon_s}(x - W) \quad (\text{Eq.....I.42})$$

$W$  est la largeur de la zone de charge d'espace et  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique du Sc

La valeur du champ à l'interface est :

$$E_s = -\frac{qN_d}{\epsilon_s}W \quad (\text{Eq.....I.43})$$

Le potentiel scalaire est donné par :

$$V(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} \left( \frac{x^2}{2} - Wx \right) \quad (\text{Eq.....I.44})$$

La tension de diffusion résulte de la différence des travaux de sortie du métal et du Sc :

$$V_d = \phi_m - \phi_s \quad (\text{Eq.....I.45})$$

$$W = \left( \frac{2\epsilon_s}{qN_d} V_d \right)^{1/2} \quad (\text{Eq.....I.46})$$

Si on prend en considération la contribution des porteurs libres, la densité de charge s'écrit :

$\rho(x) = [N_d - n(x)]$  dans l'équation de poisson et la largeur devient:

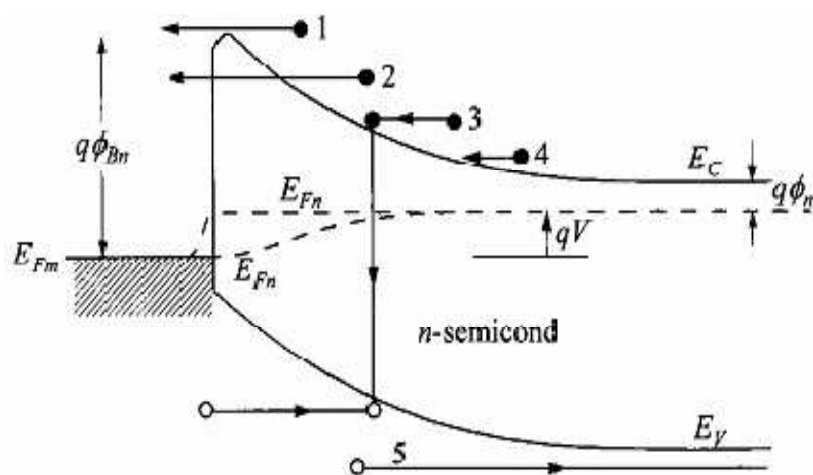
$$W = \left( \frac{2\epsilon_s}{qN_d} \left( V_d - \frac{kT}{q} \right) \right)^2 \quad (\text{Eq. ....I.47})$$

### c. Caractéristique courant-tension

Le courant dans la structure est essentiellement dû aux porteurs majoritaires, ce courant est conditionné par des phénomènes physiques différents dans les différentes régions illustré par la figure I.19 :

- (1) A l'interface il est conditionné par l'émission thermoionique au-dessus la barrière de potentiel (le processus dominant dans les diodes Schottky avec un dopage moyen du Sc, ex : le Silicium avec  $N_d \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à une température moyenne 300 K.
- (2) Effet tunnel des électrons à travers la barrière (important dans les Sc plus dopé).
- (3) Recombinaison dans la ZCE, identique comme une jonction pn.
- (4) Courant de diffusion dans la ZCE du Sc.
- (5) Les trous injectés du métal et diffuse vers le Sc (équivalent à la recombinaison dans la région neutre).

Dans les Sc avec une grande mobilité le courant le plus probable est l'émission thermoionique, tandis que dans les Sc avec petite mobilité c'est le phénomène de diffusion, entre cet intervalle on fait la synthèse entre les deux phénomènes.



**Figure. I.19** : Phénomènes de transport dans un contact M/S [10]

### I.15.2. Contact ohmique

Un contacte semiconducteur/métal est ohmique lorsque le travail de sortie du semiconducteur  $\chi_{sc}$  est inférieur au travail de sortie du métal  $\chi_M$ .

Après contact, les électrons de la bande de valence du semiconducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de fermi.

Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semiconducteur proche de l'interface.

Le métal se charge négativement et le semiconducteur positivement. Aucune barrière de potentiel ne se forme à l'interface métal/semiconducteur et le courant peut passer dans un sens comme dans l'autre : le contact est dit ohmique. Inversement, dans le cas d'un semiconducteur de type n, il apparait un contact ohmique lorsque le travail de sortie du semiconducteur  $\chi_{sc}$  est supérieure au travail de sortie du métal  $\chi_M$ .

### I.16. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné les notions fondamentales des semiconducteurs et la jonction PN ainsi que les différentes types de recombinaison et la structure métal/semiconducteur.

# Chapitre II

## II.1. Introduction

L'énergie solaire photovoltaïque est issue de la conversion directe de la lumière venant du soleil, en électricité. Cette dernière est une forme d'énergie des plus pratiques car aisément exploitable pour de très nombreux usages. En tant qu'énergie solaire, elle bénéficie d'une source d'énergie permanente et qui est la plus abondante de toutes, fossiles ou renouvelables. Donc pour étudier les cellules solaires à conversion photovoltaïque il est nécessaire dans un premier temps de présenter la source originale d'alimentation, et de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol, ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers les mécanismes suivants :

- absorption par les gaz de l'atmosphère
- la diffusion moléculaire
- la diffusion des aérosols, les poussières et les nuages
- la réflexion des reliefs

## II.2. Le spectre solaire

Le soleil est une source quasi inépuisable d'énergie inonde en permanence la Terre de lumière et de chaleur. Il est le siège d'une réaction de fusion nucléaire continue transformant des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium, dégageant ainsi une quantité phénoménale de chaleur. Le spectre solaire qui arrive sur Terre est constitué de différentes longueurs d'onde et présente la même allure que le spectre d'émission d'un corps noir. La notion d'AM (Air Mass) sert à qualifier le chemin du spectre solaire dans l'atmosphère, et se définit :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (\text{Eq.....II.1})$$

Avec  $\theta$ , l'angle du soleil par rapport au zénith. Hors atmosphère, le spectre solaire est AM 0 tandis que lorsqu'il arrive sur la surface de la Terre, il peut être défini par AM 1, AM 1.5, AM 2. Les cellules photovoltaïques sont caractérisées à 25 °C sous le spectre solaire AM 1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>), c'est une convention.

**Tableau.II.1.** Répartition de l'énergie solaire par région

Eclairement	Ultraviolet ( $0.1 < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$ )	Visible ( $0.4 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$ )	Infrarouge ( $0.75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$ )	référence
AM0	9%	43%	48%	[12]
AM1	3%	42%	55%	[13]

### II.3. Nature du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ( $0,2\mu\text{m}$ ) à l'infrarouge lointain ( $2,5\mu\text{m}$ ) [14].

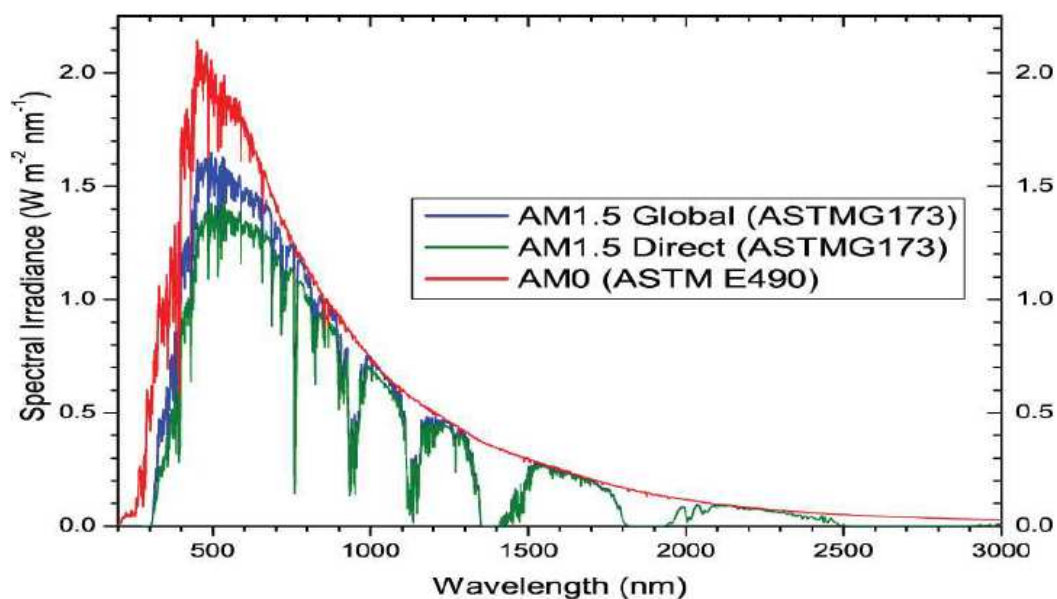
À la surface de la Terre, le spectre solaire n'est plus le même que dans l'espace, car il est pondéré par l'absorption des molécules présentes dans l'atmosphère ( $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...). Les conditions climatiques ainsi que la présence de particules influencent également la valeur réelle du spectre. Pour pouvoir comparer les performances des cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires utilisés, la notion d'Air-masse (AM), ou « masse atmosphérique » a été créée. Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux. L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance  $P$  (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) fournie par le rayonnement. Pour simplifier on utilise les notations suivantes (figure II.2) :

**AM0** : Hors atmosphère (applications spatiales).  $P \approx 1.36 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$

**AM1** : Le soleil est au zénith du lieu d'observation (à l'équateur).

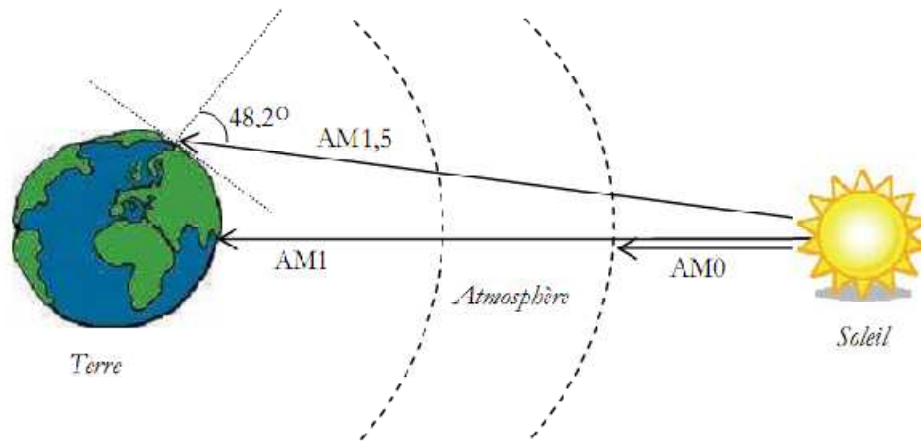
**AM1.5G** : Spectre standard, le soleil est à  $45^\circ$ .  $P \approx 1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$

On représente le rayonnement par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure II.2). Pour le soleil, ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température d'environ 5800 K.



**Figure II.2** : Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM.

Source NREL solar spectrum. [15]



**Figure II.2 :** Différentes constantes d'illumination [15]

#### II.4. L'effet photovoltaïque

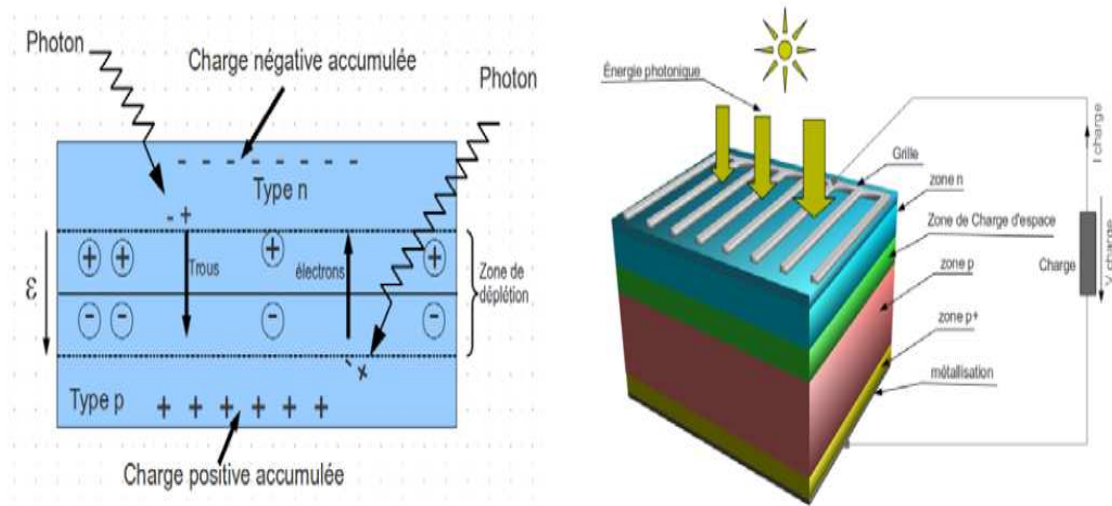
L'effet photovoltaïque a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839. Il est obtenu par absorption des photons dans un matériau semi-conducteur qui génère alors une tension électrique.

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. Elle utilise pour ce faire des modules photovoltaïques composés de cellules solaires qui réalisent cette transformation d'énergie en produisant du courant continu, qui peut être utilisé pour alimenter un appareil ou recharger une batterie. La conversion photovoltaïque a été réalisée pour la première fois dans le laboratoire Bell en 1954 [16] sur une simple jonction **PN** au Silicium. Par suite, plusieurs semi-conducteurs ont été utilisés pour cet objectif.

Trois processus élémentaires interviennent dans l'effet photovoltaïque :

- L'absorption de la lumière dans le matériau.
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques.
- La collecte des charges.

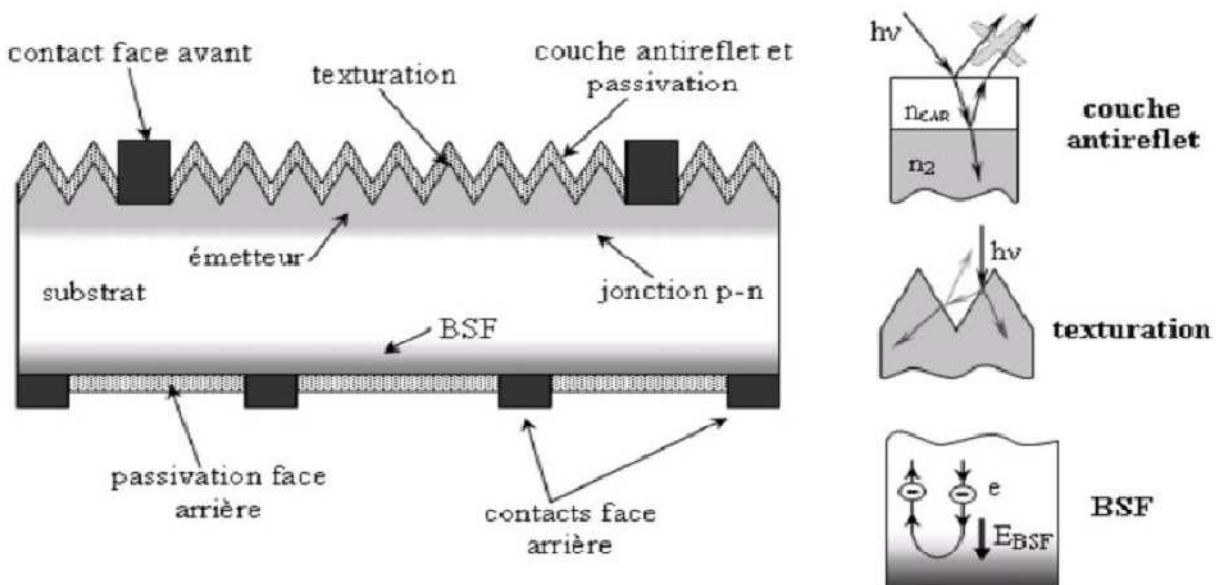
Il est donc clair qu'un matériau doit avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque voir Figure II.3.



**Figure II.3** – Structure d’une cellule solaire: a) Coupe transverse d’une cellule PV et mouvement des charges à l’intérieur de la zone charge d’espace  $\epsilon$  et b) La jonction p-n. [17]

**II.4.1. Les constituants de base d’une cellule photovoltaïque**

La cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs couches, l’élément de base de ses structures est la jonction **PN** qui joue le rôle principal dans le dispositif solaire. Elle est le siège de la génération des porteurs et de leurs séparations. Bien que différentes structures soient envisageables pour l’élaboration des cellules photovoltaïques, des parties similaires sont présentées dans chaque composant. La structure d’une cellule photovoltaïque standard industrielle est présentée sur la figure II.4.



**Figure II.4** : Composition d’une cellule photovoltaïque [18]

### a. Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques de l'émetteur et du substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est à dire que la caractéristique  $I=f(V)$  du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme ainsi que le rendement.

Les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie. Les doigts de sérigraphie possèdent une largeur minimale de **100  $\mu m$**  et une épaisseur de **10  $\mu m$  à 30  $\mu m$**  permettant de conduire une forte densité de courant. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées.

### a. Couche anti-reflet

La quantité de photons pénétrant la cellule photovoltaïque dépend de la réflectivité de sa surface. La réflectivité caractérise la quantité de photons réfléchi par la surface, soit une perte du rayonnement incident. Pour minimiser la réflexion de la lumière en surface, cette dernière est recouverte d'une couche anti-réfléchissante (Anti-Reflective Coatings **CAR**). Le rôle de la couche anti-réfléchissante est de réduire la réflectivité de la cellule au niveau de la face avant. Sans couches anti-réfléchissantes, la cellule solaire agit comme un miroir et reflète jusqu'à 33% de la lumière incidente sur la cellule. Cette couche réduit au minimum cette réflexion, en ramenant les pertes de réflexion à moins de 5% de sorte que la lumière du soleil va atteindre la surface de la cellule et diminuer les pertes optiques. Différentes couches anti réfléchissantes sont utilisées en photovoltaïque, elles peuvent être isolantes comme le  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnS$ ,  $MgF_2$  et  $SiN_x$  ou conductrice comme le  $ZnO$  ou l'ITO.

La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau, de l'épaisseur de la couche déposée, de l'angle d'incidence et de l'état de polarisation du rayon incident. Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$d_{CAR} = \frac{(2N+1) \cdot \lambda}{4n_{CAR}} \quad \text{avec } N = 0, 1, 2, 3, \quad (\text{Eq.....II.2}) [5]$$

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/ **CAR** et **CAR** /semi-conducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double **CAR** est utilisée avec deux diélectriques différents.

### b. Texturation de surface

La Figure II.4 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant: un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus  $R$  mais  $R^2$ . D'autre part, un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction  $\theta$  différent de  $0^\circ$ . Le trajet de ce rayon dans le silicium sera donc augmenté d'un facteur  $1/\sin\theta$  par rapport au cas d'une surface plane et perpendiculaire à l'éclairement, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule. Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence critique  $\theta_c$  à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet dans le semi-conducteur, augmentant là aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut  $17^\circ$  dans le cas du silicium dans l'air.

### c. BSF

Un **BSF** (Back Surface Field) est une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que celui de la base, conduisant à une structure  $P-P+$ . Ce dernier consiste à créer une barrière de potentiel sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence du niveau de dopage entre la base et le **BSF** tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Donc le but du champ arrière est de diminuer la vitesse de recombinaison.

## II.4.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

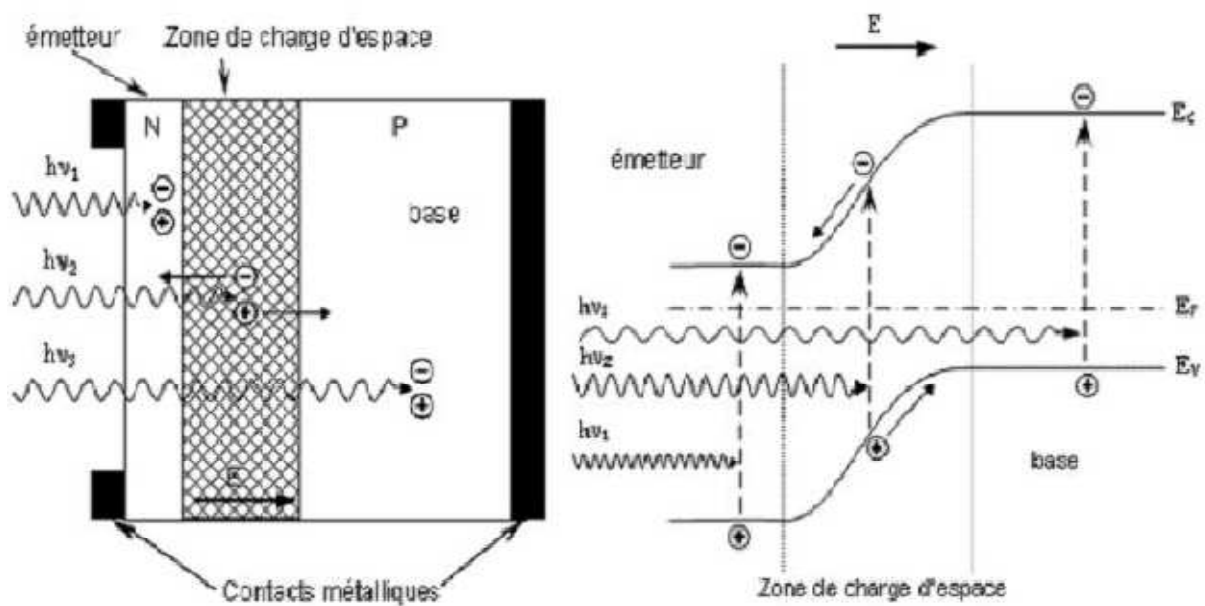
L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur des charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type  $N$  et dopée de type  $P$ .

Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau  $N$  diffusent dans le matériau  $P$ . La zone initialement dopée  $N$  devient chargée positivement, et la zone initialement dopée  $P$  devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone  $N$  et les trous vers la zone  $P$ . Une jonction  $PN$  est donc formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les

zones **N** et **P**, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite cèdent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone **N** rejoignent les trous de la zone **P** via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel et un courant électrique continu circule.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la **figure II.5** [18]. Les photons incidents créent des porteurs dans les régions **N**, **P** et la zone de charge d'espace.

Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les zones électriquement neutres **P** et **N**, les photoporteurs minoritaires diffusent.



**Figure II.5.** Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque [18]

Ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photoporteurs contribuent donc au courant par leur diffusion, ils créent un photocourant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons trous créés par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type **N** et le trou vers la région de type **P**. Les porteurs donnent

naissance à un photocourant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour créer un photocourant résultant  $I_{ph}$  qui contribue au courant inverse de la diode.

Sous éclairage, la caractéristique  $J(V)$  de la diode est [19] :

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - J_{ph} \quad (\text{Eq .....II.3})$$

### II.4.3. Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

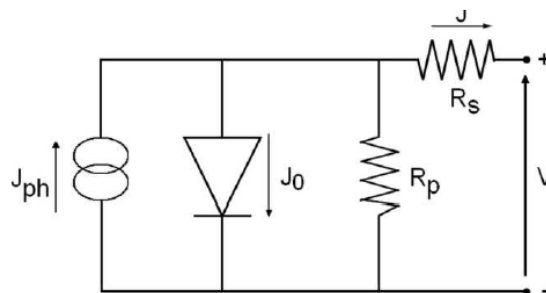
L'équation (Eq. II.3) correspond au fonctionnement d'une diode idéale. Dans une cellule photovoltaïque, constituée de plusieurs couches.

Différents termes viennent s'ajouter :

- La résistance série ( $R_s$ ), qui correspond aux résistances entre chaque couche ;
- La résistance parallèle ( $R_p$ ), qui est liée aux courts-circuits dans la cellule ;
- Une ou plusieurs diodes supplémentaires, traduisant les différents mécanismes de recombinaison pouvant se produire dans la cellule (le facteur d'idéalité et la densité de courant de saturation diffère pour chaque diode). Un modèle à deux diodes est souvent utilisé pour les cellules photovoltaïques.

Finalement, le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque est représenté sur la Figure II-6 (pour un modèle à une diode). La caractéristique  $J(V)$  sous éclairage devient :

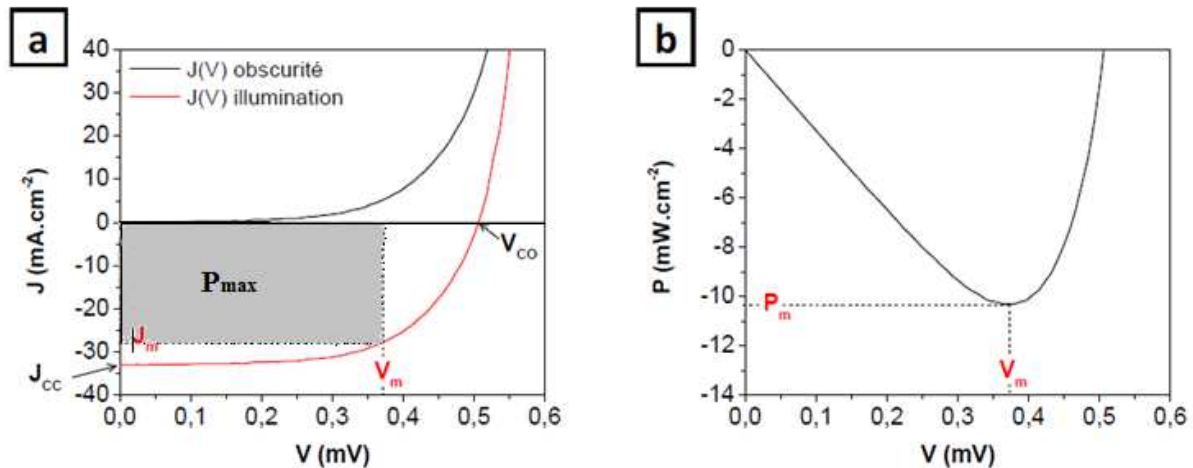
$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{ph} \quad (\text{Eq.....II.4})$$



**Figure II.6 :** Schéma équivalent d'une cellule solaire pour un modèle à une diode.

#### II.4.4. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Un exemple de caractéristique  $J(V)$  d'une cellule solaire photovoltaïque à l'obscurité (en noir) et sous éclairage (en rouge) est représenté sur la Figure II-7-a, et l'évolution de la puissance délivrée selon son point de fonctionnement est représentée sur la Figure II-7-b.



**Figure II.7 :** (a) Caractéristique  $J(V)$  d'une cellule solaire à l'obscurité (en noir) et sous éclairage (en rouge). (b) Puissance délivrée par la cellule en fonction du potentiel. [17]

Les différents paramètres caractérisant la cellule solaire, extraits de la caractéristique  $J(V)$  sous éclairage, sont les suivants :

#### II.4.5. Paramètres issus d'une courbe $J(V)$

Les différents paramètres impliqués dans la conversion de l'énergie solaire en électricité peuvent être déduits des caractéristiques d'une courbe courant (tension)  $J(V)$ .

L'allure caractéristique des courbes  $J(V)$  d'une cellule dans le noir et sous éclairage est représentée dans la figure (II.7.a).

La courbe noire représente le comportement  $J(V)$  de la cellule dans le noir.

L'augmentation exponentielle de la densité de courant en fonction de la tension représente le comportement typique d'une diode. La courbe rouge représente la cellule sous illumination.

Cette dernière est décalée vers le bas et permet de déduire divers paramètres tels que :

- Le courant de court-circuit  $J_{cc}$  ou  $J_{sc}$  (Short Circuit), relevé à l'intersection de la courbe sous éclairage avec l'axe des ordonnées. Il représente le courant maximal que peut débiter la cellule solaire sous une puissance donnée d'illumination. Le

courant de court-circuit donne une information l'efficacité de la séparation des charges et de leur mobilité.

- La tension de court ouvert  $V_{co}$ , relevée à l'intersection de la courbe sous éclairement avec l'axe des abscisses. C'est la tension maximale atteinte par un éclairement avec l'axe des abscisses. C'est la tension maximale atteinte par une cellule sous éclairement. Ce paramètre varie peu avec l'éclairement, il est mesuré en reliant la cellule solaire à un voltmètre. Elle dépend essentiellement de la différence des travaux de sorties des électrodes.
- La puissance maximale  $P_{max}$  est le produit de la tension maximale ( $V_{max}$ ) et du courant maximal ( $I_{max}$ ). Elle correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par une cellule photovoltaïque.

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} \quad (\text{Eq. ....II.5})$$

- Le facteur de forme (FF) est le rapport de la surface de rectangle gris ( $P_{max}$ ) sur le produit de la  $V_{co}$  et  $I_{cc}$  :

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (\text{Eq. ....II.6})$$

FF donne donc une mesure de la qualité de la courbe I(V) caractéristique de la cellule solaire. Ses valeurs limites sont comprises entre 25% (comportement ohmique de la cellule) et 100% (comportement rectifiant).

- Le rendement quantique externe EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) est le nombre d'électrons générés par photon incident. Ce rendement prend en considération les photons réfléchis et transmis. Cette valeur est donnée par la relation :

$$IPCE = \frac{h \cdot c}{e} \times \frac{I_{cc}}{G \cdot \lambda} \implies IPCE = 1,24 \times \frac{I_{cc}}{G \cdot \lambda} \quad (\text{Eq. ....II.7})$$

Avec  $G$  ( $\text{W.cm}^{-2}$ ) l'éclairement reçu par l'échantillon,  $\lambda$  (nm) la longueur d'onde monochromatique,  $h$  (J.S) comme constante de Planck,  $c$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) la vitesse de lumière,  $e$  (C) la charge électrique et  $I_{cc}$  en  $\text{A.cm}^{-2}$

- Le rendement de conversion  $\eta$  est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport de puissance électrique maximale fournie par une cellule sur la puissance de l'éclairement incident  $\phi_e$  ( $100\text{mW.cm}^{-2}$ ) suivant la relation :

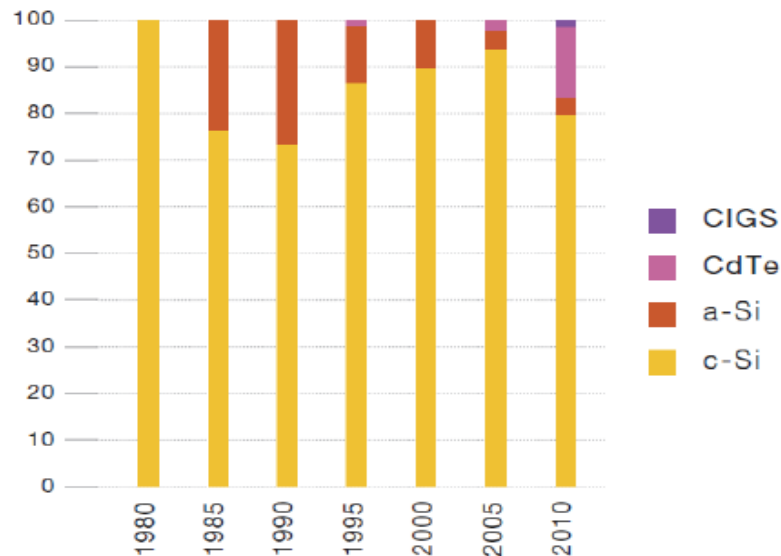
$$\eta = \frac{P_{max}}{\phi_e} \quad (\text{Eq.....II.8})$$

Cette grandeur est très importante pour évaluer les performances d'un dispositif photovoltaïque. Dans une certaine mesure, elle peut être un des éléments majeurs afin de pouvoir comparer les cellules entre elles.

## II.5. Les différentes filières photovoltaïques à base de Silicium

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90% [20] sur l'utilisation de silicium comme matériau de base. Ce semiconducteur présente en effet, différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable ; c'est un matériau stable et il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs III-V; il possède un oxyde naturel ( $\text{SiO}_2$ ) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut être dopé facilement (avec le phosphore ou le bore) [18].

Il existe différents types de modules photovoltaïques. Les modules faits de cellules de silicium cristallin sont les plus répandus, cette technologie représente actuellement 80 % [18] du marché (Figure II.8), les cellules sont constituées de plaquettes de silicium monocristallin ou multicristallin de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ, de forme carrée ou pseudo-carrée, de dimensions allant jusqu'à 156 mm de côté. Ces cellules sont raccordées en série et assemblées en module.



**Figure II.8 :** Evolution de la répartition des différentes filières industrielles du photovoltaïque en parts de marché.

Les cellules au silicium cristallin occupent donc la quasi-totalité du marché photovoltaïque, depuis les débuts de cette filière et probablement pour longtemps encore.

Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication. Cette filière comporte les technologies suivantes : le silicium monocristallin, le silicium polycristallin, le silicium amorphe [17] et le silicium en couche mince.

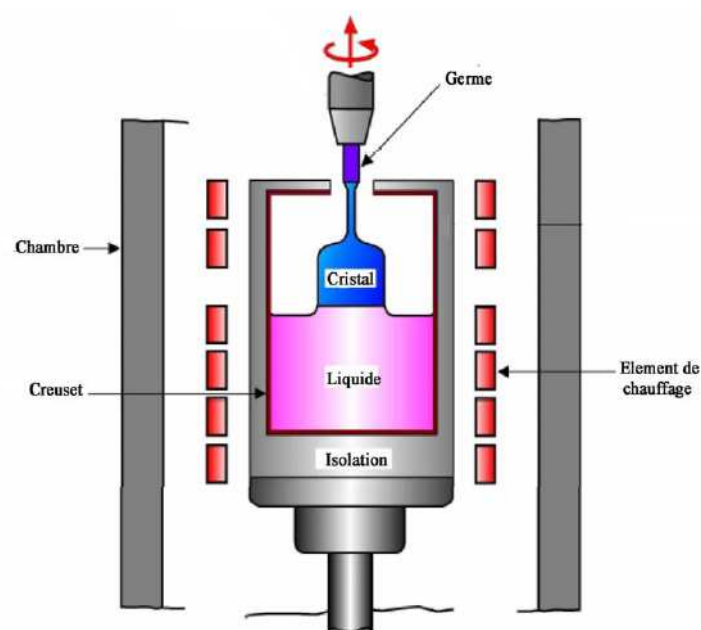
### II.5.1. Silicium monocristallin

Les cellules monocristal présentent un aspect parfaitement homogène de couleur gris sombre. La structure homogène, ne présente pas de joints de grains et correspond à la structure cristalline parfaitement ordonnée susceptible d'assurer un rendement optimum. L'obtention du Silicium se fait par tirage d'un lingot de monocristal (méthode Czochralski), ce qui lui confère des bords arrondis dont la couleur gris sombre offre un aspect visuel tout à fait reconnaissable. La différence réside essentiellement dans l'obtention du silicium brut. Le monocristal présente un rendement énergétique élevé de l'ordre de 20%, proche du maximum théorique qui est de 30% [21].

La structure d'une cellule au silicium cristallin, est commune à toutes les autres cellules, c'est à dire qu'elle est constituée d'une jonction de deux types opposés et qui lui confère une charge d'espace.

### ➤ Procédure de Czochralsky

La plus grande partie du silicium monocristallin consommé par l'industrie électronique est produite par la méthode Czochralsky. On utilise un creuset en quartz nettoyé, lavé à l'eau de-ionisée et séché sous vide. Dans le creuset, on met le silicium ultra pur en morceaux et on lui ajoute du dopant. Le tout est introduit dans un four qui est refroidit par un circuit de circulation d'eau. Le creuset est ensuite chauffé jusqu'à la fusion du silicium. On descend alors le germe de silicium monocristallin jusqu'à le mettre en contact avec le silicium en fusion [22].



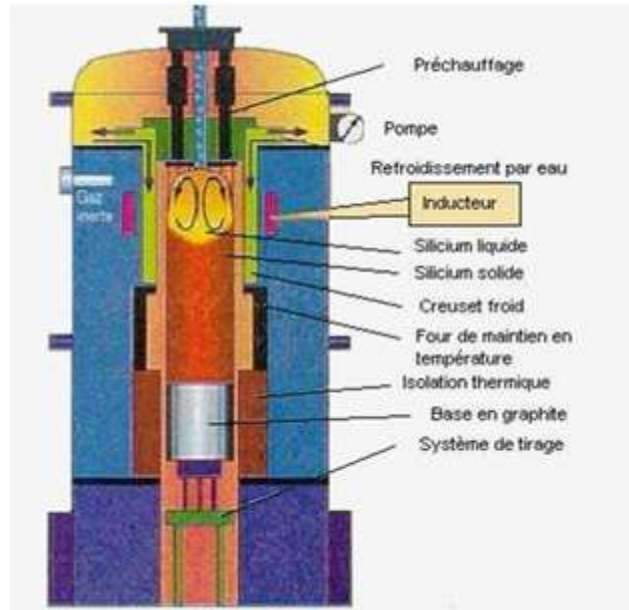
**Figure II.9** : Schéma de principe de la méthode Czochralski. [22]

Le germe tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le creuset dans le sens contraire. Au départ, on imprime un mouvement rapide au germe pour obtenir un cylindre de silicium de la grosseur d'un doigt environ. On ralentit ensuite le mouvement ; plus la vitesse est faible, plus le diamètre du lingot est important.

### II.5.2. Silicium polycristallin

Pour fabriquer une cellule photovoltaïque, il n'est pas nécessaire d'avoir un silicium aussi pur et ordonné que le monocristal. Dans le cas du Silicium polycristallin l'élaboration n'est pas aussi difficile à mettre en œuvre car au lieu d'effectuer un tirage de monocristal, le

silicium est versé dans un moule ou il va refroidir et se solidifier en prenant la forme du moule.



**Figure II.10:** Four à silicium polycristallin [23]

Le silicium polycristallin, obtenu par refonte des chutes de silicium monocristallin issues des opérations d'équarrissages (Figure II.10).

Les chutes sont placées dans un creuset porté à + 1430°C. Après la phase de fusion, le fond du creuset est refroidi. On oriente de bas en haut la solidification, pour lui donner une structure colonnaire multicristalline à gros grains. Le lingot obtenu est ensuite découpé, en briques de 101,5 x 101,5 mm ou 120 x 120 mm actuellement. Ces briques sont ensuite assemblées pour être transformées [23].

La cristallisation s'effectue alors en de nombreux cristaux qui sont visibles même après la fin du façonnage de la cellule. On peut tolérer un certain nombre de défauts et impuretés dans le matériau dans la mesure où leur concentration n'affecte pas le rendement admissible. Dans le cas du silicium polycristallin à gros grains (>quelques mm<sup>2</sup>), appelé aussi polycristallin (mc-Si), si on accepte des défauts et impuretés (concentrations en impuretés métalliques de l'ordre de 10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>), on atteint des rendements de conversion moyens ( $\eta \sim 16\%$ ). La baisse de rendement photovoltaïque liée à ces imperfections se trouve en partie compensée par le meilleur remplissage sur la surface du panneau, puisque les cellules sont

géométriquement à angles droit, contrairement aux cellules «mono». D'un point de vue économique, le record revient au polycristallin, l'écart étant surtout lié à la simplicité de réalisation du lingot de silicium par rapport à la réalisation du monocristal de silicium.

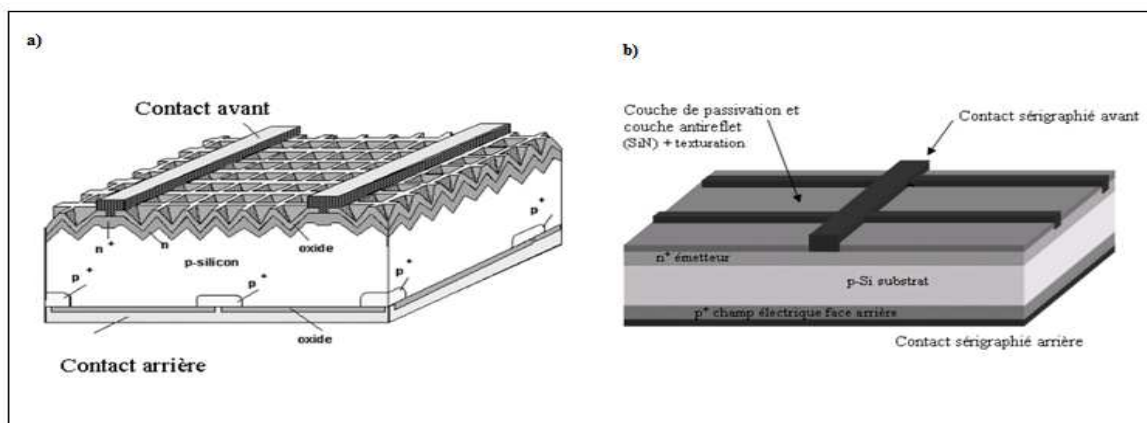


**Figure II.11** : (a) photographies de cellules monocristalline et (b) multicristalline.

### II.5.3. Un exemple d'une cellule photovoltaïque en silicium monocristallin :

#### La cellule à haut rendement (PERL) et cellule photovoltaïque industrielle en silicium cristallin

La structure de la cellule photovoltaïque à haut rendement en silicium monocristallin est présentée sur la figure (II.a). Cette cellule a été élaborée en laboratoire avec des procédés de la microélectronique en utilisant la technologie PERL (Passivated Emitter with Rear Locally diffused).



**Figure II.12** : a) Structure d'une cellule photovoltaïque en Si monocristallin à haut rendement (24,7%), b). Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium cristallin. [18]

Cette cellule est réalisée sur un substrat de Si FZ (Float Zone) de type P. La face avant (face éclairée) de la cellule est texturée en « pyramides inversées ». Ce type de texturation permet une réduction importante du coefficient de réflexion et ainsi de pertes optiques dans la cellule.

Une jonction p-n peu profonde est réalisée sur toute la surface avant la séparation des porteurs de charge. L'émetteur ainsi réalisé est peu dopé afin de limiter les recombinaisons. Le contact ohmique sur l'émetteur est déposé sous forme de grille. La géométrie de cette grille doit assurer une faible résistance série tout en limitant l'ombragement de la cellule. Pour obtenir un contact ohmique, la région sous le contact avant est surdopée  $n^+$  (émetteur sélectif).

Une fine couche d'oxyde thermique (de haute qualité) est formée sur l'émetteur pour réduire la recombinaison sur la face avant de la cellule. Sur l'oxyde, une double couche anti-réfléchissante est déposée pour réduire les pertes par réflexion.

De même que la face avant, la face arrière de la cellule est passivée par l'oxyde thermique avec des trous pour prendre le contact. Pour assurer un bon contact arrière, la région du contact est dopée  $p^+$ . Néanmoins, le contact entre le métal et le silicium n'est pas continu afin de limiter la recombinaison sur le contact et dans la région fortement dopée  $p^+$ .

Par contre, la métallisation de la face arrière est continue : elle couvre les zones de contact et l'oxyde de passivation servant ainsi de réflecteur arrière.

Et pour la Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium cristallin en figure (II.12.b) à une structure moins complexe que la PERL afin de réduire son prix, elle présente un rendement compris entre 15% et 17% pour les cellules conventionnelles en silicium monocristallin et 14% environ pour les cellules en silicium multicristallin.

#### **II.5.4. Cellules photovoltaïques en couches minces**

Le prix des plaques de silicium (c'est-à-dire le prix de la matière première, de la mise en forme des lingots et de la découpe des lingots) constitue la part la plus importante du prix des cellules photovoltaïques. Il est donc clair que la réduction du coût du module nécessite de réduire le coût de l'élaboration du substrat. La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l'épaisseur des plaques de silicium tout en améliorant la passivation des surfaces et le confinement optique. Il est cependant difficile de descendre en dessous de 150 $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur des plaques de grande surface car il y a de risque de casse lors de la réalisation de la cellule.

Une autre possibilité pour réduire le prix de substrat de manière importante est la réalisation des cellules photovoltaïques sur **couche minces de silicium**.

Les couche minces cristallines de silicium peuvent être obtenues typiquement selon deux voies : basse température ( $T < 600^{\circ}\text{C}$ ) et haute température (autour de  $1000^{\circ}\text{C}$ ). A basse température, le dépôt de silicium peut être effectué sur des verres, métaux ou plastique, mais la couche de silicium est en phase amorphe ou polycristalline avec des petits grains. A haute température, du silicium multicristallin à gros grains ou même du silicium monocristallin peuvent être obtenus. Ainsi, du point de vue du rendement, les approches à haute température sont plus prometteuses.

#### **a. Cellules à base de silicium amorphe**

Le silicium amorphe est un matériau obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels que le verre, le quartz ou l'aluminium. La décomposition en phase vapeur de silane  $\text{SiH}_4$  à basse température ( $200$  à  $400^{\circ}\text{C}$ ) permet de déposer du silicium amorphe hydrogéné avec une vitesse avoisinant la dizaine de nanomètres par minute.

Les cellules solaires à base de silicium amorphe, ont une structure moléculaire non cristalline, ils nécessitent moins d'énergie pour leur production que les cellules cristallines, car ils sont composées de couches minces. Leur rendement actuel atteint 9% [14] en industrie et environ 11% en laboratoire. Cependant, le silicium amorphe permet de produire des panneaux de grandes surfaces à faible coût en utilisant peu de matière première. La technologie du silicium amorphe permet de fabriquer des cellules semi transparentes qui laissent passer 10% à 20% du rayonnement solaire incident.

Cependant, la grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multicristalline) limite son rendement de conversion, rendement inférieur à 10 % [28] pour les cellules solaires industrialisées.

#### **b. Cellules photovoltaïques en couches minces avec d'autres matériaux**

D'autres matériaux semiconducteurs sont également utilisés pour fabriquer des cellules solaires :

##### **➤ Cellules CIS (cuivre-indium-séniure)**

Matériau polycristallin à couches minces, qui atteint une efficacité de 10,2% sur un module prototype et 17,7% en laboratoire. Une tendance est aux multicouches associant deux semiconducteurs de sensibilité spectrale complémentaire pour augmenter le rendement. La

difficulté de cette technologie est liée au procédé de fabrication permettant d'obtenir des couches très uniformes et d'éviter l'apparition de défauts lors de la phase de déposition du diséléniure de cuivre.

#### ➤ Cellules CdTe (tellurure de Cadmium)

Cette filière a été une des premières étudiées en 1960, du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est-à-dire une bande interdite directe de l'ordre de 1,5eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire. Ce matériau polycristallin à couche mince (1 à 2 $\mu$ m), réalisé par électro-déposition, brumérification et évaporation, tient la promesse d'une production à faible coût. L'efficacité de ces modules a été mesurée entre 6% et 8,5% (16,5% en laboratoire). Les hétérojonctions CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>/verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe date de 1972. Malgré les remarquables rendements obtenus et excédant les 16% [24], des problèmes freinent encore cette filière à savoir :

- La difficulté de réaliser des contacts électriques stables,
- La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau (problème de moisissure),
- L'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du Cadmium qui est toxique et polluant.

#### ➤ Cellules CIGS

La filière CIGS (cuivre indium gallium sélénium), utilisée sous forme d'une couche mince polycristalline. A la différence des cellules issues du silicium utilisant le principe de la jonction pn, la structure du CIGS forme une jonction complexe appelée hétérojonction. Les meilleurs rendements obtenus étaient de 19,9% en laboratoire [25]. Au vu du potentiel d'évolution de cette technologie, de grandes entreprises se sont lancées dans la fabrication de ce type de cellules, les procédés de dépôt en couches minces étant particulièrement bien adaptés à la production en grandes séries. Le rendement de ces cellules industrielles atteint 14%. Cependant il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux. Divers pistes existent pour essayer de remplacer les matériaux chers comme l'InGa par l'Al. De plus il est nécessaire de trouver des solutions pour moins gaspiller la matière première active pendant la fabrication.

### ➤ Cellules GaAs (arséniure de Gallium)

Ce composé III-V l'arséniure de gallium sont des cellules très onéreux ont un très haut rendement qui atteint 30% pour un spectre AM0, ces cellules sont généralement réservées pour des applications spatiales.

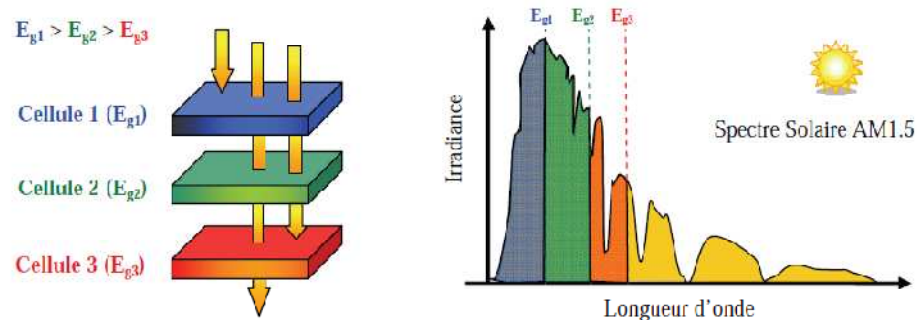
L'idée pour réduire leurs coûts est d'utiliser du concentrateur photovoltaïque (CPV) en focalisant les rayons lumineux sur une cellule solaire.

Toutes les technologies évoquées précédemment sont de nature inorganique, mais il existe également des cellules organiques. Les cellules à colorant et celles en matériaux polymères, elles ont des coûts de fabrication très faibles et des rendements de 2-4 %.

## II.6. Les cellules multijonctions en couche mince

Aujourd'hui, la plupart des cellules photovoltaïques inorganiques sont constituées d'une simple jonction PN. Dans cette jonction, seuls les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite du matériau (notée  $E_g$  en eV) sont capables de créer des paires électron-trou. En d'autres termes, la réponse photovoltaïque d'une cellule simple jonction est limitée. Seule la proportion du spectre solaire dont l'énergie des photons est supérieure au gap d'absorption du matériau est utile, l'énergie des photons plus faible n'est donc pas utilisable.

D'autre part, même si l'énergie des photons est suffisante, la probabilité de rencontrer un électron est faible. Ainsi, la plupart des photons traversent le matériau sans avoir transféré leur énergie. Une première réponse pour limiter les pertes est connue de longue date du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants, (Figure II-13). Ainsi il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants.

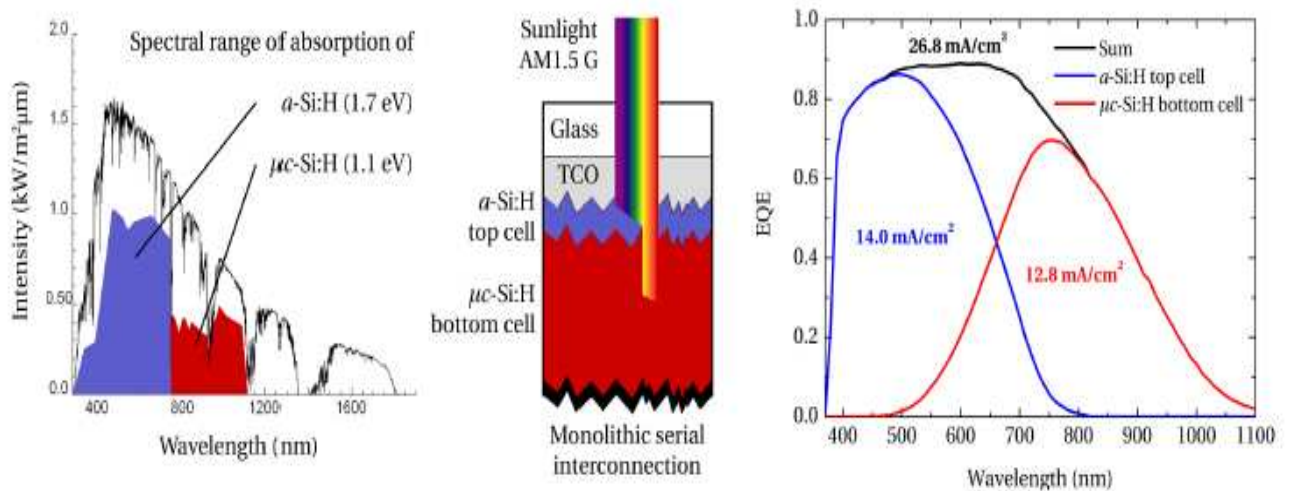


**Figure.II.13.** Principe de la cellule à hétérojonction.

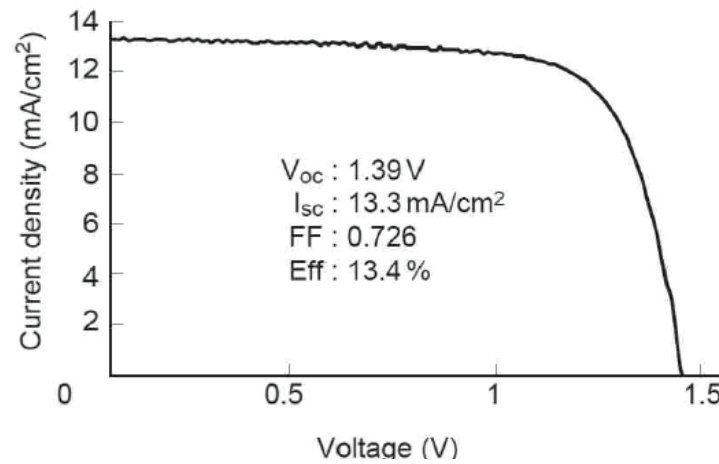
### II.6.1. Exemple d'une cellule photovoltaïque multijonction

#### a. cellules tandem à base (a-Si/ $\mu$ c-Si)

Les cellules **tandem à base de silicium à la fois amorphe et polycristallin (a-Si/ $\mu$ c-Si)** ont des meilleurs rendements stabilisés en laboratoire qui sont de l'ordre de 14% [26]. Il s'agit comme pour les multi-jonctions d'empiler deux cellules photovoltaïques qui absorbent des photons de longueurs d'onde différentes. Par ce mécanisme, l'ensemble tandem composé de l'association de deux cellules, permet d'absorber un plus large spectre lumineux et ainsi produire plus d'énergie qu'une cellule simple jonction. La première couche en silicium amorphe absorbe une partie du spectre alors que l'autre partie, qui la traverse, est absorbée par la seconde couche en silicium microcristallin Figure(II.14). Le procédé de fabrication est le même que pour les couches minces, les différentes couches qui composent la cellule sont déposées par plasma (PECVD) sur un substrat de verre.



**Figure II.14 :** Cellules tandem à base de silicium à la fois amorphe et polycristallin (a-Si/ $\mu$ c-Si) [26]

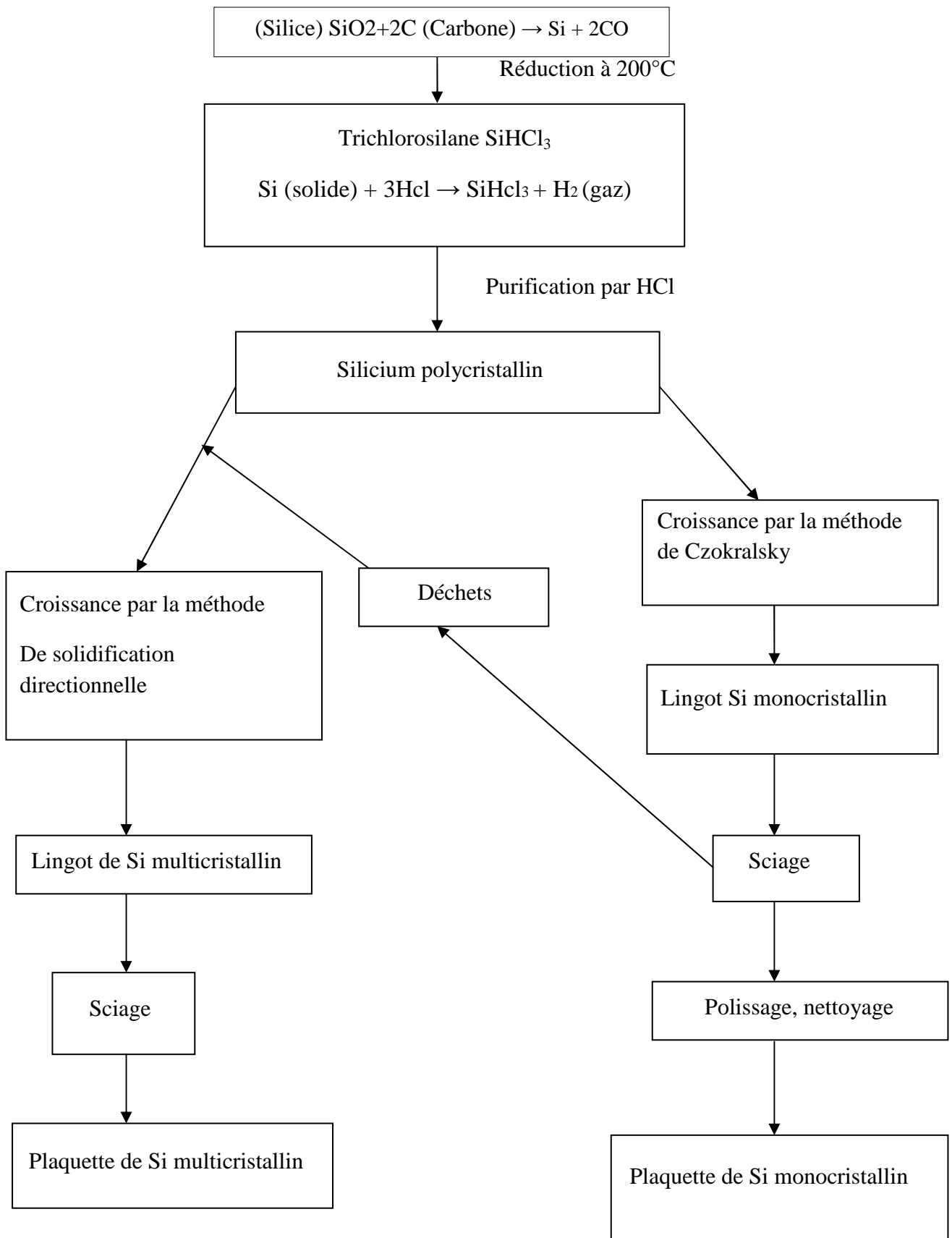


**Figure II-15.** Caractéristique courant-tension d'une cellule Tandem a-Si/ $\mu$ c-Si. [27]

On peut observer en Figure (II-15) les caractéristiques électriques réelles d'une cellule tandem a-Si/ $\mu$ c-Si. Contrairement aux autres cellules simple jonction, la tension de circuit ouvert de cette cellule s'élève à 1.39V. Cette hausse de tension s'explique par l'architecture tandem équivalente à la mise en série de deux cellules. Par conséquent, les tensions  $V_{oc}$  de la cellule a-Si et de la cellule  $\mu$ c-Si s'additionnent. Cette configuration lie cependant électriquement les deux cellules. Ainsi, le courant produit par cette association dépend de la cellule produisant le plus faible courant. Généralement, on optimise conjointement les deux cellules afin d'optimiser la puissance fournie par l'ensemble tandem.

## II.7. Les techniques d'élaborations de silicium de qualité électronique

Le silicium est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, il représente 25% de la croûte terrestre, qui présente un gap indirect 1,12 eV. Le prix élevé du silicium « qualité électronique » vient de la pureté exigée par l'industrie des semiconducteurs. Cette pureté est atteinte après plusieurs étapes industrielles que nous allons les résumés dans le diagramme ci-dessous :



**Figure II.16.** Diagramme représentant les étapes de fabrication des Si monocristallin et multicristallin.

## II.8. Conclusion

L'utilisation du silicium pour la fabrication de modules photovoltaïques se justifie par l'excellente connaissance physique de ce matériau, son abondance sur la croûte terrestre, sa non toxicité et sa stabilité dans le temps, la maîtrise de sa technologie, la présence des plateaux techniques légués par l'industrie micro-électroniques et aussi par des qualités photovoltaïques assurant au final un bon rendement de conversion, mais Le coût élevé de la production industrielle photovoltaïque reste une question majeure.

Afin de réduire le coût de production il est essentiel de trouver un équilibre entre une technologie efficace et un prix raisonnable, tout en contrôlant l'impact environnemental du procédé de fabrication. Parmi les différentes cellules solaires destinées à améliorer l'efficacité et le prix ; les cellules solaire à base de chalcogénures de métaux de transitions (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>).

Nous allons voir dans le chapitre qui suit l'utilisation de ces matériaux dans le domaine photovoltaïques.

# Chapitre III

### III.1. Introduction

Les dichalcogénures lamellaires constituent environ deux tiers des dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> répertoriés dans la littérature. Dans les années 1970 et 1980, ils ont donné lieu à de nombreuses études menées au laboratoire sous la direction du Pr. Jean Rouxel. Ces composés possèdent une forte anisotropie de liaisons : des liaisons fortes au sein des couches et des interactions plus faibles, les interactions de van der Waals, assurant le lien entre ces couches. L'une des conséquences directes d'une telle organisation structurale est la possibilité de réaliser des clivages, d'obtenir des propriétés de lubrification ou d'observer des propriétés physiques anisotropes. L'un des points les plus intéressants dans la famille des chalcogénures lamellaires réside dans la possibilité d'intercaler entre les couches divers types d'ions, voire de molécules plus ou moins complexes.

Les disulfures de molybdène et de tungstène ainsi que leurs diséléniures font partie de cette grande famille des chalcogénures lamellaires qui adoptent des structures cristallographiques bidimensionnelles (2D).

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés lamellaires WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> ainsi que leurs voisins chimiques le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> dont les propriétés cristallines et électroniques sont semblables.

On passe en revue les propriétés électriques et optiques des composés lamellaires en vue de leur utilisation dans la photovoltaïque sous forme de couches minces.

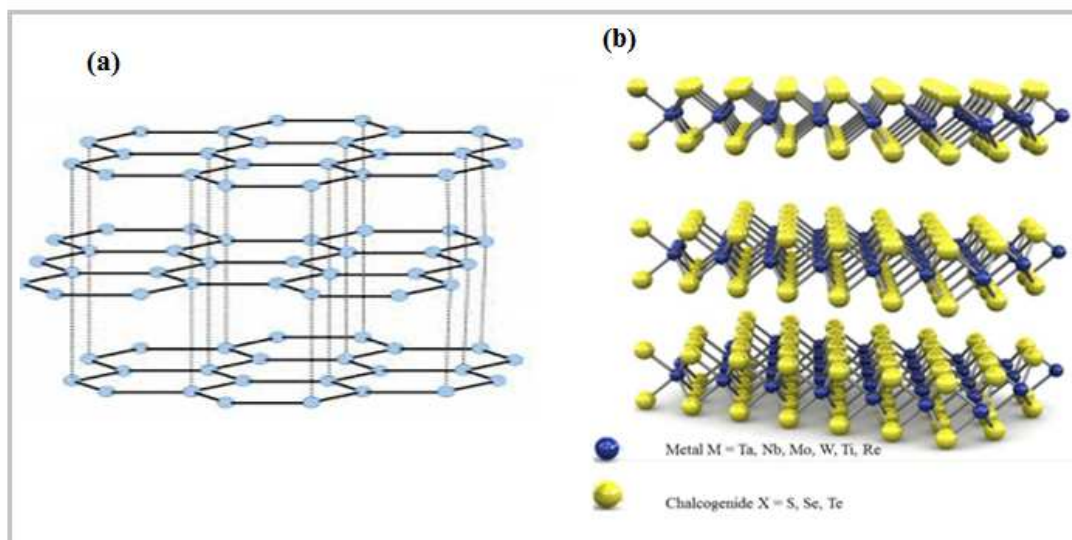
Ce chapitre inclut également les techniques d'élaboration de ces matériaux sous forme de couches minces ainsi que les techniques de leurs caractérisations.

### III.2. Les solides lamillaires

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

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

- feuillets atomiques
- feuillets moléculaires
- feuillets multiples



**Figure III.1** : les solides lamellaires :a) : feuillets atomiques (Graphène)  
b) : feuillets moléculaires (MX<sub>2</sub>)

### III.2.1. Les chalcogénures de métaux de transitions MX<sub>2</sub> (M = Ta, Nb, Ti, Re, W, Mo; X = S, Se, Te):

Ce sont des composés chimiques formés de deux éléments chimiques simples M est un métal de transition et X c'est un chalcogénure.

Dans notre travail on a choisi le molybdène et le tungstène comme métaux de transition sachant que ; le **molybdène** est un élément chimique, de symbole **Mo** et de numéro atomique 42, avec deux configurations électroniques dont l'une est instable :  $4d^5 5s^1$  et l'autre stable :  $4d^4 5s^1 5p_x^1$  ce qui donne naissance a un état d'hybridation sp, et le deuxième métal c'est le **tungstène** qui est un élément chimique du tableau périodique de symbole **W** et de numéro atomique 74, c'est un métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd, leur configuration électronique est  $4f^{14} 5d^4 6s^2$ .

On a choisi aussi le **sélénium** et le **soufre** comme **chalcogénures** sachant que le premier est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole **Se** et de numéro atomique 34, sa configuration électronique  $4s^2 4p^4$ .

Le sélénium ne réagit pas avec l'eau. Il brûle dans l'air. Il réagit avec les bases et l'acide nitrique. Il est souvent toxique par inhalation et ingestion, il se trouve souvent sous deux formes l'une est de la couleur rouge et l'autre grise ; tendit que le deuxième chalcogénure est un élément chimique de couleur jaune, de symbole **S** et de numéro atomique 16, sa configuration électronique  $3s^2 3p^4$ .

### III.3. Les dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> sous forme massif

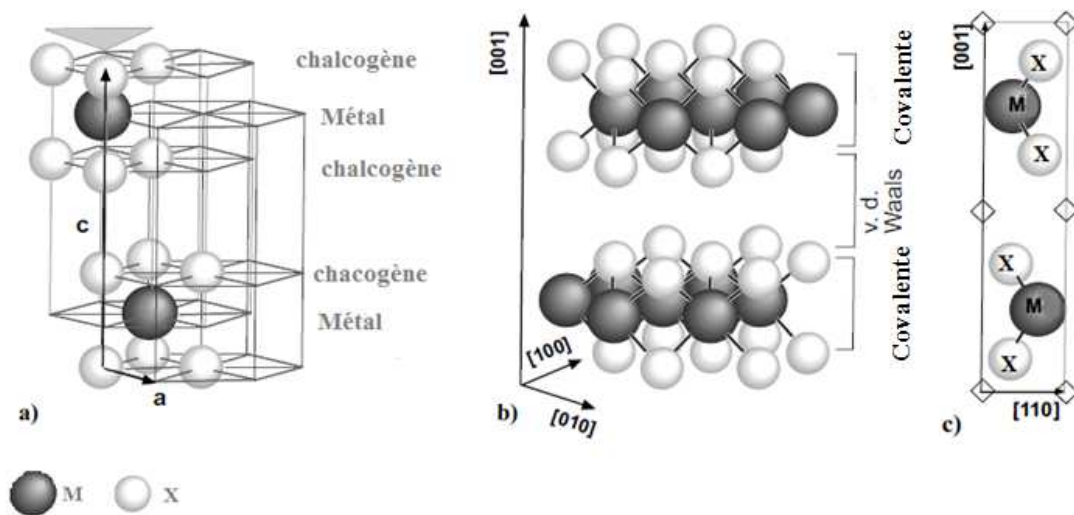
Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) MoS<sub>2</sub> et le WS<sub>2</sub> se trouvent dans la nature sous forme de minéraux [41] [30] appelés molybdénite et tungsténite (wolframite). Tandis que les séléniures de ces deux métaux de transition le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> ne se trouvent pas naturellement à la surface de la terre.



**Figure III.2** : Des Photographies du MoS<sub>2</sub> (Molybdenite) Massif [31],[32]

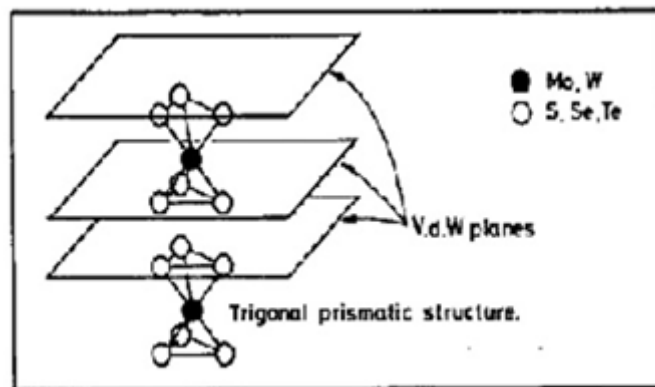
### III.4. Les propriétés structurales du MX<sub>2</sub> (M = W, Mo; X = S, Se)

Les dichalcogénures de métaux de transition (en anglais Layered Transition Métal Dichalcogénides, TMDC) qui sont l'objet de notre étude, ont une formule générale MX<sub>2</sub> (où M = W, Mo; X = S, Se) ils contiennent un élément de transition métallique M du groupe VI B (Mo,W) à l'état d'oxydation +4 et deux éléments de la colonne des chalcogènes (S,Se) à l'état d'oxydation -2. Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis selon l'axe C, comportant trois couches atomiques selon la séquence X-M-X X-M-X, les couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de chalcogène (S,Se) en arrangement hexagonal compact et en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal. Tandis que la couche centrale est composée d'atome métallique (Mo,W) Figure III.3.



**Figure III.3 :** La structure cristallin de MX<sub>2</sub> [33]

Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de nature covalente et les liaisons entre feuillets (X-X) sont beaucoup plus faibles de type van der Waals (VdW) faibles. Ces forces sont assez faibles pour permettre aux couches voisines de glisser les un par rapport aux autres (Figure III.4).



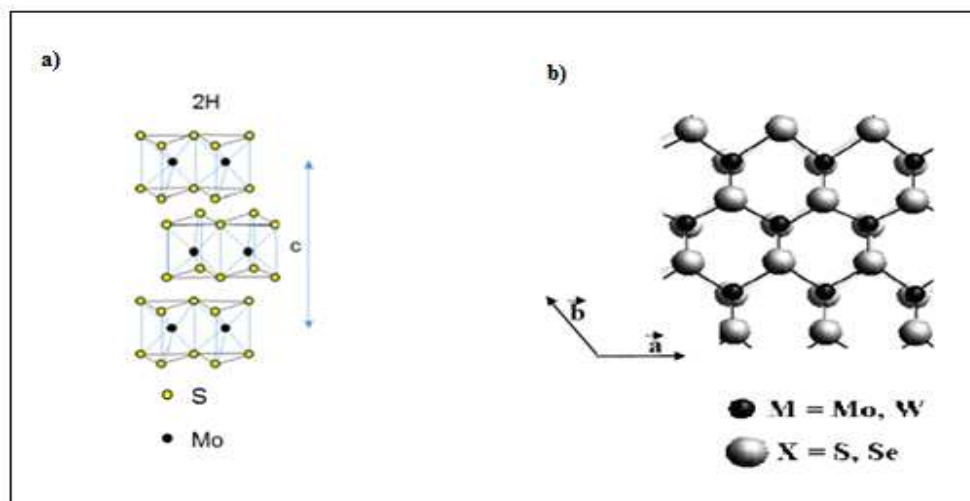
**Figure III.4:** La structure trigonale prismatique de MX<sub>2</sub> et les plans van der Waals. [34]

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

- **Le polytype 2H**

Dans le polytype 2H, le feuillet supérieur est tourné de 60° par rapport au feuillet précédent, les anions et cations du feuillet supérieur se plaçant respectivement au-dessus des cations et anions du feuillet précédent (Figure III.5). Il y a dans ce cas périodicité de la structure selon

l'axe  $c$  tous les deux feuillets. Le 2H-MX<sub>2</sub> (exemple MoS<sub>2</sub>) a une symétrie hexagonale avec deux feuillets selon l'axe  $c$  et le groupe d'espace est  $D^4_6h$  ( $P6_3/mmc$ ).

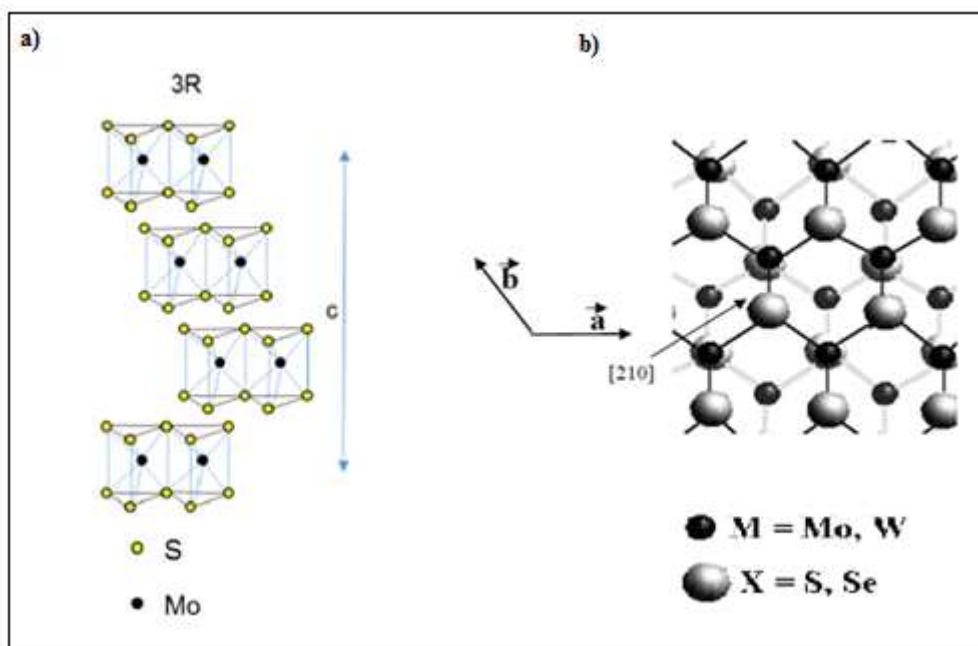


**Figure III.5:** a) La structure 2H-MoS<sub>2</sub> selon l'axe  $c$  [35].

b) Projection selon [001] de deux feuillets du polytype 2H. [30]

- **Le polytype 3R**

Dans le polytype 3R, de symétrie rhomboédrale  $C^5_3v$  ( $R3m$ ), chaque feuillet garde la même orientation que le précédent mais est translaté dans la direction  $[2,1,0]$  de  $1/3$  de la constante de réseau. Les anions se placent dans ce cas au-dessus des interstices du feuillet précédent et les cations au-dessus des chalcogènes. Il faut trois feuillets pour obtenir la périodicité selon l'axe  $c$  (Figure III.6).



**Figure III.6:** a) La structure 3R pour le MoS<sub>2</sub> selon l'axe *c*. [35]

b) Projection selon [001] de deux feuillets du polytype 3R. [30]

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

Les paramètres de maille des composés pour chaque structure sont listés dans le tableau.III.1 ci-dessous:

**Tableau III.1 :** Paramètres de maille des quatre composés étudiés pour chaque polytype connu, d'après [36]

Composé	polytype	Paramètre a (Å°)	Paramètre c (Å°)	Distance interfeuille, plans de vdw (Å°)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
MoS <sub>2</sub>	2H	3.160	12.294	6.147	4.96
	3R	3.163	18.37	6.123	5.02
MoSe <sub>2</sub>	2H	3.288	12.903	6.451	6.9
	3R	3.296	19.392	6.464	
WS <sub>2</sub>	2H	3.155	12.35	6.175	7.5
	3R	3.162	18.35	6.117	
WSe <sub>2</sub>	2H	3.286	12.976	6.488	9.2

### III. 5. Les Propriétés optiques du MX<sub>2</sub> (M = W, Mo; X = S, Se)

#### III.5.1. La structure de bande

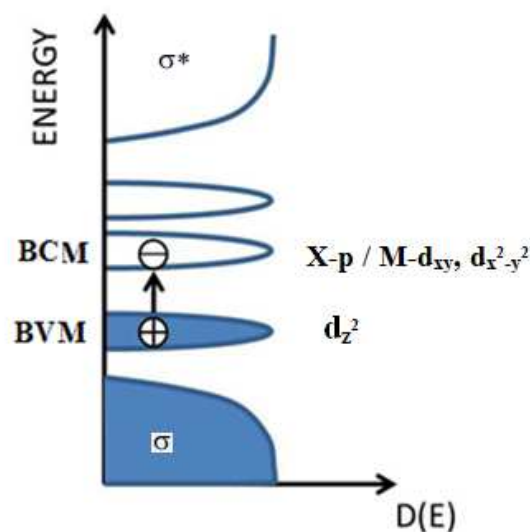
Les dichalcogénures de métaux de transition sont des semiconducteurs diamagnétiques, la structure électronique de ces composés indique que le haut de la bande valence (VBM) correspond aux états  $d_{z^2}$  du métal Mo ou W (partiellement hybridés aux états  $p$  ( $p_x, p_y$ ) du chalcogène S ou Se) et le minimum de la bande de conduction (CBM) étant liée aux états  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  de celui-ci. (Figure III.7).

De nombreuses mesures d'optique ont été réalisées sur ces matériaux et il apparaît que deux gaps électroniques existent : le premier est indirect, le second est direct.

Les propriétés de la structure de bande électronique de semi-conducteurs TMDCs dépendent du nombre de couches le long de l'axe C dans le cristal, sachant que pour un matériau TMDC multicouche on trouve une bande de gap interdite indirecte au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin et pour une épaisseur réduite à une seule couche (monocouche) on aura une transition de gap d'indirect vers direct au point K de la zone de Brillouin voir figure(III.8), cette transition de gap est due à l'effet de confinement quantique.

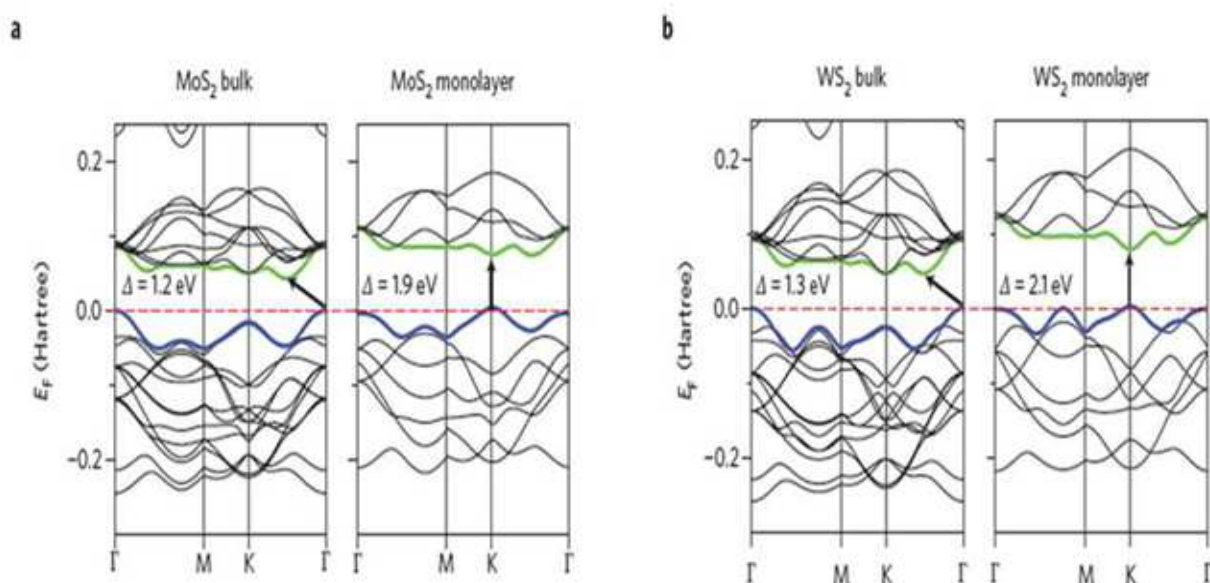
Le gap change avec le changement de l'épaisseur de film de cristal selon l'équation:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (\text{Eq.....III.1}) [35] \quad ; \text{ où } a \text{ est l'épaisseur de film.}$$



**Figure III.7 :** La structure de bande électronique des dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> (M = W, Mo; X = S). [37][38]

Les transitions excitoniques directes au point K reste relativement inchangée avec le changement de nombre de couche, ce qui est dû à l'effet du **confinement quantique** aussi qu'au changement résultant de l'hybridation entre les orbitales Pz sur les atomes S et les orbitales d sur les atomes Mo. Cependant, les états près du point  $\Gamma$  sont dus à des combinaisons des orbitales Pz antiliante des atomes S et les orbitales d des atomes Mo et la transition au point  $\Gamma$  est translatée de façon significative d'indirecte au directe.



**Figure III.8:** La structure de band des TMDCs. Les structures des bands sont calculées par DFT (density functional theory) pour multicouche et monocouche de MoS<sub>2</sub> (a) et WS<sub>2</sub> (b) [39] [40].

**Tableau III.2** Bandes interdites indirectes ( $E_g^{ind}$ ) et directes ( $E_g^{dir}$ ) pour les quatre composés lamellaires étudiés dans notre travail à température ambiante. [41]

Matériau	Bande interdite Indirecte $E_g^{ind}$ [eV]	Bande interdite directe $E_g^{dir}$ [eV]
WS <sub>2</sub>	1.3	2.04
MoS <sub>2</sub>	1.25	1.90
WSe <sub>2</sub>	1.2	1.70
MoSe <sub>2</sub>	1.2	1.58

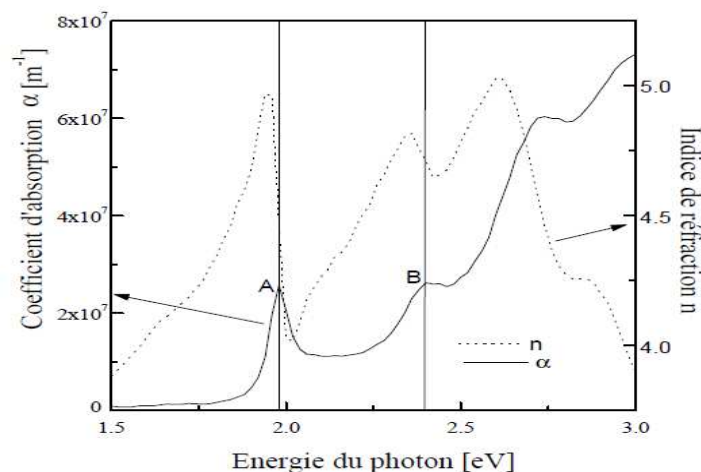
### III.5.2. Le spectre d'absorption, l'indice de réfraction et la transmittance

Tout comme le graphène, les propriétés physiques des dichalcogénures à base de métaux de transitions (TMDC) changent de manière spectaculaire lorsque l'épaisseur du matériau est réduite à une mono-couche (ML). Ainsi les semiconducteurs bidimensionnels de la famille MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> possèdent un gap direct dans le spectre visible et présentent une forte absorption optique (>10% / ML) [42]. Ils présentent un fort potentiel pour les dispositifs électroniques (transistors) et l'optoélectronique (photodétecteurs, LED ou cellules solaires).

Ces matériaux sont caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte de 1.1-1.3 eV et des transitions directes dès 1.6-2.0 eV.

Aux transitions directes sont associées des excitons de Wannier (délocalisés) avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 à 100 meV [30]. Ces hautes énergies de liaison des excitons impliquent que, même à température ambiante, les structures excitoniques sont visibles dans les spectres des constantes optiques. La figure (III.9) montre l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un monocristal de WS<sub>2</sub> déterminés par ellipsométrie. Les pics A et B sont associés à l'absorption excitonique. Au-dessus de 1.92 eV, la valeur de  $\alpha$  est supérieure à  $10^7 \text{ m}^{-1}$ , ce qui signifie qu'au moins le 90% de l'intensité lumineuse est absorbée sur 0.23  $\mu\text{m}$ . Entre 1.5 et 3 eV, l'indice de réfraction  $n$  varie entre 3.5 et 5.

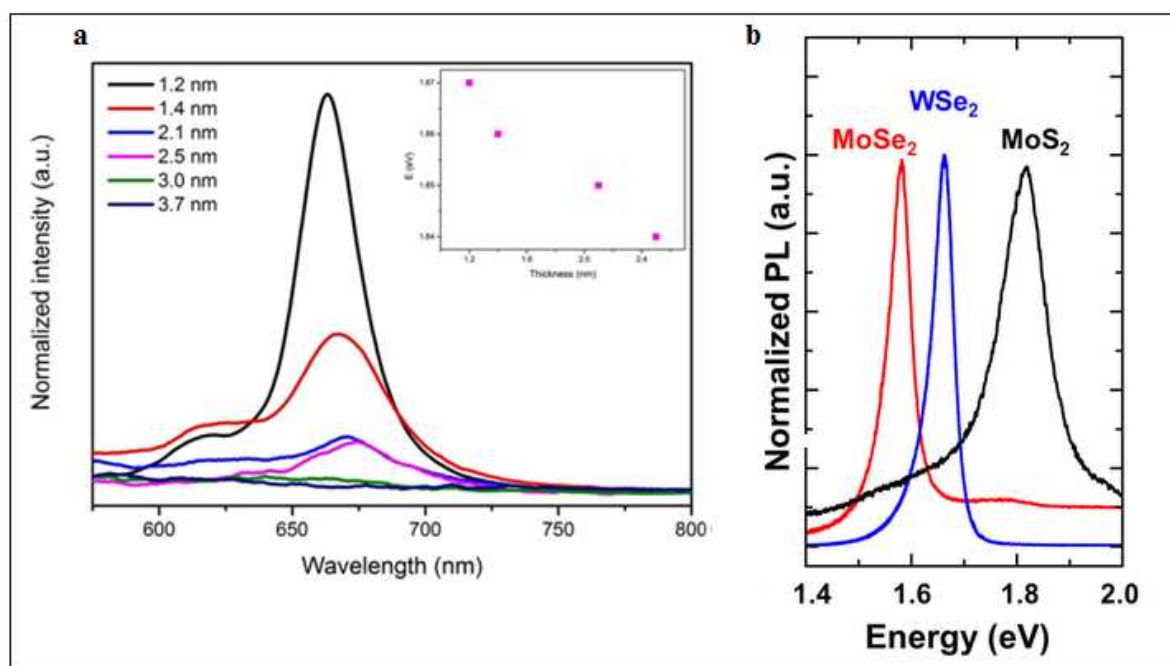
L'anisotropie cristalline des composés lamellaires entraîne une anisotropie des propriétés optiques.



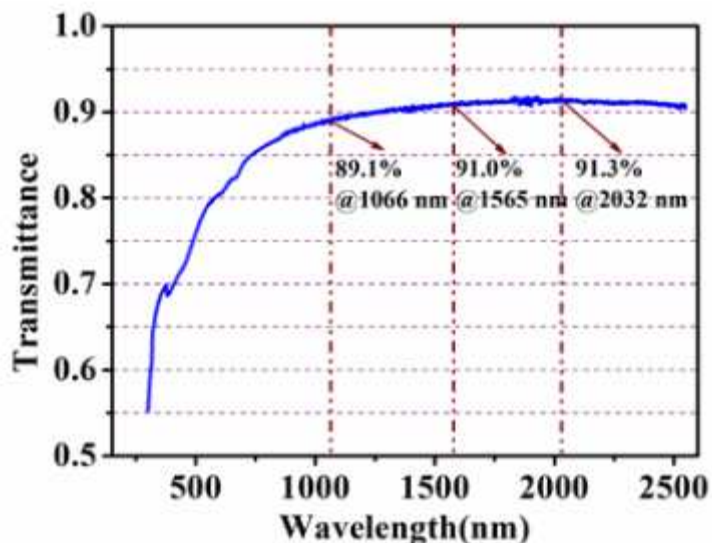
**Figure.III.9.** Coefficient d'absorption optique  $\alpha$  et l'indice de réfraction  $n$  du WS<sub>2</sub> à température ambiante.  $n$  et  $\alpha$  ont été déterminés par ellipsométrie sur un monocristal de WS<sub>2</sub> [30]

Pour les semi-conducteurs avec une bande interdite directe des photons avec une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite peuvent être facilement absorbés ou émis. Par contre pour ceux qui ont une bande de gap indirect, un phonon supplémentaire doit être absorbé ou émise par souci de conservation de cristal, l'absorption de photons ou d'un processus d'émission est beaucoup moins efficace.

La Figure ci- dessous présente des spectres photoluminescences de MX<sub>2</sub> :



**Figure III.10 :** (a) :Le spectre de photoluminescence pour les différentes épaisseurs de film MoS<sub>2</sub> sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> excité avec un Laser d'une onde de 532nm. [39] et (b) : Le spectre de photoluminescence des monocouches de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> à température ambiante [43].



**Figure III.11:** Le spectre de transmittance optique d'une couche mince (few-layer) de MoS<sub>2</sub> déposé sur un substrat de verre par la méthode spin-coating et mesuré avec un spectroscope optique d'une longueur d'onde de 300 à 2550 nm. [44]

On observe sur cette figure que la transmittance optique augmente d'une façon abrupte au début de la région visible (Vis) à 400 nm, elle est plus remarquable autour de 550-750 nm, et elle continue à augmenter dans la région proche-infrarouge (NIR) jusqu'au milieu infrarouge à 2750 nm où elle atteint la valeur la plus élevée. On observe aussi des intéressants coefficients d'absorptions 89.1%, 91% et 91.3 % qui correspondent respectivement aux longueurs d'ondes 1066, 1565 et 2032 nm.

### III. 6. Propriétés électriques des TMDCs

Contrairement aux semiconducteurs utilisés couramment en microélectronique comme le Si, le GaAs ou le Ge, il est difficile d'obtenir des données précises sur les paramètres-clés des semiconducteurs lamellaires par exemple sur la mobilité intrinsèque, les possibilités de dopage, les masses effectives,.... Ceci est lié en partie à la difficulté de préparation des monocristaux.

Même en utilisant des matériaux de base de même pureté nominale (à une pureté de 99,9999%) mais de sources différentes, il se peut que le type de dopage, la mobilité et la conductivité des monocristaux obtenus soient complètement différents [37], c'est pour cette raison que la maîtrise des techniques d'élaboration de ces matériaux est nécessaire.

### III.6.1. La conductivité et la mobilité

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité.

#### III.6.1.1. Le dopage des TMDCs

Le dopage dans les dichalcogénures de métaux de transition est en général une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) entre les couches des MX<sub>2</sub> [45] de nature semiconductrice.

Dans le cas particulier du MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>, 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 [30] de l'ordre de 10<sup>21</sup> à 10<sup>24</sup> m<sup>-3</sup>.

**Tableau III.3** : les propriétés de transport électrique d'une structure hexagonale de MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> de type n et p. [33]

Materiau	$\sigma_{\perp}$ (S cm <sup>-1</sup> )	$n_{e,p}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu_{e,p}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	E <sub>a</sub> (eV)	S ( $\mu$ V K <sup>-1</sup> )
n-WS <sub>2</sub>	25	1,2-2,4.10 <sup>15</sup>	103-150	0,25	
p-WS <sub>2</sub>	0,03-6,67	0,2-5,9.10 <sup>15</sup>	70-290	0,10	
n-MoS <sub>2</sub>	0,6-7,9	$\approx 2.10^{17}$	2-200	0,07-0,16	
p-MoS <sub>2</sub>	0,01-4,2	1,8-3,0.10 <sup>17</sup>	86	0,015	360-580

A savoir  $\sigma_{\perp}$  est la conductivité électrique perpendiculaire à l'axe c,  $n_{e,p}$  c'est la densité électronique des électrons et des trous,  $\mu_{e,p}$  est la mobilité des électrons et des trous, E<sub>a</sub> est l'énergie d'activation et S c'est le coefficient de seebek.

#### III.6.1.2. L'effet de dopage sur les porteurs de charges

La structure friable de ces matériaux due à la nature des liaisons chimiques entre les feuillets [X-M-X] induit un fort couplage électron-phonon. Une charge introduite lors du

dopage provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite; on parle alors de défauts chargés localisés.

En effet, ces quasiparticules (défauts + charge) provoquent un désordre dans le cristal. Ce désordre a pour effet la localisation des états électroniques particulièrement drastique à basse dimension. Les causes du désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de défauts homogènes lorsqu'on se place à l'échelle moléculaire et de désordre hétérogène pour les échelles microscopiques et macroscopiques [45]. L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés, est déterminante quant aux propriétés de la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence de l'ordre au sein des MX<sub>2</sub>.

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Les rapports mesurés d'anisotropie parfois très élevés sont à mettre sur le compte de défauts d'empilement et sur leur pouvoir de diffusion des porteurs. Les anisotropies élevées mesurées sur certains monocristaux sont par conséquent de nature extrinsèque. Par exemple, à la création de défauts lors de la manipulation des échantillons.

### III.6.1.3. Les effets de défauts sur les propriétés physiques

Dans les matériaux que nous étudions dans notre travail ils existent inévitablement des défauts dont l'origine est assez variée. Les irradiations provoquent de nombreux déplacements d'atomes dans le cristal. A chaque site vacant correspond un atome interstitiel situé dans une lacune de Van der Waals : ce sont des défauts de Frenkel. Le désordre ainsi introduit, provoque une modification importante des propriétés physiques de ces matériaux. Les conditions locales d'écrantage autour d'un défaut modifient la répartition électronique et affectent l'onde de densité de charge. Au-delà d'une densité critique de défauts, les transitions de phase disparaissent et il ne subsiste plus qu'une phase incommensurable, correspondant à une structure désordonnée.

Un autre type de défauts est obtenu par dopage ou substitution. Nous rappelons les principaux résultats :

- La création de défauts dans les sous-réseaux des anions, par exemple en remplaçant une partie des atomes du sélénium par des atomes de soufre. Ceci ne supprime pas ces transitions de phase.

- Hormis les défauts obtenus par substitution, les techniques utilisées pour la création de défauts comme l'irradiation par les neutrons et l'irradiation par les électrons de très haute énergie. Ces irradiations présentent des avantages intéressants : homogénéités des défauts créés, et des concentrations en défauts contrôlés, mais lorsqu'elles sont très faibles.

Par irradiation avec des particules de haute énergie, des lacunes se créent dans les plans d'atomes du métal de transition et se logent dans les lacunes de Van der Waals entre les feuillets. Dans ce cas 1% [45] d'atomes déplacés suffisent pour détruire les transitions de phase.

Ceci montre l'importance de la nature des défauts créés. L'onde de densité de charge est beaucoup plus affectée, en raison de la grande influence du défaut sur le système électronique.

### III.6.2. La longueur de diffusion et la Duré de vie

Il existe peu de données sur les longueurs de diffusion  $L_D$  et les temps de vie  $\tau$  dans les semiconducteurs MX<sub>2</sub> (M = Mo, W, X = S, Se). Des longueurs de diffusion typique ont comme ordre de grandeur  $L_{D\perp c} = 10\text{-}200 \mu\text{m}$  dans le WS<sub>2</sub> le long des feuillets et de quelques micromètres perpendiculairement aux feuillets.

Des temps de vie de l'ordre de  $10^{-6}$  s [60] ont été mesurés sur des cristaux de WSe<sub>2</sub>. Les phénomènes de piégeage et de relâchement de porteurs induisant des longs temps de réponse ont été observés dans des mesures de photoconductivité sur MoS<sub>2</sub> ou sur des poudres pressées de MoS<sub>2</sub>.

### III.7. Les propriétés mécaniques et chimiques

Les matériaux lamellaire MX<sub>2</sub> (M = Mo, W, X = S, Se) sont utilisés depuis longtemps comme lubrifiants solide, ils présentent des bonnes propriétés pour réduire les frottements grâce au clivage facile entre les feuillets. Néanmoins l'environnement dans lequel sont utilisées les couches de ces derniers matériaux influe sur leur performance. Ainsi, dans le cas d'un contact entre deux surfaces métalliques lubrifiées par un revêtement de MoS<sub>2</sub>, le coefficient de frottement augmente avec l'humidité jusqu'à 65% RH, puis diminue ensuite [46]. Une augmentation de la pression de contact ou de la vitesse entraîne une diminution du coefficient de frottement. En effet, à pression ou vitesse élevée, il y aurait échauffement dans le contact

entraînant une évaporation d'eau présente entre les films de MoS<sub>2</sub>. La durabilité du film est donc largement contrôlée par le taux d'humidité.

L'augmentation du coefficient de frottement avec l'humidité est généralement attribuée à la formation d'hydroxydes ou d'oxydes de molybdène (MoO<sub>3</sub>) ou de tungstène (WO<sub>3</sub>).

On peut également envisager que les molécules d'eau réagissent avec les liaisons pendantes des bords des cristallites, gênant ainsi le mouvement relatif entre les feuillets ou leur rotation dans le contact.

Concernant les propriétés chimiques ces matériaux sont stable chimiquement et à une résistance active à la photocorrosion [60].

Autre propriétés sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau III. 4 :** Bande de gap direct, la masse effective des électrons, constante diélectrique pour une monocouche de MX<sub>2</sub> [47]

MX <sub>2</sub>	Bande de gap [ev]	$m_e^* / m_e$	Dielectric Constant
MoS <sub>2</sub>	1.8	0.56	4.8
MoSe <sub>2</sub>	1.51	0.62	6.9
WS <sub>2</sub>	1.93	0.33	4.4
WSe <sub>2</sub>	1.62	0.35	4.5

### III.8. Techniques d'élaboration des MX<sub>2</sub> sous forme de couche mince

Une couche mince d'un matériau est un élément de ce même matériau dont l'épaisseur, qui est l'une des dimensions, a été vigoureusement réduite de façon à être exprimée usuellement en nanomètre.

Les couches minces sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'optique (couches anti-reflets, miroirs...), l'électronique (transistors, capteurs solaire...), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe...), la chimie (couches anti-corrosion...) et la décoration (bijouterie, lunetterie...).

Les couches minces peuvent être élaborés suivant deux procédés ; physique et chimique. La classification des techniques de déposition est présentée sur le tableau ci-dessous :

**Tableau III.5** : Classification des procédés de dépôt de couche mince [48]

<b>Techniques générales pour une couche mince</b>			
<b>Procédé physique (PVD)</b>		<b>Procédé chimique</b>	
<b>En milieu vide poussé</b> Evaporation sous vide	<b>En milieu plasma</b> Pulvérisation cathodique	<b>En milieu de gaz réactif</b> Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	<b>En milieu liquide</b> -Spray pyrolyse -Déposition par bain chimique. - sol-gel

### III.8.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de ( $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

#### III.8.1.1. Dépôt par évaporation sous vide

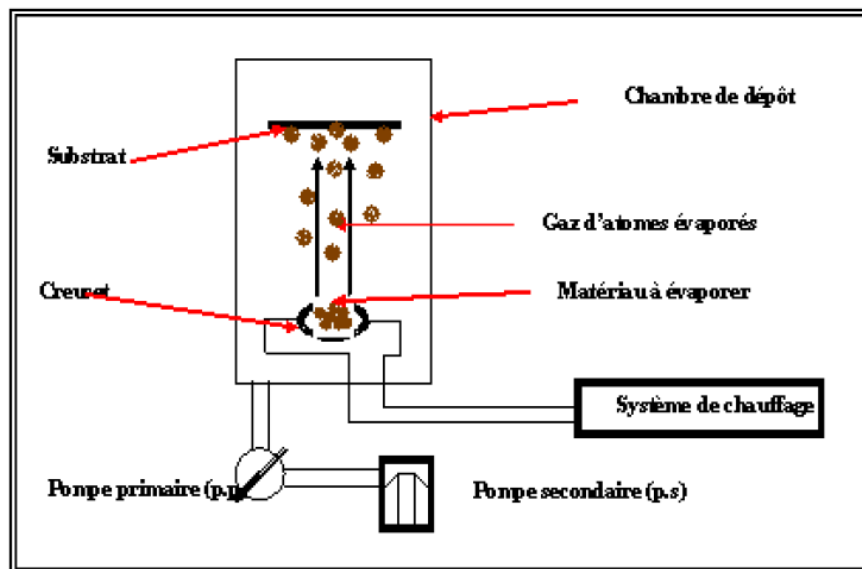
Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle.

Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y'a condensation définitive. Le schéma de principe est présenté sur la figure III.12, le système d'évaporation sous vide est composé de :

- **Une chambre de dépôt** : qui est une simple enceinte en verre ou en acier inox à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression. La chambre doit pouvoir être chauffée à 50°C quand elle est ouverte à l'atmosphère pour éviter la condensation de vapeur d'eau.

- **Un système de pompage :** le vide poussé sera obtenu en deux étapes une étape dite pompage primaire » à palette qui exploitera un principe de pompage mécanique et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa et suivie d'une étape de « pompage secondaire » à diffusion d'huile amenant l'enclume à des très basses pressions ( $10^{-5}$  jusqu'à  $10^{-10}$  Pa) munie d'un piège à azote liquide pour éviter la contamination de la chambre par des vapeurs d'huile.
- **Un système de chauffage :** qui se constitue d'une source de chauffage et d'un creuset pour déposer le matériau à évaporer.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu.



**Figure III.12 :** Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide

On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet Joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température. Une seconde technique consiste à utiliser un canon à électron à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau sans risque de pollution par le support. Une troisième technique plus récente utilise un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé, généralement les radiations laser sont dans l'UV, sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser.

### III.8.1.2. Dépôt par pulvérisation cathodique (en milieu plasma)

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt utilisant un plasma froid luminescent dans un gaz sous pression réduite pour vaporiser un solide. La pulvérisation est basée sur l'érosion du matériau par les ions produits par la décharge luminescente des gaz rares ; les ions Ar<sup>+</sup> sont les plus communément utilisés. Comme le solide à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie des ions incident vers les atomes de surface au moment de la collision) plutôt que par un processus chimique, les matériaux simple ou composé, conducteur ou diélectrique peuvent être déposés par cette technique. Trois éléments essentiels constituent une installation de pulvérisation classique :

- ✓ Une enceinte de dépôt équipée pour la pulvérisation.
- ✓ Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant une pression avant dépôt inférieur ou égale à 10<sup>-4</sup> Pa.

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 dispositif de pulvérisation cathodique est décrit sur la figure III.13.

Le principe de la pulvérisation cathodique est le suivant. Après avoir réalisé un vide poussé 10<sup>-4</sup> Pa dans l'enceinte, un gaz (essentiellement l'Argon) est introduit dans cette dernière de sorte que la pression atteigne environ 10<sup>-1</sup> Pa. Le matériau à pulvériser que l'on appelle alors cible, est polarisé négativement, ce qui permet d'amorcer une décharge électrique. Cette polarisation est continue lorsque la cible est conductrice, par contre, elle est alternative lorsque cette dernière est isolante. Le milieu ionisé ainsi créé contient des ions énergétiques qui bombardent la cible et par conséquent la pulvérisent. Les particules pulvérisées diffusent dans toute l'enceinte, et sur le substrat, et sur lequel formant une couche mince.

#### a- pulvérisation cathodique en courant continu

La cathode sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. La tension appliquée au cours de la pulvérisation en courant continu est une tension continue de

l'ordre de 3 à 5 KV. Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts de couches métalliques ou semiconductrices. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, si cette dernière est isolante, la charge positive qui y paraît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire. Ce qui explique la restriction de l'utilisation de la pulvérisation en courant continu pour les dépôts de couches conductrices.

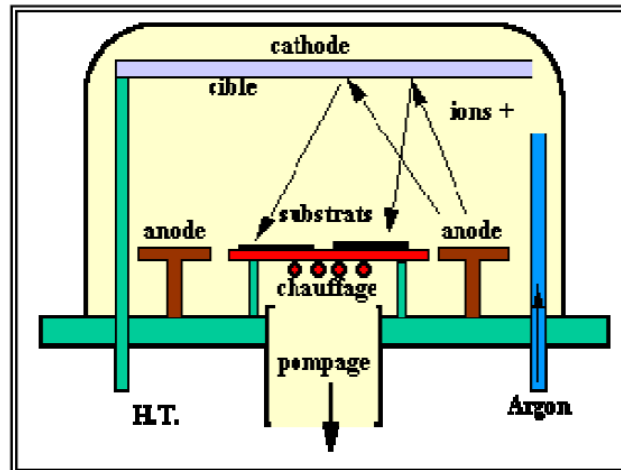


Figure III.13 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique.

#### b- Pulvérisation radiofréquence (RF)

Le problème rencontré dans le cas d'une cible isolante dans la pulvérisation en courant continu, peut être évité si la tension appliquée aux bornes des électrodes est alternative à fréquence élevée, la fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible), au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance.

### III.8.2. Techniques de dépôt par voie Chimique

Les techniques de dépôt chimique en milieu de gaz réactif CVD (Chemical Vapor Deposition) ou en milieu liquide CDS (Chemical Solution Deposition) permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat.

### III.8.2.1. Dépôt en milieu de gaz réactif (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé. La réaction chimique détermine la nature, le type et les espèces présentes.

- **La sulfuration de MoS<sub>2</sub> et le WS<sub>2</sub> par la techniques CVD**

Le principe de cette technique est que la couche mince de MoS<sub>2</sub> est obtenue par sulfuration de poudre de MoO<sub>3</sub> pure à (99,99%) en utilisant la technique de la CVD à haute température.

Dans un tube en quartz une quantité de 10mg de poudre de MoO<sub>3</sub> pure est mise au centre de la zone à chauffé avec une quantité de 0.15-0.20 g de sulfure (S) en poudre pure à (99,99%) posé à l'un des cotés du tube en quartz situé à une distance de 10-20 cm du MoO<sub>3</sub>. Dans l'autre coté du tube un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si d'une épaisseur de 300 nm est placé afin de recevoir le dépôt de la couche mince de MoS<sub>2</sub>. En suite le tube en quartz est chauffé à une température de l'ordre de 650°C sous un environnement de Nitrogène [37].

Sous l'effet de la haute température le MoO<sub>3</sub> se transforme en MoO<sub>3-x</sub>, cet oxyde se diffuse vers le substrat grâce au flux de Nitrogène et réagit avec la vapeur de sulfure et donne ainsi naissance à une couche mince de MoS<sub>2</sub> de l'ordre du nanomètre.



**Figure III.14 :** Illustration d'un schéma de synthèses d'une couche mince par la sulfuration de MoO<sub>x</sub> via la méthode CVD. [37]

Cette technique est basée sur le même principe pour l'obtention des couches minces de WS<sub>2</sub> à part l'utilisation WO<sub>3</sub> comme source de tungstène [49].

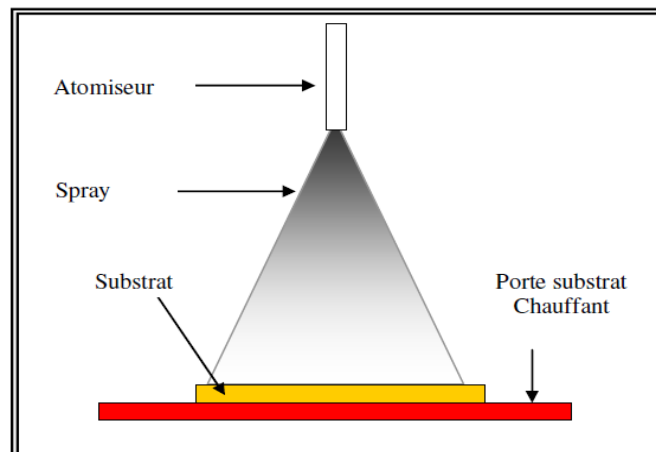
Et pour l'obtention de couches minces de MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> on parlera de sélénisation au lieu de sulfurisation. [50] [51].

### III.8.2.2. Dépôt en milieu liquide

#### a- Dépôt par spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine.

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (Figure III.15). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.



**Figure III.15** : Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse

### **b- Dépôt par bain chimique**

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat.

L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

### **c-Méthode de sol gel**

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant: Une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le processus sol-gel comprend trois étapes :

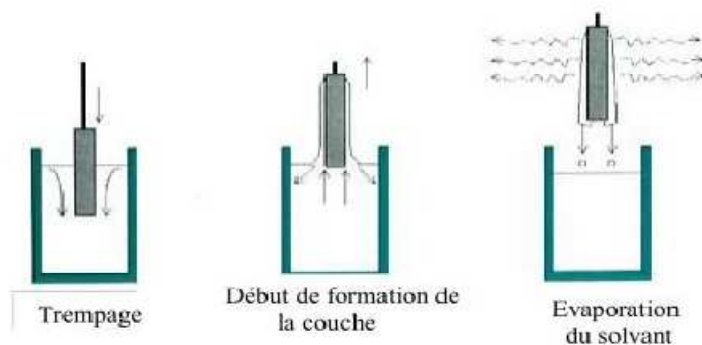
- Préparation de la solution de déposition.
- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique.

Dans le cas des couches minces, plusieurs types de procédés sont utilisés pour former les films minces de MX<sub>2</sub>, les plus utilisés sont :

- ✓ La méthode de trempage ou "Dip coating"
- ✓ La méthode de tournette ou "Spin coating"

- **La méthode de trempage ou "Dip coating"**

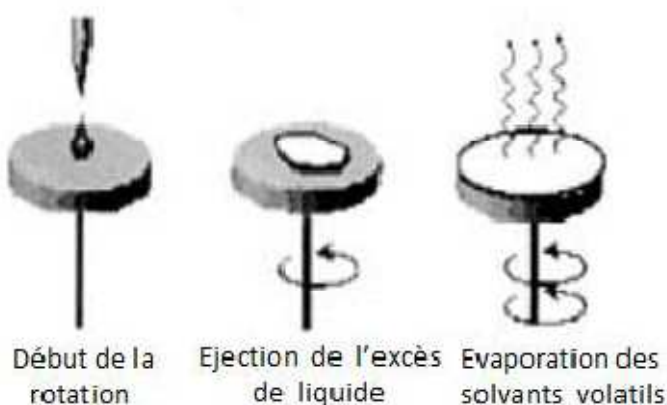
Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses. Finalement, les échantillons sont recuits sous Argon à 550 °C ou sous hydrogène afin d'étudier l'effet de ce recuit sur les propriétés de photocatalyse [34].



**Figure III.16:** Schéma représentant le principe de préparation de film mince par la méthode de trempage.

- **La méthode de tournette ou "Spin coating"**

La méthode est basée sur le même principe que la précédente, sauf que la solution contenant le précurseur tombe goutte à gouttes sur un substrat en rotation sur un support.



**Figure III.17:** Schéma représentant le principe de préparation de film mince par la méthode de tournette

### III.9. Les techniques de caractérisations

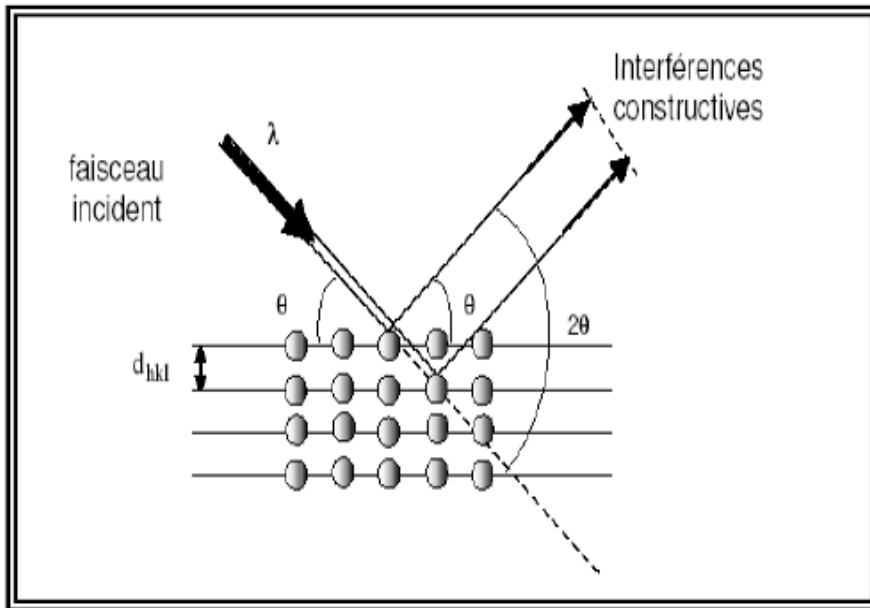
Pour des études approfondies et détaillées des couches minces du bisulfure de molybdène et de tungstène et leur disélinure, plusieurs méthodes de caractérisation peuvent être utilisées.

#### III.9.1. Caractérisations structurale et morphologique des TMDCs (MX<sub>2</sub>)

##### III.9.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'outil principal utilisé, pour la détermination de la cristallinité des matériaux, est la diffraction des rayons X (DRX). Lorsqu'un faisceau de rayon X frappe un cristal (solide ordonné), sous un angle  $\theta$  (figure.III.18), l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique

des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents.



**Figure III.18 :** Géométrie pour la diffraction des rayons X.

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction.

Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance  $d_{hkl}$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle  $\theta$  par

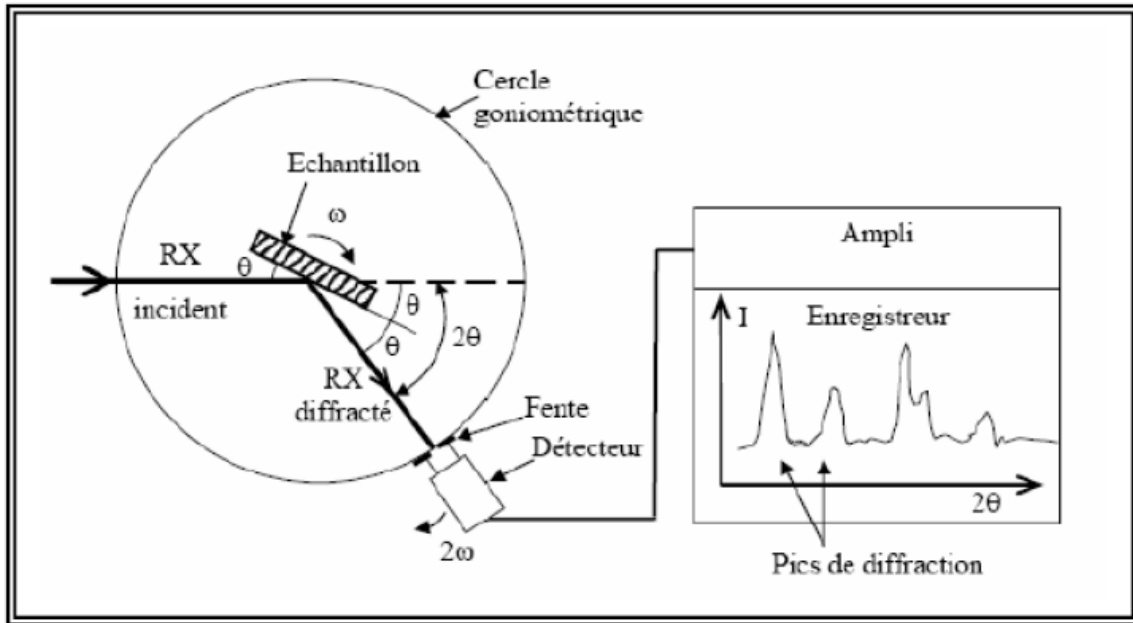
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq .....III.2})$$

$n=1,2,\dots$ .....ordre de diffraction

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide de différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances inter atomiques et des angles de valence.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct (figure.III.19). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon.

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



**Figure III.19** : Schéma de principe d'un diffractogramme

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

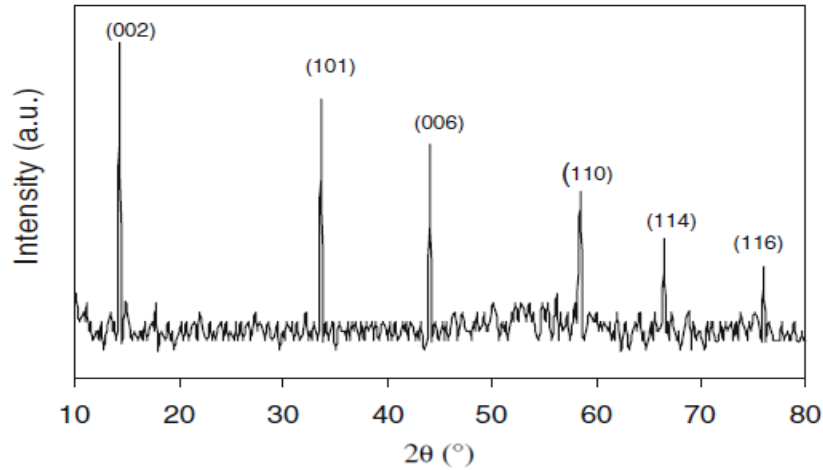
- Les phases cristallines (positions des pics)
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin.
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

#### **a-Diagrammes de diffraction des RX d'un film de WS<sub>2</sub>**

Un film de disulfure de tungstène est caractérisé avec un diffractomètre des RX (Philips PW-1710),  $2\theta$  varie de 10 à 80° [52].

Sur le diffractogramme de la figure III.20 on remarque que suivant la direction (002) le pic de diffraction des rayons X est très fin et de hauteur assez importante ce qui signifie que les couches minces de WS<sub>2</sub> sont cristallines.

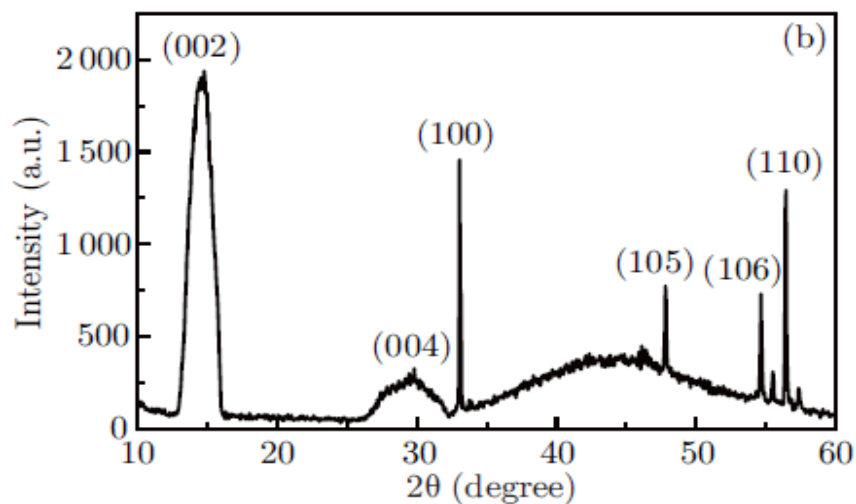
On observe aussi un grand nombre de pics accompagnés au plan (002) qui sont (101), (006), (110), (114), (116), ce grand nombre de pics indique que le film de WS<sub>2</sub> est polycristallin.



**Figure III.20** : Diffractogramme d'un échantillon de film de WS<sub>2</sub> [52]

La taille de film de WS<sub>2</sub> est calculée à l'aide de pic le plus intense (002) qui est égale à 37nm.

#### b-Diagrammes de diffraction des RX d'un film de MoS<sub>2</sub>



**Figure III.21** : Diagrammes de diffraction des RX d'un film de MoS<sub>2</sub> [53]

Le Diagrammes de diffraction des RX d'un film de MoS<sub>2</sub> de la figure III.21 présente quatre pics de diffractions de fortes intensités à 13.4°, 28.3°, 33° et 37.7 qui correspondent respectivement aux plans (002), (004), (100), et (110).

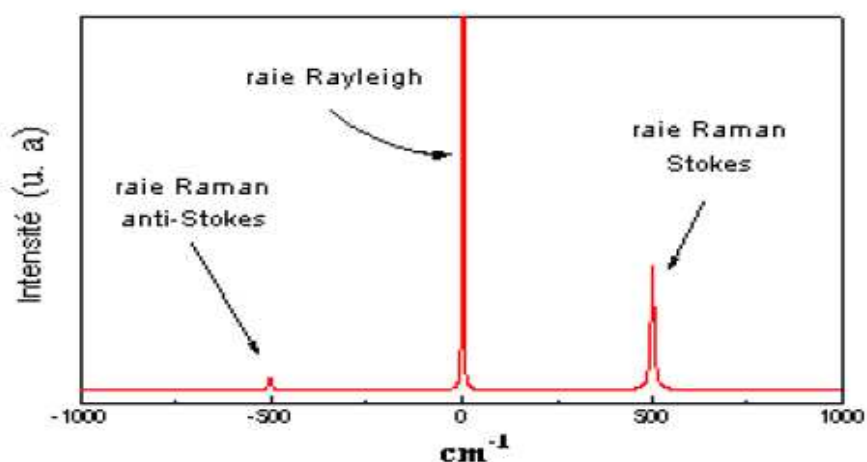
### III.9.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale très utilisée pour l'analyse des solides, de couches minces et des solutions.

Lorsqu'un échantillon est excité par un rayonnement Laser monochromatique, la plus grande partie des photons incidents le traverse sans perturbation de l'énergie, c'est l'**effet Rayleigh** (diffusion élastique), la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente). 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. Dans cet effet on trouve deux processus:

- Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de processus **Stokes**.
- Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de processus **anti-Stokes**.

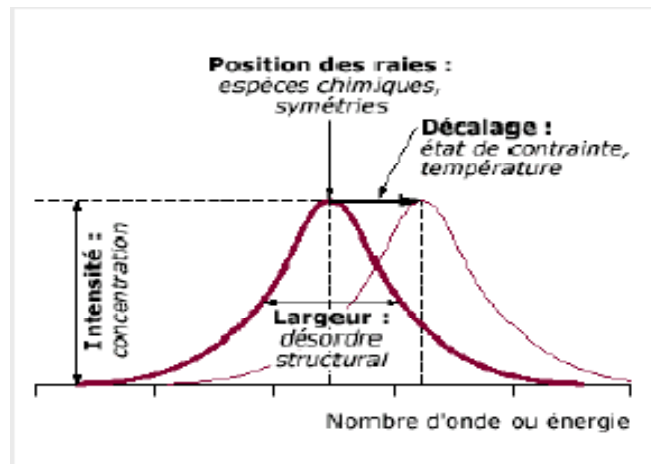
Cette variation d'énergie, correspondant aux quantas d'énergie associés à la vibration ou à la rotation des molécules considérées est traduit en spectre de raies. On étudie en général les raies de Stokes, car le processus anti-Stokes étant moins fréquent, les raies associées sont moins intenses (Figure III.22).



**Figure III.22 :** Spectre Raman où les processus Stokes et anti-Stokes sont représentés par des raies de diffusion. La raie Rayleigh correspond au cas des diffusions quasi-élastiques [54].

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure III.23) :

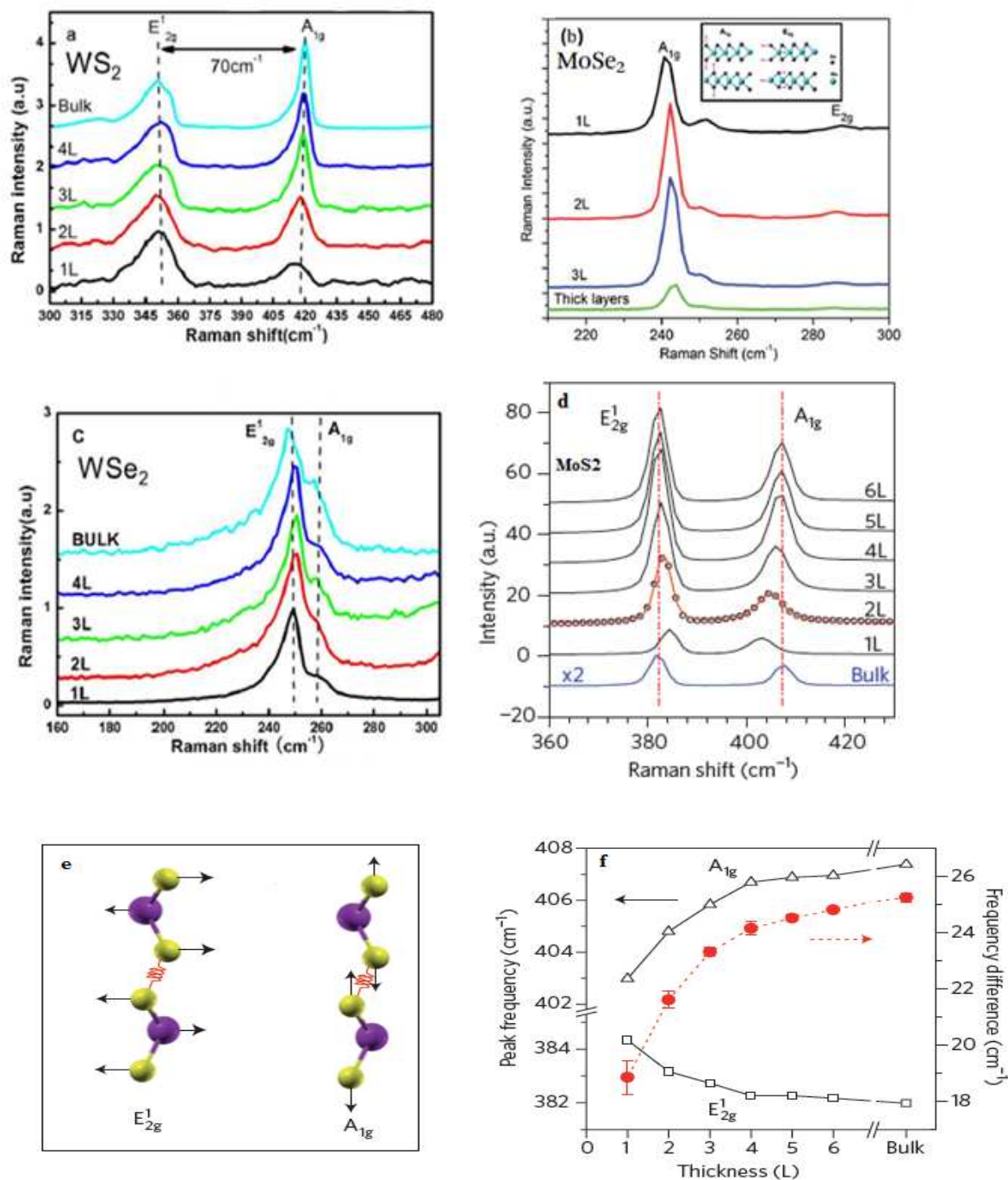
- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- La largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



**Figure III.23:** Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman [54]

- **Le spectre Raman des quatre matériaux étudiés**

La visualisation des échantillons des quatre matériaux étudiés avec un spectroscopie Raman montre deux modes actifs le mode  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$ .



**Figure III. 24** : Le spectre Raman en fonction de nombre des couches de (a) WS<sub>2</sub> [54], (b) MoSe<sub>2</sub>, (c) WSe<sub>2</sub> [54] et (d) MoS<sub>2</sub> [40]. e-Illustration des modes E<sub>2g</sub><sup>1</sup> au bord des feuillets et le mode A<sub>1g</sub> des plans basaux (couches externes) [40]. f - en noire : Les modes E<sub>2g</sub><sup>1</sup> et A<sub>1g</sub> en fonction de l'épaisseur de MoS<sub>2</sub> et en rouge : la différence de fréquence entre les deux modes [40].

Pour un nombre croissant de couche de MoS<sub>2</sub> les pics Raman sont associés au modes E<sub>2g</sub><sup>1</sup> et A<sub>1g</sub> qui sont observés au tour de 320 cm<sup>-1</sup> et au tour de 406 cm<sup>-1</sup> respectivement **Figure(d)**,

une telle dépendance de pics avec le nombre de couche nous offre une méthode effective pour la détermination de nombre de couches de MX<sub>2</sub>.

Pour un nombre croissant de couches on observe une augmentation de fréquence au mode A<sub>1g</sub>, tandis qu'au mode E<sub>2g</sub><sup>1</sup> on observe la diminution de la fréquence **Figure (f)**.

Principalement le changement observé dans MX<sub>2</sub> en deux modes se revient à la vibration des atomes M et X, tel que pour le MoS<sub>2</sub> les vibrations des atomes Mo et S au mode E<sub>2g</sub><sup>1</sup> sont limitées au plan horizontal, alors qu'au mode A<sub>1g</sub> les atomes S se déplacent le long de plan vertical **Figure(e)**.

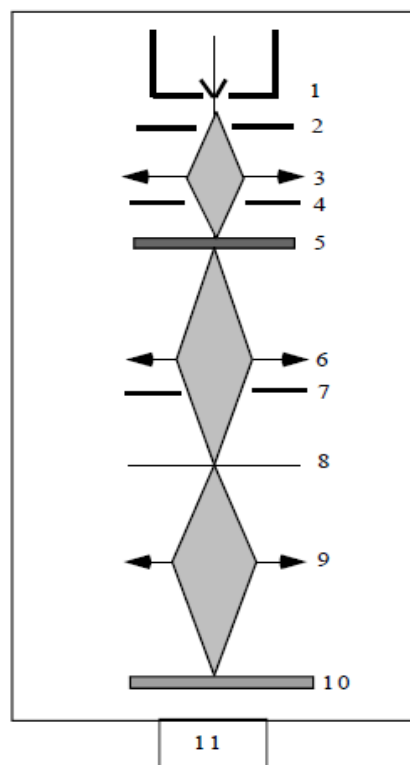
### III.9.1.3. Microscopie électronique à Transmission MET

La microscopie électronique à transmission (MET) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale des nanotubes et nanofils. Cette technique permet l'observation à l'échelle atomique de ces nano-structures et la caractérisation de leur morphologie (nombre de feuillets, défauts...). Elle permet également d'analyser de manière locale l'environnement chimique des éléments qui les constituent. Dans le paragraphe ci-dessous nous décrirons les principes de l'imagerie par MET et de l'analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

- **Appareillage et modes de formation des images**

Les limites de résolution de la microscopie sont données approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Dans son principe de fonctionnement, le MET est similaire à un microscope optique traditionnel. Les différences essentielles proviennent de la nature du faisceau. En effet, l'observation d'objets de dimensions nanométriques et subnanométriques nécessite l'utilisation d'un faisceau de taille égale ou inférieure, de ce fait si nous voulons observer des objets nano ou subnanométrique nous devons utiliser des rayons X. Or il n'existe pas de lentilles adaptées pour les rayons X. Le comportement ondulatoire des électrons qui possèdent une longueur d'onde  $\lambda = h/mV \sim 0,03 \text{ \AA}$ , inférieure aux distances interatomiques  $\sim 1 \text{ \AA}$  constituent le principe du MET. Le premier microscope électronique fut conçu en 1931. Sa résolution correcte (quelques dizaines de nm) et son inventeur Ernst Ruska furent récompensés du prix Nobel en 1986.

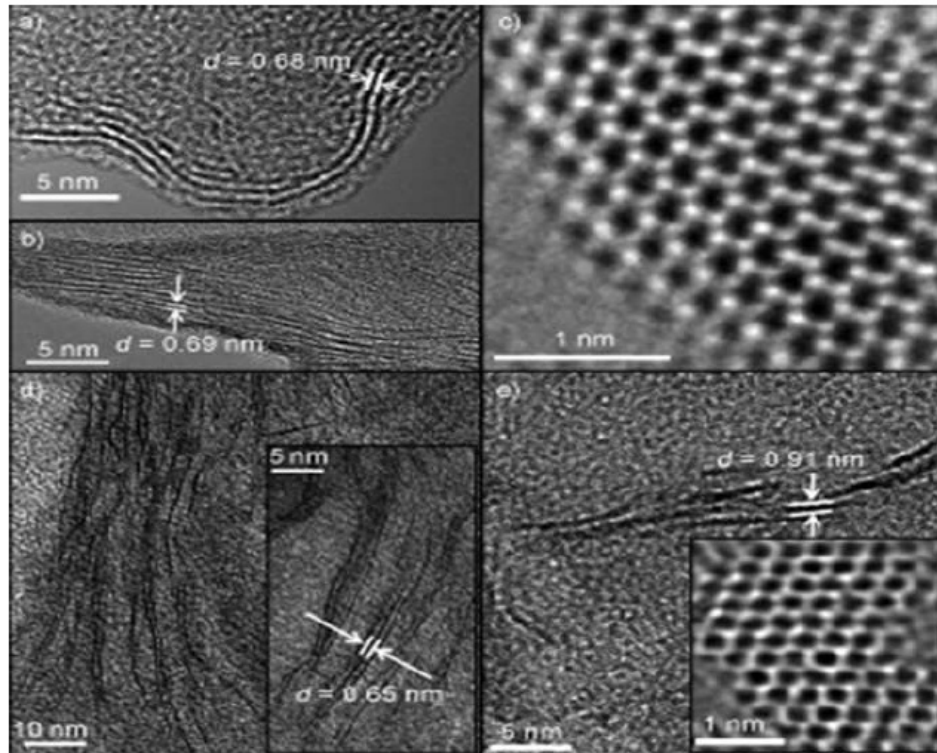
Les différents éléments qui constituent le MET sont présentés à la figure suivante :



**Figure III.25:** Schéma fonctionnel d'un MET

1:Canon à électron. 2: Anode. 3: Système de condenseurs. 4:Diaphragme condenseur. 5: Objet mince. 6: Objectif. 7: Diaphragme objectif. 8:Plan image de l'objectif. 9:Lentilles de projection. 10:Ecran fluorescent d'observation. 11: Pompe à vide.

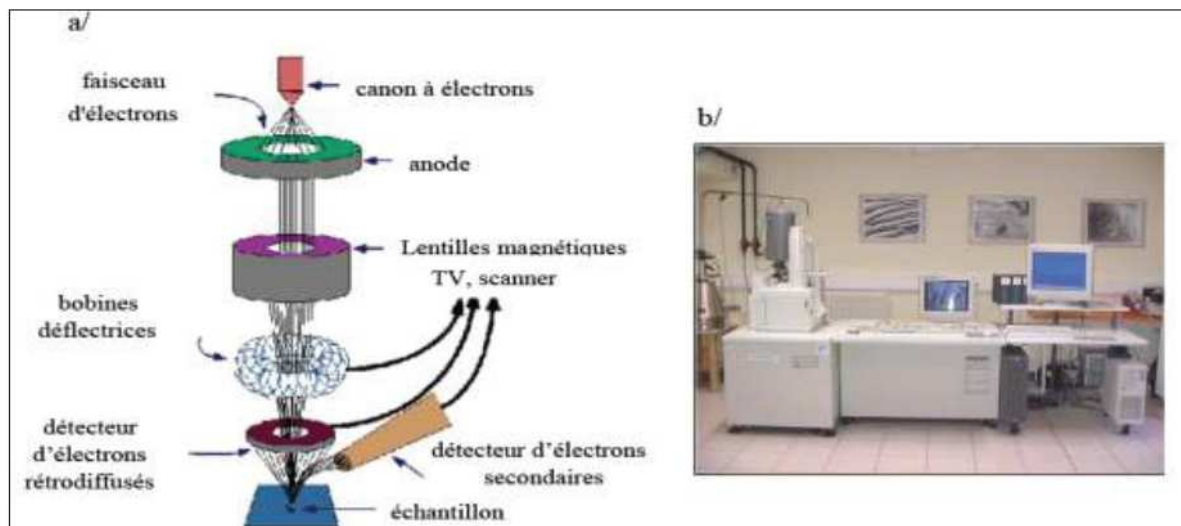
Le MET comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique. Similairement à la source d'électron des MEB, le MET peut avoir une source d'électrons thermique ou une source d'électrons à effet de champ. A la suite du canon, on trouve un système de condenseurs qui ont pour rôle de changer la densité de courant électronique tombant sur l'objet et l'ouverture du faisceau sous laquelle un point de l'objet est éclairé. Dans la majorité des microscopes, on utilise des lentilles électromagnétiques alimentées par un courant stabilisé. Le système comprenant 2 à 4 lentilles conditionne ainsi le mode d'éclairage de l'objet.



**Figure III.26:** Images TEM de couches minces de MoS<sub>2</sub> élaborées par (CVD) et hydrothermalisation. c) Image TEM haute résolution de couches minces de MoS<sub>2</sub> élaborées par le procédé hydrothermique. d,e) Images de couches minces de WS<sub>2</sub> élaborées respectivement par la méthode d'intercalation (méthode d'exfoliations assistée par solvant) et par la méthode (CVD). [39]

#### III.9.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe général des microscopie électroniques consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantion (Figure III.27). En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie.



**Figure III .27:** a/ Principe du MEB – b/ JOEL JSM-5900 LV. [55]

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement /matière. En effet, quand un faisceau d'électrons incident interagit avec la surface de l'objet à analyser divers phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X,...Si on associe à chaque type d'émission le détecteur correspondant, une grande diversité d'informations sur l'échantillon peut être obtenue. L'optique électronique et la courte longueur d'onde du faisceau permettent l'obtention des images avec une grande résolution (ordre de grandeur 4 nm) et une bonne profondeur de champ.

La production du faisceau d'électrons se fait dans un canon à électrons par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 3000°C.

Les électrons produits sont accélérés grâce à une tension appliquée entre le canon à électrons et l'anode située entre 0 et 30 kV. Des bobines électromagnétiques et des diaphragmes assurent le guidage, la focalisation et le balayage du faisceau jusqu'à la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont récoltés chacun par leur détecteur respectif. Le signal est modulé par une chaîne électronique et synchronisé avec le balayage d'un tube cathodique.

L'opération se déroule sous un vide se situant entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Pa constamment maintenu dans la colonne et la chambre d'analyse afin d'éviter tous risques de contamination de

l'enceinte, d'oxydation de la source ou de l'échantillon et pour éviter les collisions qui peuvent se produire entre électrons et particules de l'air (phénomène de freinage). Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais le dépôt de film conducteur d'or ou de carbone s'impose lorsque l'on veut observer des échantillons diélectrique.

La préparation des échantillons se réduit à un nettoyage à l'éthanol éventuellement dans un bain d'ultrasons. Dans le cas de matériaux diélectriques, la recherche d'une imagerie de grande qualité se fera après évaporation d'une couche d'or ou de carbone. Par ailleurs, le fonctionnement en mode « vide partiel » permet d'obtenir une très bonne qualité d'image sans application d'aucun revêtement spécifique et autorise ainsi l'analyse des surfaces.

### **III.9.2. Mesure optique**

#### **III.9.2.1. La photoluminescence**

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser ou autres lampes. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence.

- **Principe physique**

Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semiconducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur.

En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des lacunes, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau.

### III.9.2.2. Spectroscopie d'ablation UV-Visible

La **spectroscopie ultraviolet-visible** ou **spectrométrie ultraviolet-visible** est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

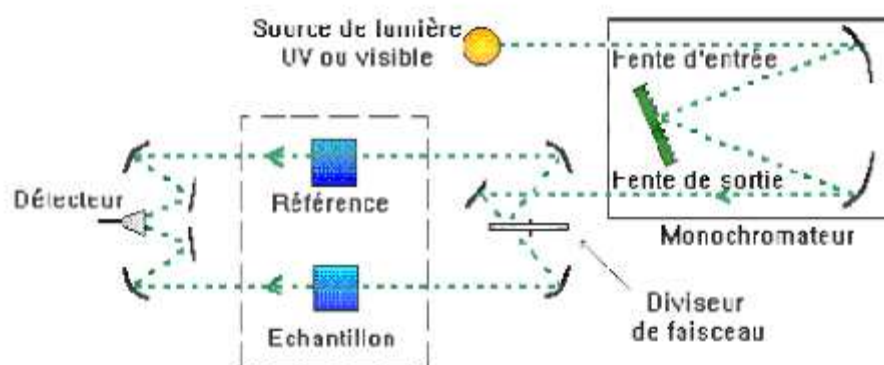
À partir du spectre d'absorption, il est possible de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur à transition directe ou indirecte,  $E_g$  (eV), en utilisant l'équation :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (\text{Eq.....III.2}) \quad [56]$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents (eV),  $A$  est une constante,  $h$  est la constante de Planck et  $n$  est un facteur associé au type de transition ( $n=1$  pour une transition directe;  $n = 4$  pour une transition indirecte).

Le spectrophotomètre UV-visible mesure aussi l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique ( $I_0$ ). Le rapport  $\frac{I}{I_0}$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcentage (%). L'absorbance,  $A$ , est exprimée à partir de la transmittance :

$$A = -\log(T)$$



**Figure III.28** : Un schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

Les éléments de base d'un **spectromètre UV-visible** suivants :

- **Source:**

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

- **Monochromateur :**

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

- **Diviseur de faisceau ou photomètre :**

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

- **Détecteur :**

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles.

Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

Remarque : En UV-visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

### III.9.2.3. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique leur principe est basé sur la mesure de la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un échantillon.

Lorsqu'un faisceau de lumière polarisé atteint une surface, il est réfléchi et voit sa polarisation modifiée. Cette modification dépend des propriétés structurales et optiques du milieu et de la nature de la source lumineuse. L'analyse du changement de polarisation permet de remonter aux propriétés optiques du milieu.

Les mesures ellipsométriques ont l'avantage d'être non destructives, non perturbatrices et rapides.

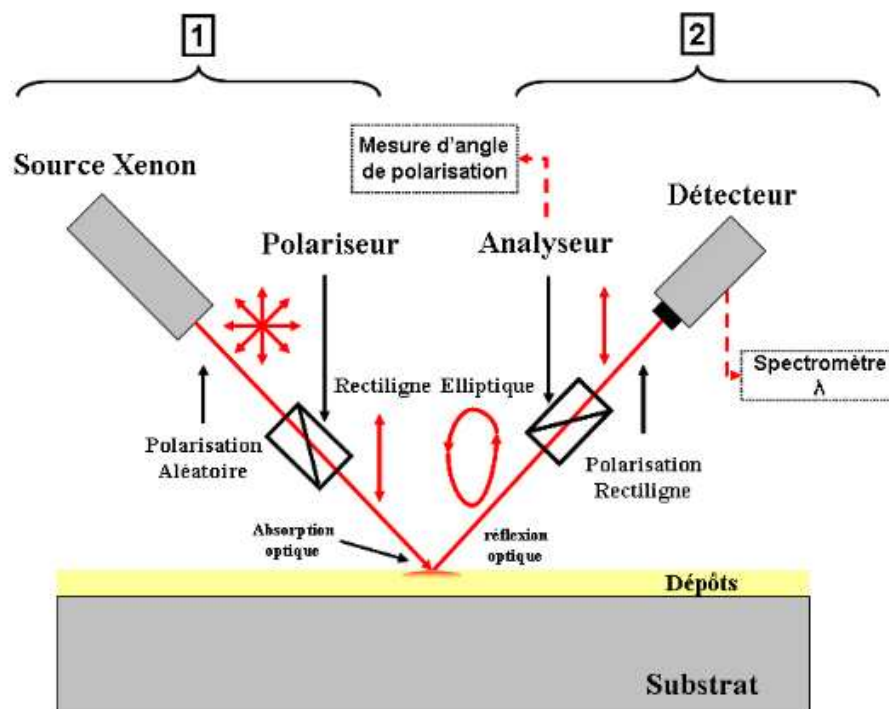


Figure.III.29 : Schéma descriptif de la technique d'ellipsométrie. [57]

Le montage décrit ci-dessus permet de mesurer les angles de polarisation permettant par la suite le calcul des constantes optiques  $n$  et  $k$  du matériau analysé.

- **Appareillage**

La méthode d'ellipsométrie la plus couramment utilisée est celle dite à polariseurs tournants. Ce type de dispositif est divisé en deux parties mobiles (voir Figure III.29) pouvant être orientées par rotation autour d'un goniomètre haute résolution fixé sur un axe passant par la surface de l'échantillon :

- **1)** Le bras source portant une lampe balayant tout le spectre visible (généralement une lampe au Xénon émettant sur la plage 180-2500nm à polarisation résiduelle très faible) et le polariseur tournant qui module le faisceau collimaté en polarisation.
- **2)** Les bras de détection portant l'analyseur fixe, et le détecteur relié au spectromètre (un photo-multiplieur fonctionnant sur la bande spectrale de la source).

A partir des mesures d'angles de polarisation du faisceau réfléchi et de déplacements du goniomètre, on estime les constantes optiques du matériau observé.

### III.9.3. Méthode de caractérisations électriques

#### III.9.3.1. Effet Hall

La technique de mesure par effet Hall permet de déterminer deux grandeurs fondamentales : la concentration des porteurs libres et leur mobilité. Elle permet aussi de connaître le type des porteurs (trous ou électrons).

Soit un métal ou un semiconducteur de largeur  $W$  et d'épaisseur  $d$  parcouru par un courant  $I$  (Figure III.30). Si on applique un champ magnétique  $B$  perpendiculaire au plan de l'échantillon, les porteurs de charges négatives animés d'une vitesse  $v$  sont soumis à une force de Lorentz  $\vec{F} = -q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$ . Ils sont de ce fait déviés vers l'une des faces de l'échantillon ; par conséquent, il apparaît un champ électrique normal au champ  $E_z$  de drainage responsable du courant  $I$ .

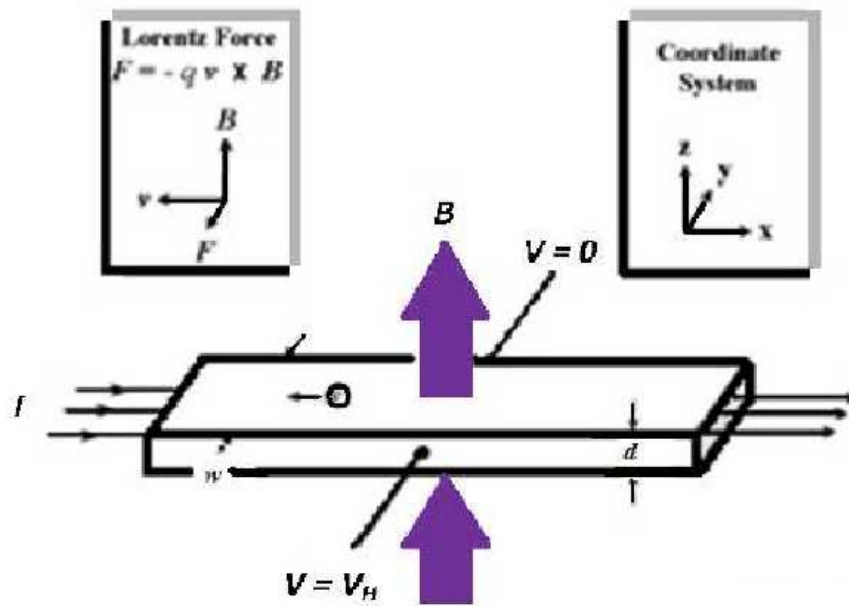


Figure.III.30 : Schéma de mesure de l'effet Hall

Le champ  $E_y$  croît avec l'accumulation des électrons. La force électrostatique agissant sur les électrons à cause de ce champ électrique  $E_y$ , tend à s'opposer au déplacement latéral des porteurs de charges négatives. Au bout d'un certain temps, il y aura suffisamment de charges sur les deux faces latérales (parallèles au champ B), pour que la force électronique compense exactement la force magnétique :

$$\vec{F}_e = -\vec{F} \quad (\text{Eq.....III.3})$$

$$\Rightarrow q\vec{E}_y = -q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{Eq.....III.4})$$

$$\Rightarrow E_y = v.B \quad (\text{Eq.....III.5})$$

A ce moment là, les porteurs cessent d'être déviés et retrouvent leur trajectoire rectiligne initiale. Par la suite ils n'alimentent plus en charges électriques les deux faces latérales de l'échantillon. On dit qu'un régime permanent est atteint.

Ce régime est caractérisé par la présence dans le cristal d'un champ électrique perpendiculaire à I et B, c'est le champ de Hall :

$$E_y = E_H = v.B \quad (\text{Eq.....III.5})$$

La vitesse des électrons :

$$v = -\mu_n E_x = -\mu_n \frac{V}{L} = -\mu_n \cdot \frac{\rho}{w.d} I \quad (\text{Eq.....III.6})$$

Et comme, la mobilité des électrons est :

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \quad (\text{Eq.....III.7})$$

Donc,

$$v = -\frac{1}{\rho qn} \cdot \frac{\rho}{w.d} I = -\frac{I}{q.n.w.d} \quad (\text{Eq.....III.8})$$

Par ailleurs, le champ de Hall :

$$E_y = E_H = \frac{V_H}{w} \quad (\text{Eq.....III.9})$$

Donc, la tension de Hall est :

$$V_H = wE_H = w.v.B \quad (\text{Eq.....III.10})$$

En remplaçant  $v$  par son expression dans celle de  $V_H$ , on obtient la tension de Hall :

$$V_H = -\frac{1}{qn} \cdot \frac{I}{d} B \quad (\text{Eq.....III.11})$$

Où,

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad \text{est la constante de Hall pour les électrons.}$$

La présence de la concentration des porteurs libres ( $n$ ) dans le dénominateur de  $V_H$  permet de comprendre le manque d'importance de l'effet Hall dans les métaux où la concentration des porteurs est très élevée ( $n=10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). En revanche, l'effet Hall est important quand la concentration des porteurs  $y$  est plus faible ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

Si le courant longitudinal  $I$  est dû à des trous, au lieu des électrons, il suffit de remplacer dans l'expression de  $V_H$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} -q \text{ par } q \\ \text{et} \\ n \text{ par } p \end{array} \right.$$

Soit :

$$V_H = \frac{1}{qp} \frac{I}{d} \cdot B \quad (\text{Eq.....III.12})$$

Où

$$R_H = \frac{1}{qp} \text{ est la constante de Hall pour les trous.}$$

Le signal de la tension Hall permet de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport. Si  $V_H$  est négative, le courant est transporté par les électrons, par contre, si elle est positive, le courant est transporté par les trous.

En mesurant la tension de Hall, nous pouvons déterminer la concentration  $n$  des porteurs libres (électrons) et leur mobilité d'après les équations :

$$n = -\frac{1}{q \cdot V_H} \frac{I}{d} \cdot B \quad (\text{Eq.....III.13})$$

Et

$$\mu_n = \frac{1}{\rho q n} \quad (\text{Eq.....III.14})$$

Si on tient compte de la dispersion des porteurs suite aux collisions avec les impuretés et les atomes du réseau, les porteurs présenteraient une distribution de vitesse, et non pas une vitesse unique. Les coefficients de Hall devront donc être corrigés en considérant la dispersion. Dans ce cas, les constantes de Hall doivent être multipliées par un terme correctif ( $r$ ) compris entre 1.18 et 1.93.

Si le courant est transporté simultanément par des électrons et trous, l'expression de la constante de Hall s'écrit :

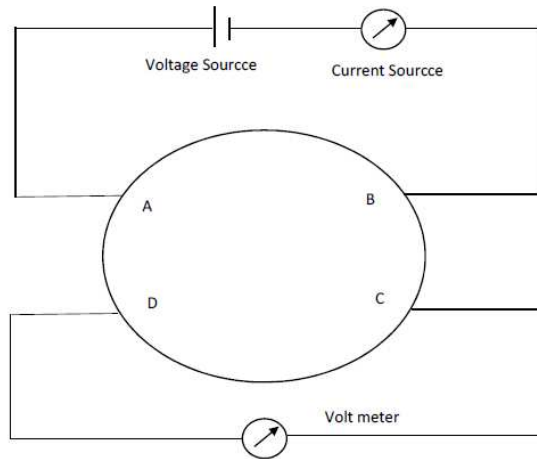
$$R_H = -\frac{m \mu_n^2 - p \mu_p^2}{q (n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (\text{Eq.....III.15})$$

**III.9.3.2. Méthode de Van der Pauw**

Van der Pauw a proposé une méthode expérimentale pour déterminer la résistivité et l'effet Hall dans un échantillon de forme quelconque. Sur cet échantillon, on applique quatre contacts A, B, C et D et on définit les résistances suivantes (Figure III.31) :

$$R_{AB} = V_{CD}/I_{AB} \quad (\text{Eq.....III.16})$$

On fait circuler le courant entre A et B et on mesure la tension entre C et D.

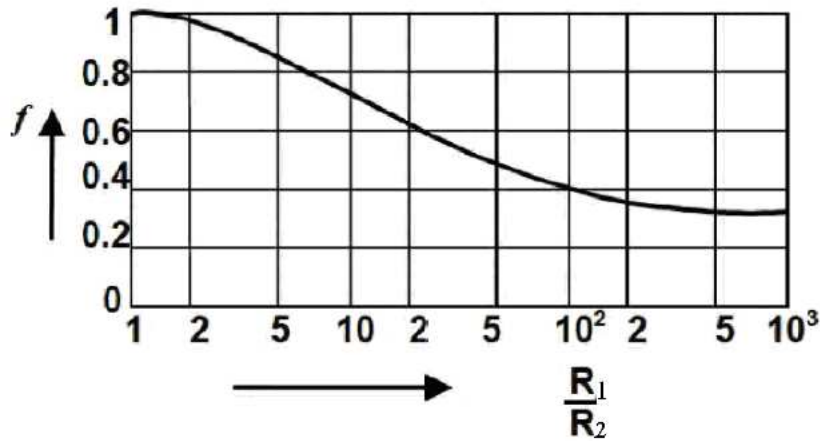


**Figure.III.31:** Schéma électrique pour la mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw.

On mesure de même  $R_{BCDA}$  et on déduit la résistivité  $\rho$  (en  $\Omega/\text{cm}$ ) de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (\text{Eq.....III.17})$$

La fonction  $f$  est tracée en fonction du rapport  $(R_{ABCD}/R_{BCDA})$ , tel que  $R_{ABCD} = R_1$  et  $R_{BCDA} = R_2$ .



**Figure III.32** : Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van de Pauw.

Pour déterminer la constante de Hall on fait passer le courant entre A et B et on mesure la tension entre B et D une fois le champ magnétique est appliqué.

$$R_H = V_{BD} \cdot d / B \cdot I_{AC} \quad (\text{Eq.....III.18})$$

Afin d'avoir  $f = 1$  on a intérêt à prendre autant que possible un échantillon comportant quatre parties symétriques (tel un trèfle proposé par Van der Pauw).

Au bord de cet échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C, D.

Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B ( $I_{AB}$ ), et si la tension est relevée entre C et D ( $V_{CD}$ ), on définit les résistances :

$$R_{ABCD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (\text{Eq.....III.19})$$

Et

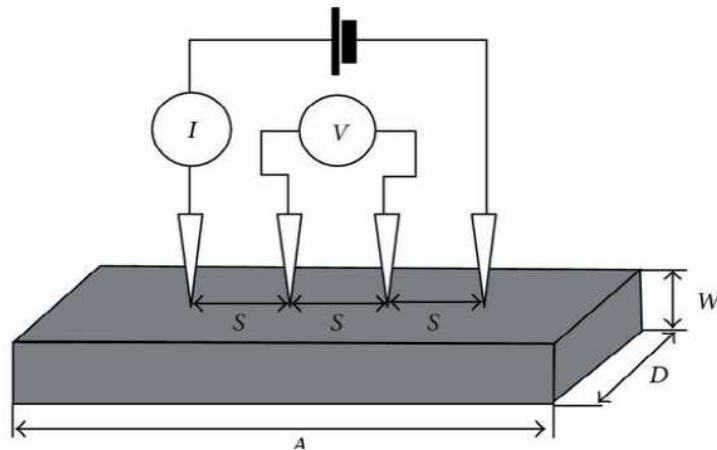
$$R_{BCDA} = V_{DA} / I_{BC} \quad (\text{Eq.....III.20})$$

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuel ni parfaitement à périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de Van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle. Dans cette condition  $f = 1$ .

### III.9. 3.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince (déposée sur un substrat isolée par une jonction). C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semiconducteurs.

Le principe de cette méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques ou disposées en carré (Figure. III.33).



**Figure.III.33** : Schéma du principe de la méthode des quatre pointes. [58]

Notons que l'écart « S », entre les différentes pointes, est en général fixé à 1mm [59].

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

$$\rho = 2\pi S \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{Eq. ....III.21}) [60]$$

La mesure de la tension, permet de mesurer la résistivité en se basant sur les hypothèses suivantes [59]:

- Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S.
- L'épaisseur de la couche « w » est très inférieure à la distance entre les pointes S.
- La vitesse de recombinaison à la surface pointes-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

### III.10. Les domaines d'application des dichalcogénures de métaux de transitions MX<sub>2</sub>

Les disulfures de molybdène et de tungstène ainsi que leurs diséléniures dû à ses bonnes propriétés optiques et électriques ainsi que leur structure cristallin unique. Ils sont employés en couches minces dans divers dispositifs. Ils sont également utilisés dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescentes, détecteurs optiques, filtres optiques, fibre optique les cellules photoélectriques).

#### III.10.1. Domaine de l'industrie

##### a- Utilisation comme catalyseur

L'utilisation principale du MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> est liée au monde de la pétrochimie. Les mélanges Ni/MoS<sub>2</sub>, Co/MoS<sub>2</sub>, Ni/WS<sub>2</sub> ont une action catalytique lors d'un certains nombres de réactions chimiques. Ils sont utilisés en particulier pour la désulfuration et l'hydrogénation du pétrole.

##### b- Utilisation comme lubrifiant

Les couches minces de MoS<sub>2</sub> trouvent un grand nombre d'applications liées à leurs propriétés lubrifiantes et à leur résistance à l'usure dans des conditions extrêmes. Elles sont le plus souvent obtenues par pulvérisation et elles sont utilisées comme lubrifiant solide pour les applications spatiales.

Pour la coupe de certains métaux comme l'aluminium, le titane ou le cuivre, des mèches recouvertes d'une couche de MoS<sub>2</sub> permettent de travailler à plus hautes vitesses de coupe et avec une utilisation moindre d'huile.

Un coefficient de friction  $\mu = 0.001$  [29] a été mesuré pour des couches de MoS<sub>2</sub> obtenus par pulvérisation cathodique et utilisées comme revêtement sous ultra vide.

##### c- Utilisation dans les batteries

La flexibilité des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDCs) et la possibilité d'intercalation/désintercalation des ions à travers ces feuillets lui donnent un grand potentiel d'application dans le domaine des batteries.

Les batteries Li-ions (LIB) ont été considérées comme des éléments de stockage de l'énergie les plus prometteuses, il a montré que l'intercalation des ions de Lithium entre les feuillets de MoS<sub>2</sub> (préparé par la méthode d'exfoliation et d'intercalation de Lithium sous forme d'une

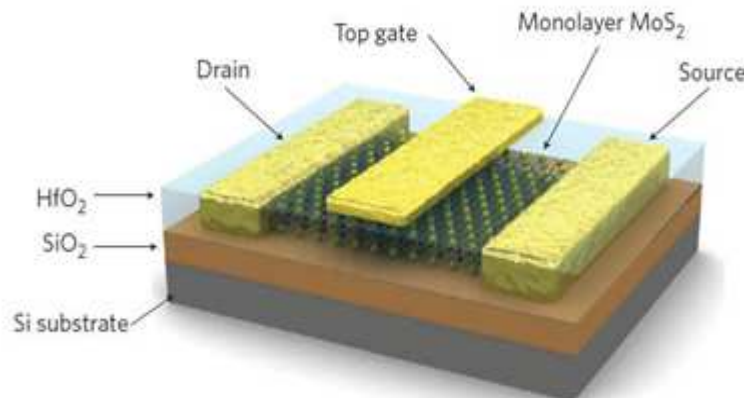
solution) donne à la batterie LIB une grande stabilité cyclique et une capacité de stockage de l'ordre de 750 mA h g<sup>-1</sup> après 50 cycles [39].

### III.10.2. Dans le domaine électronique

#### a-Dans les transistors FET

Le premier transistor à effet de champ FET à base de WSe<sub>2</sub>( de type p ) a été fabriqué en 2004 il présente une mobilité des électrons inférieure à 500 cm<sup>-2</sup> v<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à température ambiante ) un ration on/off ~10<sup>8</sup> [61] et en comparant à un FET à base de silicium qui a une mobilité au tours de 1000 cm<sup>-2</sup> v<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, donc on peut dire que FET à base de dichalcogénure de métaux de transitions est moins chauffé que celui de silicium (Si).

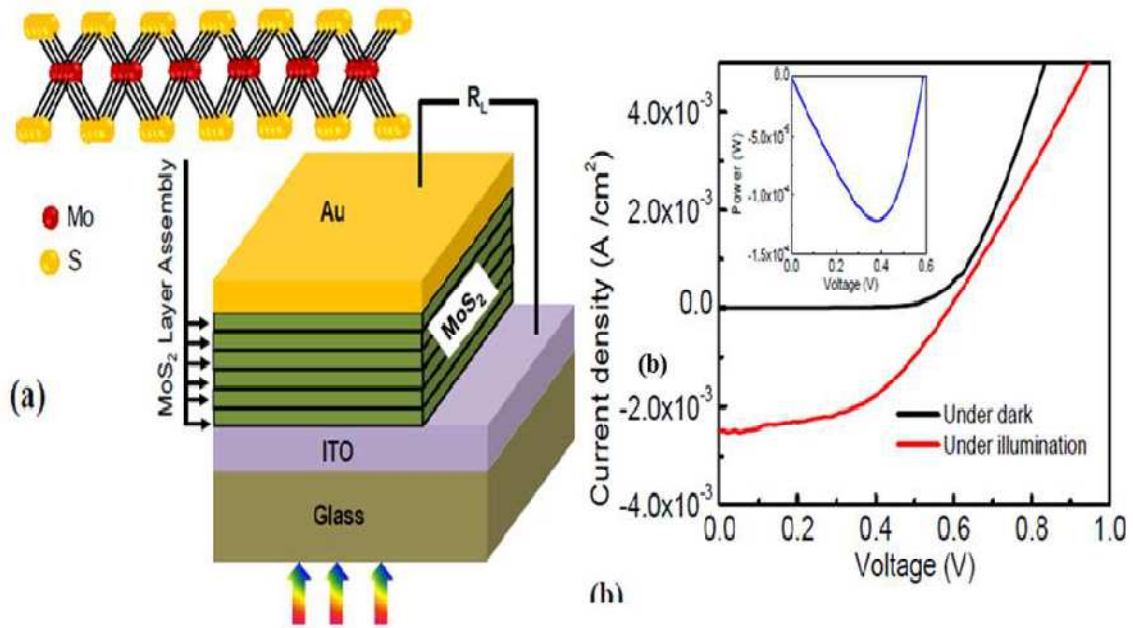
Et un transistor à MoSe<sub>2</sub> (à quelques couches) présente une mobilité des électrons de 43 cm<sup>-2</sup> v<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (à 300K) et un courant de ration on/off égale à 10<sup>6</sup> [61].



**Figure III.34** : Schéma d'un transistor FET à base de MoS<sub>2</sub> [30]

#### b-Utilisation comme couche mince dans les cellules photovoltaïques

Les couches minces de dichalcogénures de métaux de transition sont potentiellement intéressantes pour des applications photovoltaïques puisque les matériaux sont semiconducteurs avec un gap direct entre 1.5 et 2 eV associé à un fort coefficient d'absorption de la lumière visible. De plus, ils peuvent être déposés directement sur leurs métaux, ceux-ci pouvant servir de contact ohmique arrière.



**Figure III.35:** Un schéma d'une cellule solaire à couches minces de MoS<sub>2</sub> sur un substrat ITO et de contact Au. (b) caractéristique courant-tension tel que l'épaisseur de couche MoS<sub>2</sub> est ~10nm.[39]

Les meilleures cellules solaires à l'état solide sont des hétérojonctions p-MoSe<sub>2</sub>/n-ZnO (rendement  $\eta = 6.1\%$ ) et p-WSe<sub>2</sub>/ITO ( $\eta = 6.8-8.5\%$ ) [30]. Pour le WS<sub>2</sub> et le MoS<sub>2</sub> il n'y a eu que peu de tentatives d'optimisation et les rendements restent modeste, ( $\eta_{\max} = 1-2\%$ ).

Les rendements éloignés des rendements théoriques maximaux sont à mettre en relation avec les impuretés qui induisent des pièges profonds, aux sites actifs aux marches et aux bords des plans basaux, qui sont des centres de recombinaison importants. La déposition par pulvérisation de l'électrode supérieure (ZnO, ITO) est également responsable de la création de défauts de surface qui réduisent les rendements quantiques.

Autre types de cellules solaires à TDMCs tiré de quelques revues sont résumés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.6** : les caractéristiques de quelques types de cellules photovoltaïques à MX<sub>2</sub> en couches minces :

Type de cellule solaire	Voc (V)	Jsc (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)	Substrat et électrode	Condition d'illumination	Référence
Trilayer-graphene/MoS <sub>2</sub> /n-Si	0.56	33.4	0.60	11.1	SiO <sub>2</sub> /n-Si, Indium électrode	AM 1.5	[62]
n-WS <sub>2</sub> /p-WSe <sub>2</sub>	~0.47	1.2 nA	-	~9.9			[63]
p-MoS <sub>2</sub> /n-Cds	0.66	227 10 <sup>-3</sup>	0.22	-	ITO/glass, Au électrode	100 mW	[64]
n-MoS <sub>2</sub> /p-Si	0.14	3.2	42.4 %	1.3	ITO, électrode In	15 mW	[65]
p-WSe <sub>2</sub> /ITO	-	-	-	8.5	-	-	[30]

Dans les cellules photoélectrochimiques, les rendements sont beaucoup plus élevés (jusqu'à 17%, [30]) grâce à la passivation de certains centres de recombinaison par l'électrolyte.

### III.11. Conclusion

On a vu dans ce chapitre les disulfures de molybdène et de tungstène ainsi que leurs diséléniures avec leurs propriétés électroniques et structurales uniques qui les qualifient pour être des meilleurs candidats dans différents domaines tel que le domaine de l'énergie solaire. Comme on a vu aussi les différentes méthodes de leurs caractérisations et de leurs synthèses sous forme de couches minces.

# Chapitre IV

## IV.1. Introduction

Durant les dernières années, à cause des coûts élevés de l'expérimentation (techniques de fabrication des cellules), les chercheurs se sont orientés vers la simulation. Il existe principalement quatre types de simulateurs, nous citons à titre d'exemple les simulateurs fonctionnels ou logiques, les simulateurs électriques ou analogiques, les simulateurs technologiques et ceux de composants ou de dispositifs comme : AFORS HET, PC1D, SILVACO...etc.

Dans notre travail nous avons utilisé le simulateur des dispositifs AFORS HET.

## IV.2. Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET

Le logiciel AFORS-HET (**A**utomate **F**or Simulation of **H**eterostructure) est un outil de simulation numérique à une dimension, développé en Allemagne par le laboratoire Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), ce logiciel est adapté d'une manière particulière à la simulation des cellules solaires à hétérojonction et homojonction à base de silicium.

AFORS HET possède une interface graphique qui nous permet de définir, de créer facilement des structures différentes, dont on peut contrôler la plupart des paramètres, tel que : l'affinité électronique, énergie du gap du matériau, la mobilité des électrons et trous... , cette interface est répartie en 3 zones (voir figure IV.1) :

- Zone de contrôle : *program control* ;
- Zone de paramètres externes : *external parameters* ;
- Zone de mesure : *mesurment*.

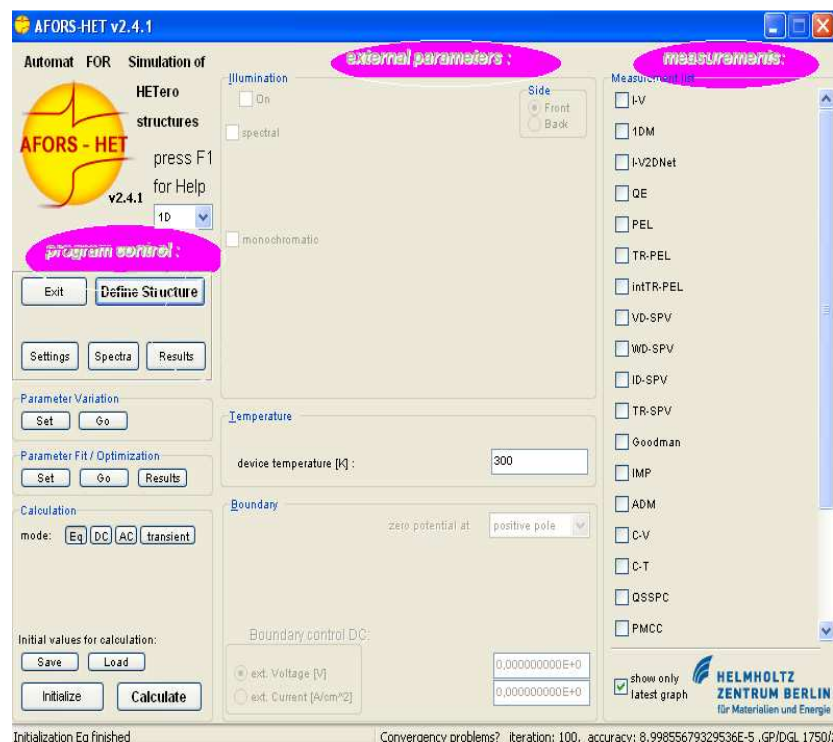
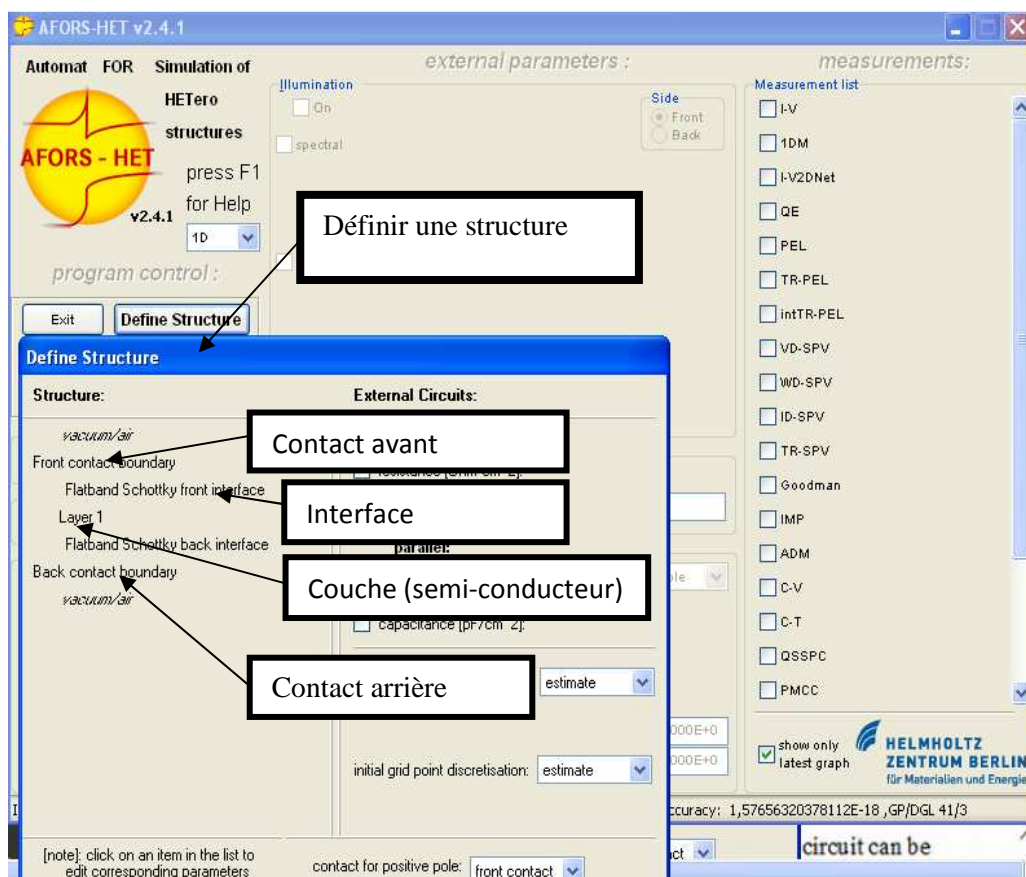


Figure IV.1 : Fenêtre principale de l'interface graphique du logiciel de simulation.

La zone de contrôle sert à définir la structure de la cellule à simuler, ainsi que les paramètres de chaque couche utilisée, les paramètres externes tels que la température externe, le spectre d'illumination ainsi que les conditions aux limites sont déclarés dans la deuxième zone (external parameters), La troisième zone où les mesures sont effectuées s'appelle mesurments.

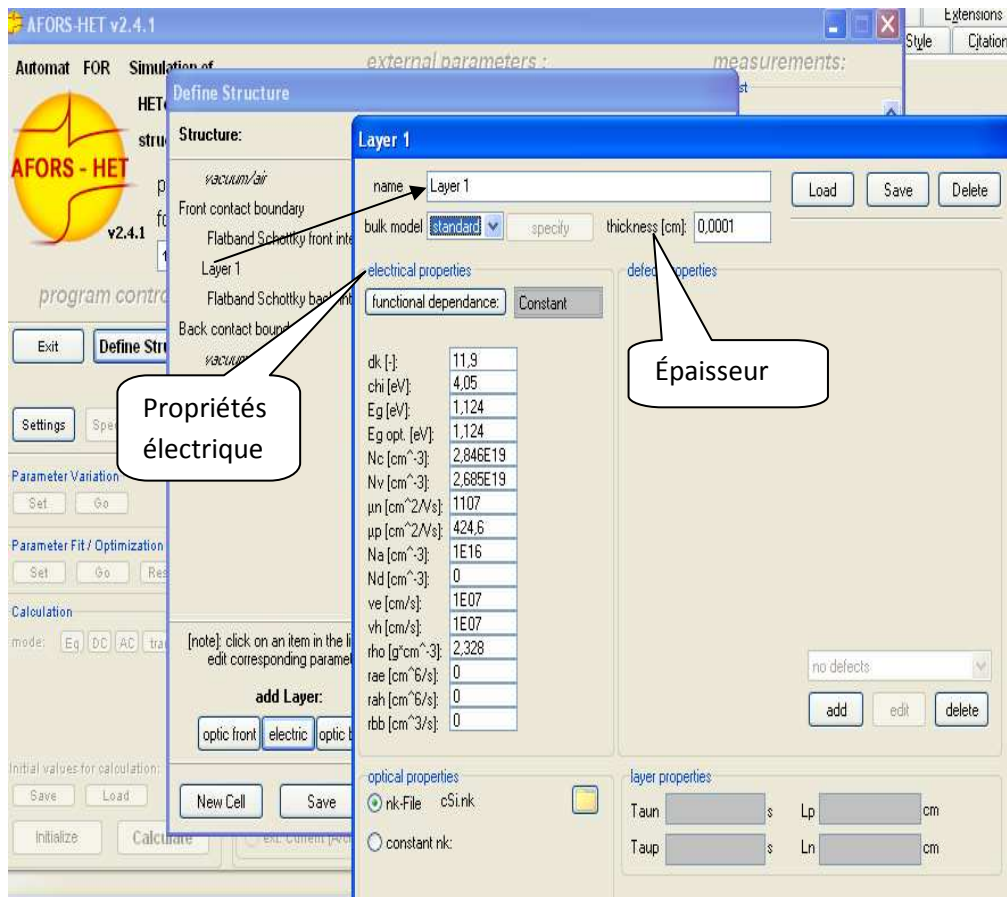
### IV.3. Etapes de simulations

La première étape de simulation avec AFORS-HET est habituellement de définir la structure que nous allons simuler. Une structure est composée toujours d'un contact avant et arrière et un nombre variable de couches entre les quelles existent des interfaces, on peut les définir en cliquant sur le bouton correspondant dans la fenêtre principale de AFORS-HET (figure IV.2).



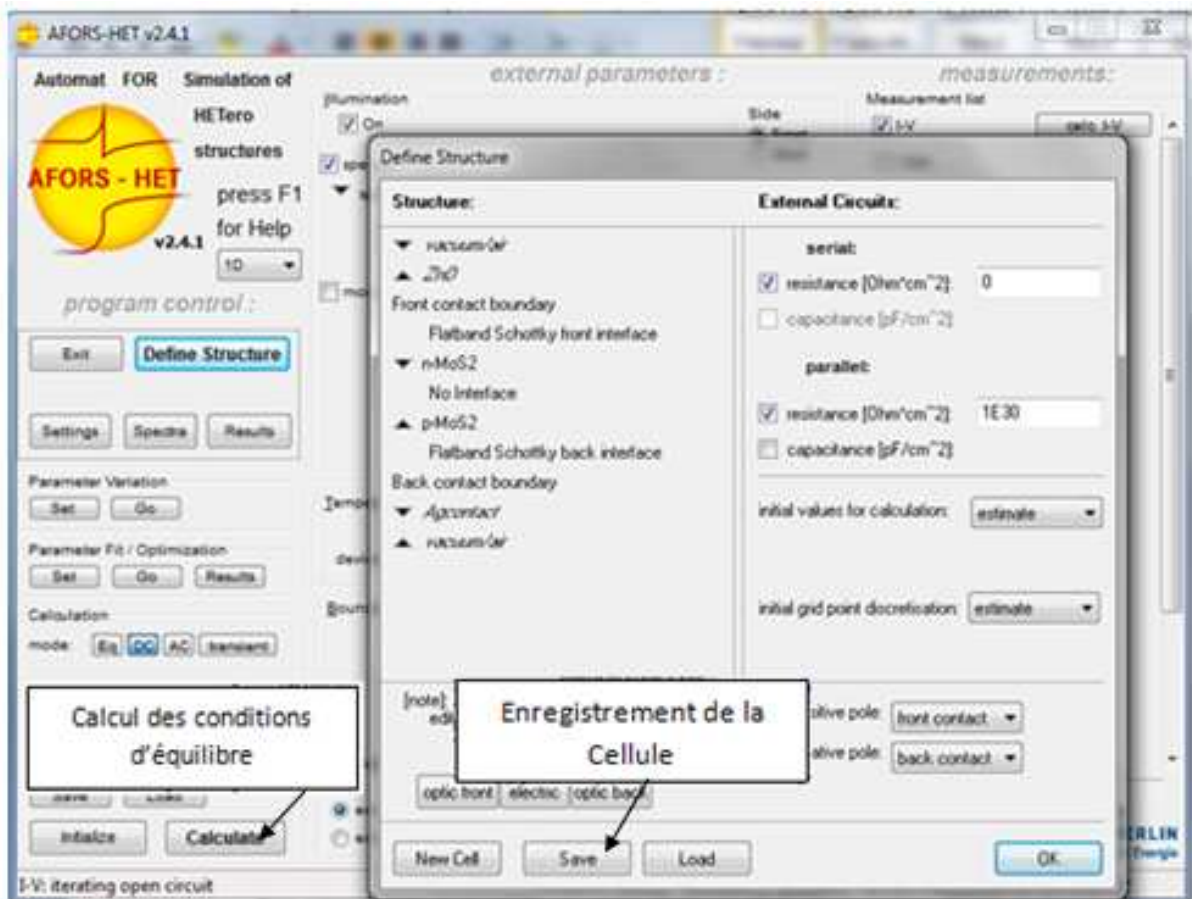
**Figure IV.2:** Fenêtre correspondante à la définition de la structure.

Après la définition de la structure, nous introduisons les paramètres nécessaires tels que l'épaisseur et les propriétés électriques (le gap, le dopage ...etc.), voir figure IV.3



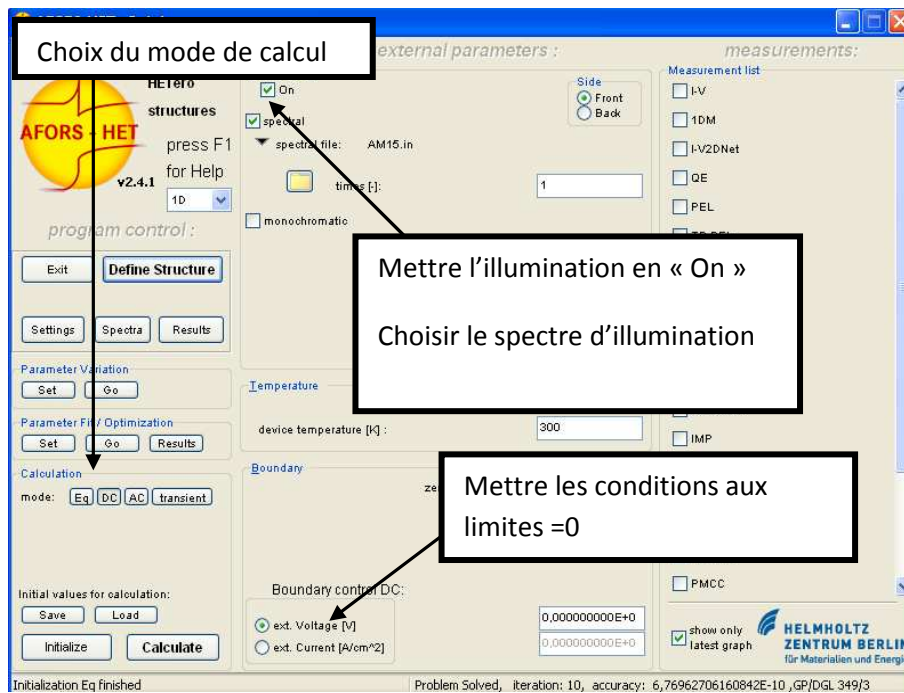
**Figure IV.3:** Introduction des différents paramètres de la cellule.

Une fois la cellule est créée et enregistrée, le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique est effectuée comme illustré sur la figure suivante.



**Figure IV.4 :** Calcul des conditions thermodynamiques de la cellule.

Pour l'illumination de la cellule, on choisit d'abord le mode de polarisation AC ou DC, on sélectionne ensuite la lumière spectrale ou monochromatique avec laquelle on veut travailler (figure IV.4). On pourra ensuite effectuer de nombreuses simulations.



**Figure IV.5:** Mode de calcul et illumination de la cellule.

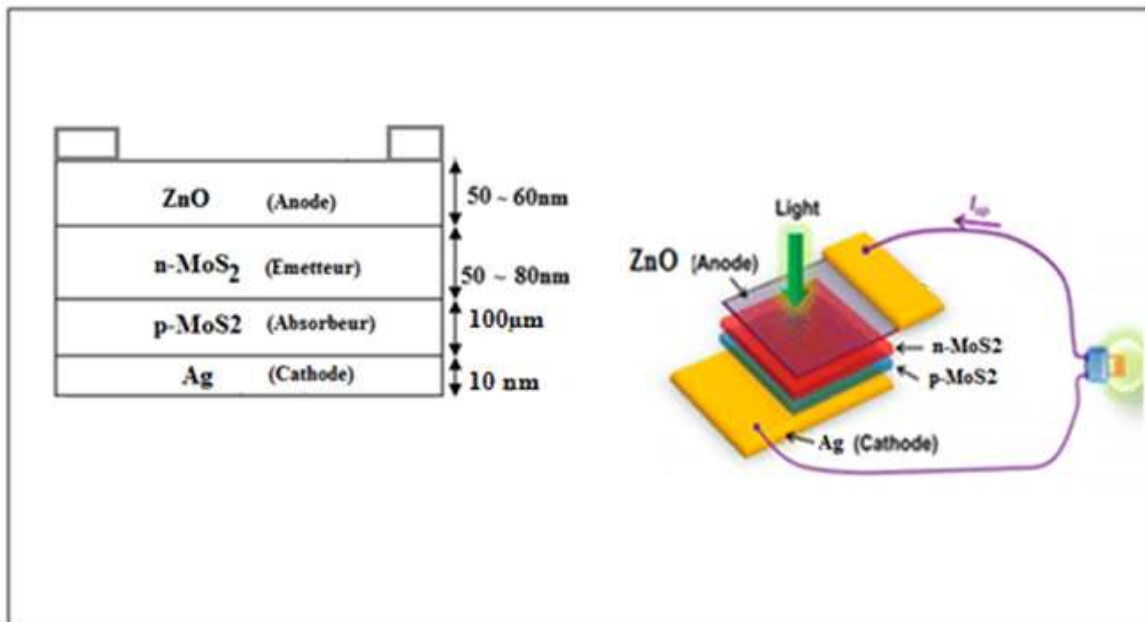
Ce logiciel AFORS-HET est utilisé par de nombreux chercheurs dans la simulation des cellules solaires.

#### IV.4. Présentation des cellules solaires à simuler

Notre étude de simulation concerne les cellules solaires à homojonctions de  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2(\text{n})/\text{MoS}_2(\text{p})/\text{Ag}$ ,  $\text{ZnO}/\text{MoSe}_2(\text{n})/\text{MoSe}_2(\text{p})/\text{Ag}$  et  $\text{ZnO}/\text{WSe}_2(\text{n})/\text{WSe}_2(\text{p})/\text{Ag}$ .

Dans toutes les simulations, nous avons choisi le ZnO comme un bon TCO qui joue un double rôle : celui d'une couche conductrice permettant de conduire les porteurs de charges jusqu'à l'électrode de collecte et de couche antireflet permettant de diminuer les pertes optiques dans la cellule.

La figure suivante présente la structure de la cellule à simple homojonction ( $\text{ZnO}/\text{MoS}_2(\text{n})/\text{MoS}_2(\text{p})/\text{Ag}$ ).



**Figure IV.6 :** Cellule solaire à homojonction à base de MoS<sub>2</sub>

Les simulations de ces structures sont effectués sous un spectre solaire AM 1,5 avec une puissance  $P=1000 \text{ w/m}^2$  et une température de la cellule de 25°C. Dans toutes les simulations, la résistance parallèle est considérée infiniment grande et la résistance série est nulle.

#### IV.5. Les paramètres de la cellule solaire à simuler

##### IV.5.1. Paramètres de la couche ZnO et la couche Ag

Comme nous l'avons cité précédemment, la couche ZnO est utilisée comme couche anti reflet et Ag comme contact métallique arrière. Les épaisseurs de ces couches sont représentées dans le tableau suivant :

couche	épaisseur
ZnO	$6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$
Ag	0.001cm

**Tableau IV.1:** Les paramètres de la couche ZnO et la couche Ag.

### IV.5.2. Propriétés électroniques de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> utilisées dans la simulation

L'ensemble des propriétés des matériaux utilisés dans la simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous

**Tableau IV-2:** Les paramètres des différentes couches des cellules

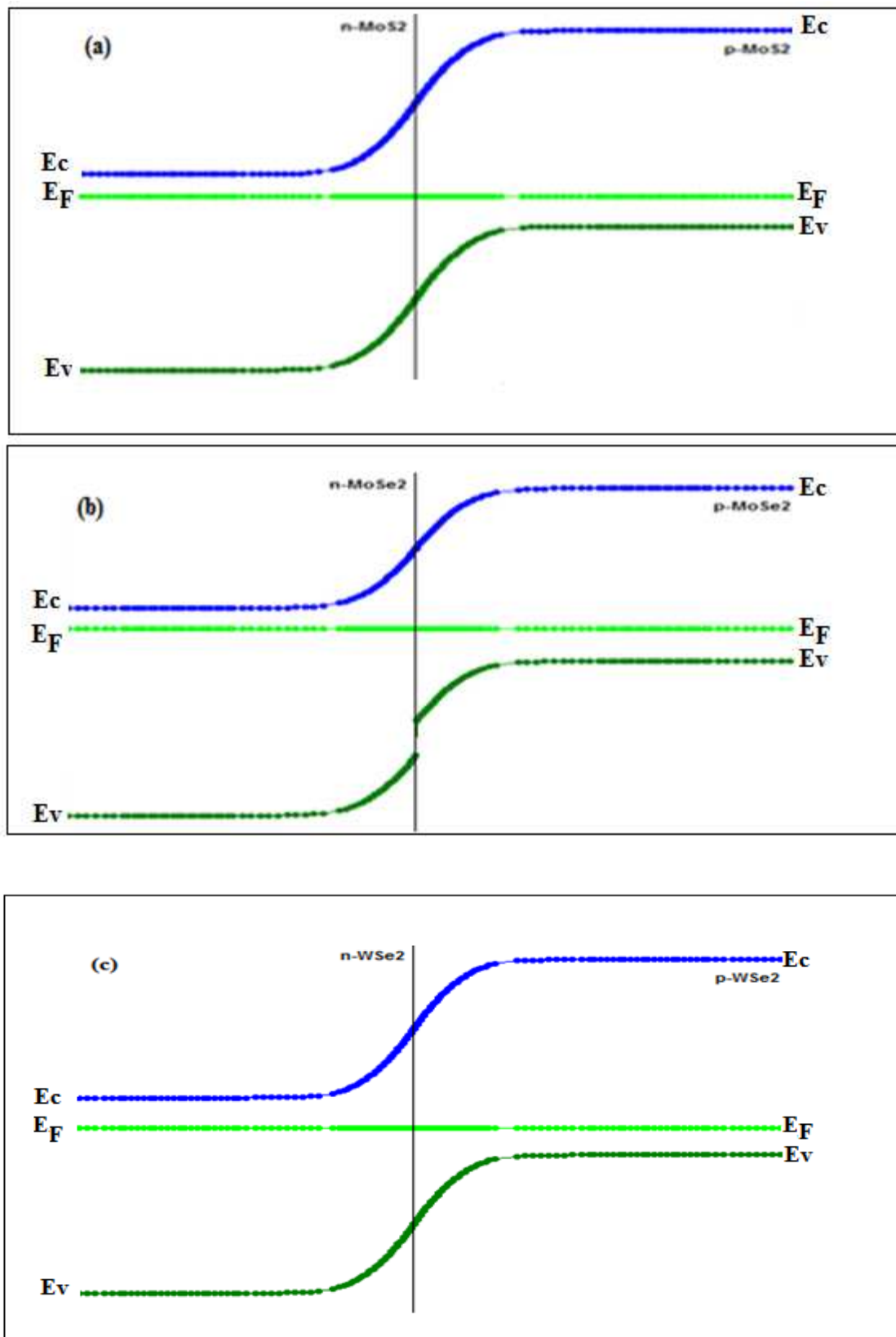
Les propriétés des matériaux utilisées	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>
$\epsilon$ (constante diélectrique)	13	15,4	12,75	-
X(affinité électronique) (eV)	4.2 [67], [69]	3.8	3,9[67] 3,4 - 4,0	~ 4,0[68]
Gap indirect (eV)	1.25	1,2	1,2	1,3
$N_D$ Dopage (cm <sup>-3</sup> ) $N_A$	$1.10^{17}$ [69]	$1,2.10^{17}$ [66]	$2.10^{17}$ [66]  $5.10^{15}$ [66]	-
Concentration en porteurs de charges $N_c / N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	$2,2.10^{18}/$ $1,8.10^{19}$ [69]	$1,05.10^{18}/$ $1,04.10^{19}$	$2,5.10^{19}/$ $3. 10^{19}$	-
Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ) electron/trou	~470/480[67] 100-150[69]	$\mu_n=10\sim 50$ [66]	$\mu_p=500$ [67] $\mu_n=100\sim 150$ [66]	-

Dans la partie suivante, nous présentons les résultats de simulation des cellules solaires à homojonction citées au paravent :

## IV.6 .Les résultats de simulations

### IV.6.1.Les Diagrammes des bandes d'énergies

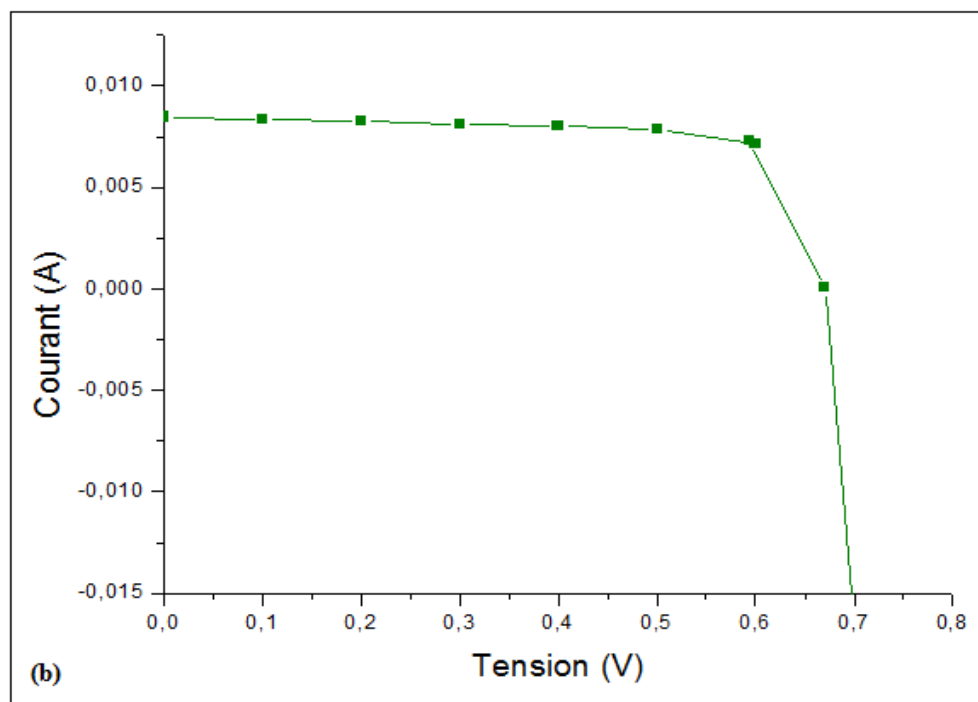
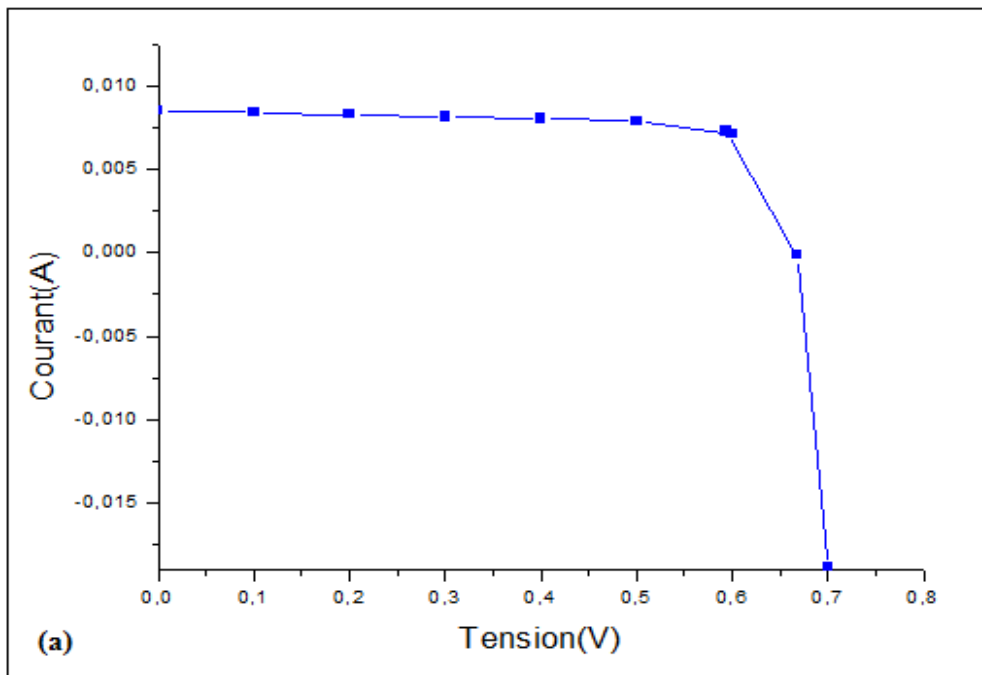
A l'équilibre thermodynamique, les niveaux de fermi sont alignés, ce qui implique une courbure de bandes de conduction et de valence ; la figure (IV.7) représente les diagrammes des bandes des cellules solaires à homojonctions.

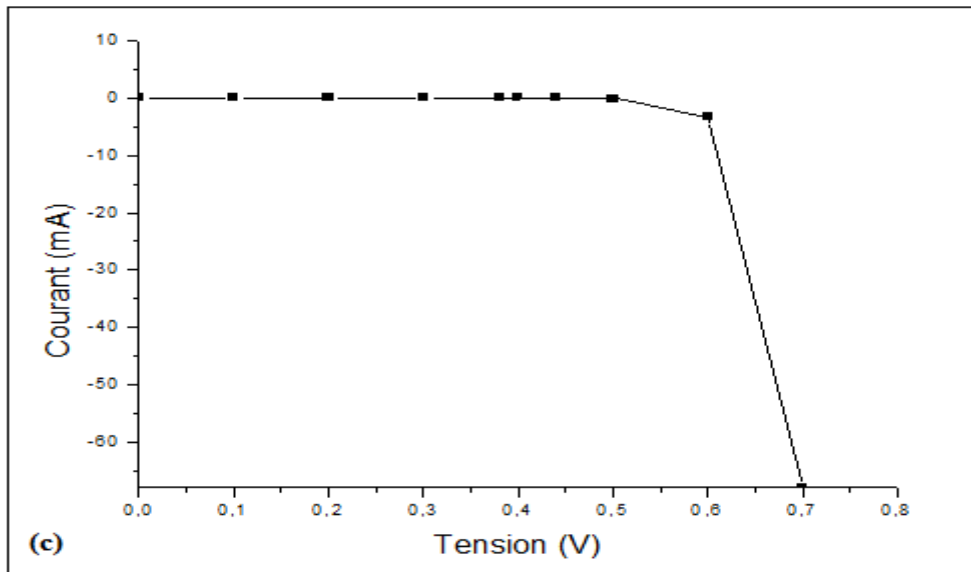


**Figure IV.7 :** Diagrammes des bandes d'énergies des cellules solaires à l'équilibre thermodynamique : (a) cellule à base de MoS<sub>2</sub>, (b) Cellule à base de MoSe<sub>2</sub>, (c) cellule à base de WSe<sub>2</sub>.

### IV.6.2. Caractéristiques courant-tension

La figure (IV.8) représente les caractéristiques courant-tension des cellules homojonction  $\text{ZnO}/\text{MoS}_2(\text{n})/\text{MoS}_2(\text{p})/\text{Ag}$ ,  $\text{ZnO}/\text{MoSe}_2(\text{n})/\text{MoSe}_2(\text{p})/\text{Ag}$  et  $\text{ZnO}/\text{WSe}_2(\text{n})/\text{WSe}_2(\text{p})/\text{Ag}$  que nous avons simulées sous AFORS-HET.





**Figure IV.8 :** Caractéristiques I(V) des cellules solaires simulées,

(a) : ZnO/MoS<sub>2</sub>(n)/MoS<sub>2</sub>(p)/Ag, (b) : ZnO/MoSe<sub>2</sub>(n)/MoSe<sub>2</sub>(p)/Ag et (c) : ZnO/WSe<sub>2</sub>(n)/WSe<sub>2</sub>(p)/Ag

**Tableau (IV.3) :** Paramètres électriques des cellules solaires simulées

Performances Cellule à	V <sub>co</sub> (mV)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
n-MoS <sub>2</sub> /p-MoS <sub>2</sub>	668	8,526	75,96	4,326
n-MoSe <sub>2</sub> /p-MoSe <sub>2</sub>	440,2	8,403	67,57	2,5
n-WSe <sub>2</sub> /p-WSe <sub>2</sub>	669,5	8,476	76,27	4,328

Les résultats de simulation que nous avons obtenus montrent que les diochalcogénures de métaux de transition étudiés dans notre travail présentent des propriétés photovoltaïques intéressantes ce qui les rend des candidats potentiels pour leur intégration dans des applications photovoltaïques.

**IV.7. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté le logiciel de simulation AFORS HET qui peut être considéré comme l'un des simulateurs les plus efficaces pour la simulation des cellules à homojonction. Nous avons présenté trois types de cellules solaires à homojonction à base des chalcogénures de métaux de transitions. Il semble que ces matériaux ont grâce à leurs propriétés d'absorption d'une grande partie de spectre solaire un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les résultats de simulation que nous avons obtenus montrent bien que les dichalcogénures de métaux de transition étudiés dans notre travail présentent des propriétés photovoltaïques intéressantes, les rendant ainsi des candidats potentiels prometteurs pour diverses applications photovoltaïques.

Les matériaux MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> suscitent un intérêt particulier car leurs caractéristiques comblent certains défauts des cellules solaires conventionnelles.

Il y a tout d'abord le facteur prix: les cellules au silicium monocristallin sont onéreuses non seulement à cause de la quantité importante de matière nécessaire, mais aussi à cause des exigences de qualité. La faible absorption optique du Si cristallin, due à la nature indirecte de sa bande interdite, implique la nécessité d'une épaisseur de 200 à 400  $\mu\text{m}$  [30]. Une grande pureté du silicium est nécessaire afin d'assurer une durée de vie importante et aussi une longueur de diffusion suffisante pour que les porteurs générés à près de 200  $\mu\text{m}$  de la zone de déplétion, puissent y arriver avant de se recombiner.

En revanche, les matériaux à haut coefficient d'absorption optique comme le MoS<sub>2</sub> ou le WS<sub>2</sub> ainsi que MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> absorbent la plus grande partie de la lumière sur une distance de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Il est donc possible de réaliser des dispositifs minces et également de moins grande pureté puisqu'il n'est plus nécessaire, comme dans le cas du Si.

Les techniques de déposition de couches minces permettent, de plus, une production à large échelle avec une consommation moindre des constituants de base, et donc un temps de retour en énergie beaucoup plus court.

Mais du point de vue de la toxicité, il serait préférable de travailler avec les matériaux MoS<sub>2</sub> et le WS<sub>2</sub> car le MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> contient le Se qui peut se combiner avec l'hydrogène et fournir du H<sub>2</sub>Se qui est hautement toxique.

Donc nous pouvons dire que ces matériaux nous ouvrent un nouvel axe de recherche intéressant dans le domaine photovoltaïque qui pourra permettre de réaliser des structures pour des dispositifs photovoltaïques plus performantes et moins onéreuses.

# Bibliographie

## *Bibliographie*

- [1] Henry Mathieu et Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques (6<sup>ème</sup> édition).
- [2] Cours : Professeur Olivier Bonnaud, Physique des Solides, des Semiconducteurs et dispositifs, Université de Rennes 1, Juin 2003.
- [3] Francis lévy, Traité des matériaux, Physique et technologie des semiconducteurs, V18, 1995.
- [4] N.BENAHMED-BENABDALLAH, Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe, thèse de magister, université ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN, 2006.
- [5] A.ABDELALI, Role du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nanoagrégats semi conducteurs de ZnS, thèse de magister, université MENTOURI CONSTANTINE
- [6] K.DJERIOUAT, Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs, Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen
- [7] F.BOUROUBA, Modélisation et simulation des contacts métal-semiconducteur à barrière inhomogène, par Faculté des Sciences, département de Physique (Sétif).
- [8] Journal of Electron Devices, Vol. 5, 2007, pp. 122-126, Etude de la jonction PN d'un semi-conducteur.
- [9] I. Sari-Ali, B. Benyoucef, B. Chikh-Bled, Etude de la jonction PN d'un semiconducteur à l'équilibre thermodynamique, Université Abou-Bakr Belkaïd, Tlemcen, Journal of Electron Devices, Vol. 5, 2007, pp. 122-126.

- [10] S.M. Sze and KWOK. Ng, Physics of semiconductor devices, third edition, Wiley-Interscience, 2007.
- [11] Cours: Philippe ROUX, Théorie générale simplifiée des semiconducteurs, jonction PN au silicium, effet transistors bipolaire, 2008.
- [12] T. DESRUES, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière, Thèse de doctorat, université de Lyon, 2009.
- [13] L.CHIBANE, O. BOUSSOM, Etude des cellules à base de matériaux organique, Thèse d'ingénieur, Université MM.TIZI-OUZOU, 2006.
- [14] W.DIB, Modélisation des structures photovoltaïques : Aspects fondamentaux et appliqués, Thèse de doctorat, Université de TLEMCEN, 2011.
- [15] K. DJERIOUAT, Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs, Thèse de magister, Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen, 2011.
- [16] Chapin D.M, Fuller C.S.and Pearson G.L, «A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into», Electrical power J.Appl; phys, vol, 25, pp.676-677, 677, (1954).
- [17] P. PETIT, Optimisation du transfert d'énergie dans les systèmes photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine Metz, 2011.
- [18] N.OLEKSIY, Simulation fonctionnement et analyse de cellule photovoltaïque à contacts interdigités ,thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de LYON, 2005.
- [19] A. DUCHATELET, Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules solaires par électro-dépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium, Thèse de doctorat de l'université LILLE 1, 2012.
- [20] Observer. Baromètre du solaire. Système Solaire Avril 2004, N° 160, pp.69-83.

- [21] Stephan Astier. Conversion photovoltaïque : de la cellule aux systèmes. Techniques de l'Ingénieur, pages p. 1–22.
- [22] Benmeddour Amor, Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, Université MENTOURI CONSTANTINE, 2010.
- [23] M. MADANI, Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couche minces, l'université de Tlemcen, 2006.
- [24] LIYUAN HAN; FUKUI, A. FUKU, N. KOIDE, N. YAMANAKA, R. High Efficiency of Dye- Sensitized Solar Cell and Module, Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006 PP.179 – 182 Digital Object Identifier 10.1109/WCPEC.2006.279411.
- [25] Communiqué de presse du NREL, 24 mars 2008, Record Makes Thin-Film Solar Cell Competitive with Silicon Efficiency. [www.nrel.gov/news/press/2008/574.html](http://www.nrel.gov/news/press/2008/574.html).
- [26] G BUGNON, High-Quality Microcrystalline Silicon for Efficient Thin-Film Solar Cells, Insights into Plasma and Material Properties, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de LAUSANNE(Suisse) ,2013.
- [27] S. PETIBON, Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE, 2009.
- [28] S. Quoizola, thèse de doctorat, 2003, Laboratoire de Physique de la Matière de L'INSA de Lyon.
- [29] Maïlys Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2012, HAL archives-ouvertes.fr

[30] C.BALLIF, Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques, thèse de doctorat, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 1998.

[31] [Molybdène-produit du jour-SCF.www.societechimiquedefrance.fr](http://www.societechimiquedefrance.fr)

[32] [https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum\\_disulfide](https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disulfide)

[33] Stefan Seegerm, Herstellung und Charakterisierung der Schichtgittersulfide MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> für photovoltaische Anwendungen, Grades Doktor, Berlin, 2006.

[34] Crystallography Reviews Review of material properties of (Mo/W) Se<sub>2</sub>-layered compound semiconductors useful for photoelectrochemical solar cells , S. Mary Delphine , M. Jayachandran , C. Sanjeeviraja ,2014.

[35] Mingxiao Ye, Dustin Winslow, Dongyan Zhang, Ravindra Pandey and Yoke Khin Yap  
Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Thin Films, department of Physics, Michigan Technological University, 1400 Townsend Drive, Houghton, MI 49931, USA; 2015.

[36] Preparation and growth of materials with layered structure, ed. R.M.A. Lieth,D.Reidel,Dordrech, Holland, 1977, vol.1.

[37] C. ZIMEI, Preparation of oriented Molybdenum disulfide thin film for photoelectrochemical energy harvesting applications, for the degree of master of science, university of SINGAPORE, 2014.

[38] Seminar II, Scanning tunneling spectroscopy of flat and curved MoS<sub>2</sub> crystals, Author: Stefan Krek, Mentor: doc. Maja Remškar, 25th March 2008, University of Ljubljana Faculty of Mathematics and Physics Department of Physics.

- [39] Emerging Energy Applications of Two-Dimensional Layered Materials, Dattatray J. Late, Chandra Sekhar Rout, Disha Chakravarty and Satyajit Ratham, Canadian Chemical Transactions, 2015.
- [40] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman and Michael S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, NATURE NANOTECHNOLOGY | VOL 7 | NOVEMBER 2012
- [41] D.Dophil, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> (où M=Mo,W ; X=S,Se), université de paris XII- VALDEMARNE, 2003.
- [42] Propriétés optiques et de transport dans des mono-couches de MoS<sub>2</sub> et dispositifs associés, Xavier MARIE (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets), ANR L'Agence nationale de la recherche Des projets pour la science, 2014.
- [43] S Tongay, J Suh, C Ataca, W Fan, A Luce, J S Kang, J Liu, C Ko, R Raghunathanan, J Zhou, F Ogletree, J Li, J C. Grossman, J Wu. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons, Scientific Reports 3, Article number.2657, 2013.
- [44] Z. Luo, Member, IEEE, Y. Huang, M. Zhong, Y. Li, J. Wu, B. Xu, H. Xu, Z. Cai, J. Peng, and J. Wengm « 1, 1.5 and 2 μm Fiber Lasers Q-switched by a Broadband Few-layer MoS<sub>2</sub> Saturable Absorber » University Xiamen 361005, China, published in IEEE, 2014.
- [45] S .MEZIANE, Etude ab-initio des chalcogénures de métaux de transition IVBX<sub>2</sub> ou VBX<sub>2</sub> (X = S, Se ou Te), Université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2014.
- [46] L. J.-POTTUZ, Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée, thèse de doctorat, l'école centrale de LYON, 2005.
- [47] J.Chang, Leonard F. Register and Sanjay K. Banerjee Comparison of Ballistic Transport Characteristics of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) n-MOSFETs, the University of Texas at Austin, 2013 IEEE.

[48] Hassiba MOUALKIA, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS).

[49] A. L. Elias, N. P-Lopez, A. C-Beltran, A.Berkdemir, Ruitao Lv, S.Feng, A. D. Long, T. Hayashi, Y. Ahm Kim, M. Endo, H. R. Gutiérrez, N. R. Pradhan, L.Balicas,T.E. Mallouk, F. Lopez-Urias, H. Terrones, and M.Terrones, Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS<sub>2</sub> Sheets: From Single Layer to Few Layers , American Chemical Society Nano 2013.

[50] J. Xia,X. Huang, L-Z. Liu, M. Wang,L. Wang, B.Huang,D-D, Zhu, J-JLi, C-Z. Gu and X-M. Meng. CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe<sub>2</sub> atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors, Royal society of chemistry, Nanoscale, 2014, 6, 8949.

[51] Y. Shi, H. Lib and L-J. Li, Recent advances in controlled synthesis of twodimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques, The Royal Society of Chemistry 2014.

[52] P. A. Chate , D. J. Sathe .P. P. Hankare. Electrical,optical and morphological properties of chemically deposited nanostructured tungsten disulfide thin films, Appl Nanosci, 2013.

[53] X. Ma, M.Shi,Thermal Evaporation Deposition of Few-layer MoS<sub>2</sub> Films, Nano-Micro Lett. 5(2), 135-139(2013).

[54] [www.biophyresearch.com/wp.../Document-technique-Raman-v01.pdf](http://www.biophyresearch.com/wp.../Document-technique-Raman-v01.pdf)

[55] N.TAMACHA, Caractérisation des couches minces de nitrure de titane obtenus par P.V.D. diagnostic du plasma, thèse de magister, université d'Oran ES-SENIA, 2008.

[56] M. BENCHIKHI, Elaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type CuInS<sub>2</sub>) et d'oxydes (de type CuMoO<sub>4</sub>), thèse de doctorat,Université TOULOUSE de 2012.

- [57] V. SCHICK, Caractérisation d'une mémoire à changement de phase Mesure de propriétés thermiques de couches minces à haute température, thèse de doctorat, Université de BORDEAUX, 2011.
- [58] Dr.A.M. Vora, Transport properties measurements in InxMoSe2 Single crystals, India, 2014.
- [59] B. ZAIDI, Etude de l'activité électronique des joints de grains dans le silicium polycristallin destiné à des applications photovoltaïques, thèse de doctorat, université de BADJI MOKHTAR, Annaba, 2014.
- [60] L.CHIBANE, Etude des propriétés électrique et structurales du semiconducteur lamellaire MoS2 pour une application photovoltaïque, thèse de magister, UMMTO, 2009.
- [61] [https://en.wikipedia.org/wiki/Transition\\_metal\\_dichalcogenide\\_monolayers](https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal_dichalcogenide_monolayers)
- [62] Y.Tsuboi, F.Wang, D. Kozawa, K. Funahashi, S. Mour, Y. Miyauchi, T. Takenobu and K. Matsuda; Enhanced Photovoltaic Performances of Graphene/Si Solar Cells by Insertion of an MoS2 Thin Film, Japan.
- [63] Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions X. Duan, C.Wang, J. C. Shaw, R.Cheng, Y. Chen, H. Li, X. Wu, Y. Tang, Q. Zhang, A.Pan, J. Jiang, R.Yu, Y. Huang and X.Duan ,nature nanotechnology, 2014.
- [64] Photoelectronic Properties of MoS2/Cds Thin Film Heterojonction, C.Wu, F.Yang, Y.Zhang, K.Wu, X.Ma, China, international conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control engineering,2015.
- [65] Electrical and photovoltaic characteristics of MoS2/Si p-n junctions L. Hao, Y. Liu, W. Gao, Z. Han, Q. Xue, H. Zeng, Z. Wu, J. Zhu, and W. Zhangm, Appleid physics (AIP), 2015.
- [66] Semiconductor Electrodes : XXXVI.Characteristics of n-MoSe2, n-and p-WSe2 Electrodes in Aqueous Solution, Fu-Ren F.Fan and Allen J.Bard, department of Chemistry,

The University of Texas at Austin, Texas 78712, J.Electrochem.Soc.:Electrochemical Science and Technology May 1981.

[67] High-performance Field-Effect-Transistors on monolayer WSe<sub>2</sub>, W. Liu, W. Cao, J. Kang, and K. Banerjee, Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, Santa Barbara, CA, 9310 ECS Transactions, 58 (7) 281-285 (2013)  
10.1149/05807.0281ecst ©The Electrochemical Society.

[68] Tunneling transport in a few monolayer-thick WS<sub>2</sub>/graphene heterojunction, T. Yamaguchi<sup>1</sup>, R.Moriya, Y. Inoue, S.Morikawa, S. Masubuchi, K. Watanabe, T.Taniguchi, and T. Machida.

[69] H. RASHID, K. S. RAHMAN, M. I. HOSSAIN, N. TABET, F. H. ALHARBI, N. AMIN, Prospects of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) as an alternative absorber layer material in thin film solar cells from numerical modeling, Chalcogenide Letters Vol. 11, No. 8, August 2014, p. 397 – 403.

## **Résumé :**

Notre travail consiste sur l'étude de la cellule photovoltaïque à base de silicium sous ses différentes structures mono et multi-jonction, il porte aussi une étude approfondie sur les chalcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2, \text{WS}_2, \text{MoSe}_2, \text{WSe}_2$ ) en passant en revues leurs propriétés électroniques et structurales et les technique de leur élaboration sous forme de couches minces ainsi que les techniques de leur caractérisation et finalement la simulation de ces couches comme couches actives dans la cellule photovoltaïque avec le logiciel Afors-Het.

**Mots-clés :** Les semiconducteurs, la cellule photovoltaïque, chalcogénures de métaux de transition  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), Afors-Het.