

# PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES DE COUCHES MINCES DE $WS_2$ ET $MoS_2$ EN VUE D'APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

THÈSE N° 1787 (1998)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Christophe BALLIF**

Ingénieur physicien diplômé EPF  
originaire de Lucens (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. F. Lévy, directeur de thèse  
Dr P. Niedermann, corapporteur  
Prof. J. Salardenne, corapporteur  
Prof. A. Shah, corapporteur

Lausanne, EPFL  
1998



## VERSION ABRÉGÉE

---

Les composés lamellaires semiconducteurs WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> ont déjà démontré, sous forme de monocristaux, leur efficacité comme éléments actifs dans des cellules photovoltaïques. Ces matériaux possédant en outre un haut coefficient d'absorption optique dans le domaine du visible, il est dès lors envisageable de les préparer sous forme de couches minces en vue de leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques. Ce travail s'intéresse au potentiel de la pulvérisation cathodique, éventuellement suivie de traitements thermiques, comme moyen de préparation de couches minces semiconductrices de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>. Les propriétés électriques et optiques des couches ainsi obtenues sont analysées par des mesures conventionnelles optiques, de conductivité, d'effet Hall et de photoconductivité. Le recours à des techniques de microscopies à champ proche comme le microscope à effet tunnel (STM) ou le microscope à force atomique (AFM) permet de déterminer les propriétés électriques et photovoltaïques des couches minces à l'échelle des cristallites (i.e. dans la gamme du nm au µm) et de faire le lien avec les propriétés de transport mesurées sur des échelles macroscopiques.

La pulvérisation cathodique réactive (gaz réactif H<sub>2</sub>S) à partir de cibles de WS<sub>2</sub> ou de MoS<sub>2</sub> donne des couches polycristallines de WS<sub>x</sub> (0.7 < x < 1.95) et MoS<sub>x</sub> (0.9 < x < 2.1), pour des températures de déposition de 70° à 600°C. Les analyses de structure et de morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), rayons X (XRD) et STM mettent en évidence des tailles maximales de grains de 20 à 30 nm ainsi que la présence de nombreux défauts structuraux.

Une étude originale par STM des premiers stades de croissance des couches minces pulvérisées indique un mode de croissance tridimensionnel avec la présence de spirales. Les grains de WS<sub>x</sub> croissent sous la forme de pyramides triangulaires avec des hauteurs de marches de 0.6 nm, correspondant à l'épaisseur d'un feuillet moléculaire.

Dans les couches pulvérisées, la variation de la conductivité électrique en fonction de la température est typique d'un semiconducteur, avec une énergie d'activation atteignant 90 meV à température ambiante. Les concentrations de porteurs sont élevées ( $n > 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ), caractéristiques d'un semiconducteur fortement dopé et les mobilités de Hall sont réduites par rapport à celles mesurées dans les monocristaux ( $\mu_H < 0.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  contre  $\mu_H \approx 200 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Les mesures STM de spectroscopie courant-tension (*I-V*) sur la surface des couches pulvérisées sont typiques d'un semiconducteur dégénéré ou d'une densité élevée d'états de surface. De telles couches ne conviennent donc pas à la réalisation de jonctions.

Afin d'améliorer les propriétés semiconductrices des couches, une nouvelle méthode de préparation est élaborée. Le procédé de fabrication, facilement transposable à grande échelle, permet d'obtenir des couches texturées dont les propriétés électroniques sont proches de celles des monocristaux. Dans un premier temps, une

---

couche amorphe de  $WS_{3-4}$  ( $MoS_{3-4}$ ) est pulvérisée à basse température ( $0^\circ C$ ) sur un substrat recouvert d'une fine couche intermédiaire de Ni ou de Co (10 nm). Ensuite, le tout est recuit sous flux d'argon de  $750$  à  $950^\circ C$  pendant 1 heure. La présence de Co ou de Ni pendant le recuit permet une amélioration drastique de la cristallisation par rapport à la situation où la couche est déposée directement sur le substrat. Des éléments tels le Ni ou le Co sont appelés par la suite promoteurs de cristallisation. Après le recuit, ils restent dans les couches minces sous forme de grains de  $NiS_x$  ou de  $CoS_x$ . Les couches obtenues par ce procédé pulvérisation/recuit sont constituées de cristallites de  $WS_2$  de taille latérale de  $1$  à  $5 \mu m$  et d'épaisseur de  $50$  à  $100$  nm, orientées avec les plans basaux parallèles au substrat. Les coefficients de transmission et de réflexion optiques des couches sont semblables à ceux mesurés sur les monocristaux de  $WS_2$ , avec en particulier des pics d'absorption excitonique de même intensité à  $1.94$  et  $2.36$  eV. Les couches sont photoconductrices pour les photons dont l'énergie est supérieure à la bande interdite indirecte du  $WS_2$  à  $1.35$  eV. Elles sont de type p avec une concentration de porteurs de  $10^{23} m^{-3}$  et une mobilité de Hall de  $5-10 \times 10^4 m^2 V^{-1} s^{-1}$ . La mobilité de Hall est activée thermiquement avec une énergie d'activation de l'ordre de  $60-90$  meV entre  $200$  et  $320K$ . Les mécanismes de transport (mobilité, photoconduction) sont contrôlés principalement par les barrières de potentiel aux joints de grains.

Des mesures STM de spectroscopie  $I-V$  avec et sans illumination montrent que les surfaces planes (002) des cristallites de  $WS_2$  ont une faible densité d'états de surface, comme dans le cas des monocristaux. L'utilisation d'un AFM avec une pointe conductrice permet de montrer que les phases de  $NiS_x$  et de  $CoS_x$  sont métalliques, alors que les bords des grains de  $WS_2$  sont des semiconducteurs dégénérés.

Une détermination plus quantitative des propriétés intrinsèques des cristallites de  $WS_2$  a demandé le développement d'un moyen inédit de caractérisation: un réseau d'électrodes triangulaires en or, ayant chacune une surface de l'ordre de  $0.2 \mu m^2$ , est d'abord évaporé sur une couche de  $WS_2$ . Ensuite, les propriétés de chaque contact établi entre les électrodes métalliques et la couche mince sont mesurées au moyen d'un microscope AFM. Les électrodes déposées sur les cristallites plats de  $WS_2$  forment des diodes rectifiantes avec la couche mince. Les facteurs d'idéalité de ces diodes sont compris entre  $1.15$  et  $2$ , et les hauteurs de barrière avec l'or valent de  $0.56$  à  $0.74$  eV. Sous illumination certaines diodes présentent des tensions en circuit ouvert jusqu'à  $500$  mV. Les photodiodes collectent tous les porteurs photo-excités sur une surface d'environ  $20 \mu m^2$ , c'est-à-dire la taille typique des cristallites de  $WS_2$ . Les différentes mesures effectuées sur les micro-contacts clarifient le rôle respectif des cristallites de  $WS_2$  et des joints de grains dans les mesures macroscopiques (effet Hall, photoconduction, diodes).

Grâce à l'addition de promoteurs de cristallisation lors du recuit de couches amorphes de  $WS_{3-4}$ , il est donc possible d'obtenir des couches minces avec des cristallites dont les propriétés semiconductrices sont adaptées à la réalisation de dispositifs photovoltaïques.

## ABSTRACT

---

Single crystals of layered semiconductors such as WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> have already proven their efficiency as active elements in photovoltaic cells. Due to their high optical absorption coefficient in the visible range, these materials could be used in the form of thin films in photovoltaic devices. In this work, we explore the potential of the sputtering technique to prepare semiconducting films of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>. The influence of thermal treatments on the films is also examined. The study focuses on the electrical and optical properties of the films. They are determined by conventional conductivity, Hall effect, photoconductivity and reflection-transmission measurements. With the help of scanning probe microscopes like the scanning tunneling microscope (STM) or the atomic force microscope (AFM), the local electrical and photovoltaic properties are measured down to the nanometer scale and the relationships with the properties measured over macroscopic distances are established.

Reactive sputtering (with H<sub>2</sub>S reactive gas) from a WS<sub>2</sub> or a MoS<sub>2</sub> target yields polycrystalline WS<sub>x</sub> (0.7 < x < 1.95) and MoS<sub>x</sub> (0.9 < x < 2.1) films, at deposition temperatures between 70° and 600°C. The structural analyses, based on transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and STM, reveal a maximum grain size of 20-30 nm, as well as a high density of stacking faults.

An original STM study of the initial growth of sputtered films shows a three-dimensional growth mode including some spiral growth. The grains grow in the shape of trigonal pyramids, with step heights of 0.6 nm corresponding to the thickness of one single WS<sub>2</sub> molecular layer.

In the sputtered films, the variation of the electrical conductivity versus the temperature shows a typical semiconductor behavior with an activation energy of up to 90 meV at room temperature (RT). The high carrier concentrations ( $n > 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) indicate an important level of doping and the Hall mobilities ( $\mu_H < 0.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) are smaller than those measured in single crystals against ( $\mu_H \approx 200 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). STM current-voltage (*I-V*) spectroscopy on the sputtered film surface is typical of a degenerate semiconductor or of a high density of surface states. The films are therefore not suitable for the preparation of junctions.

In order to improve the semiconducting properties of the film, a new preparation method is developed. The fabrication process, which can easily be scaled up, produces WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> films with electronic properties close to those of single crystals. Firstly, an amorphous WS<sub>3-4</sub> film is sputter-deposited at low temperature (0°C) on a substrate coated with a thin (10 nm) layer of nickel or cobalt. Secondly, the film is annealed for one hour under an argon flow between 750°C and 950°C. By predepositing Ni or Co the crystallinity, the grain size and the texture of the films are spectacularly improved. Elements such as Ni or Co are hereafter named crystallization promoter. After

annealing, they remain in film in the form of  $\text{NiS}_x$  or  $\text{CoS}_x$  droplets. Films obtained by this sputtering/annealing process show large (1-5 $\mu\text{m}$ ) and thick (50-200 nm) grains with their  $c$  axis oriented perpendicular to the substrate. Optical reflection and transmission coefficients are similar to those measured on  $\text{WS}_2$  single crystals, with excitonic absorption peaks of same intensity at 1.94 and 2.36 eV. The films are photoconductive when illuminated with photons whose energy is superior to 1.35 eV, which corresponds to the indirect bandgap of  $\text{WS}_2$ . The conductivity is of p type with a carrier concentration of about  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  and a Hall mobility of  $5\text{-}10 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  at RT. The Hall mobility is thermally activated with an activation energy of 60-90 meV between 200 et 320K. The transport properties (mobility, photoconductivity) are mainly controlled by the potential barriers at grain boundaries.

STM  $I$ - $V$  spectroscopy with and without illumination shows that the flat (002) surfaces of the  $\text{WS}_2$  crystallites in the films have a low density of surface states, similarly to the single crystal (002) surfaces. Measurements using an AFM mounted with a conductive tip indicate that the  $\text{NiS}_x$  phases in the film are metallic while the  $\text{WS}_2$  grain edges are typical of a degenerate semiconductor.

In order to characterize more quantitatively the local electronic properties of the films an innovative characterization technique is introduced. A lattice of triangular gold electrodes, each electrode having a typical area of  $0.2 \mu\text{m}^2$ , is evaporated on the p-type  $\text{WS}_2$  film. With the help of an AFM, the current-voltage characteristics of the contacts between the gold electrodes and the  $\text{WS}_2$  film are measured. The electrodes deposited on flat  $\text{WS}_2$  crystallites form rectifying diodes with the underlying grains. Barrier heights of 0.56 - 0.74 eV and diode ideality factors between 1.15 and 2 are determined. Under illumination, open-circuit voltages of up to 500 mV can be measured on some contacts. The photodiodes collect all carriers photo-excited on a surface of about  $20 \mu\text{m}^2$ , i.e. the typical size of the  $\text{WS}_2$  crystallites. The various experiments performed on the micro-contacts clarify the respective roles of the crystallites and the grain boundaries in the macroscopic measurements (photoconductivity, Hall effect, diodes).

The use of crystallization promoters during the annealing of  $\text{WS}_{3-4}$  films therefore proves fruitful for the preparation of semiconducting films. The  $\text{WS}_2$  crystallites inside these films are suitable for the preparation of solid-state photodiodes, what is a first step towards the realization of photovoltaic devices based on  $\text{WS}_2$  or  $\text{MoS}_2$  thin films.

# TABLE DES MATIÈRES

---

VERSION ABRÉGÉE.....	I
ABSTRACT .....	III
1 INTRODUCTION .....	1
1.1 But du travail .....	1
1.2 Guide de lecture .....	1
1.3 Motivation de la recherche: le photovoltaïque .....	3
1.4 Fonctionnement d'une cellule solaire. ....	4
1.5 La situation dans le domaine des cellules solaires.....	6
1.6 Le cas du WS <sub>2</sub> et du MoS <sub>2</sub> .....	8
1.7 Le projet EURO-TMDC .....	9
2 PROPRIÉTÉS DU WS <sub>2</sub> ET DU MOS <sub>2</sub> .....	11
2.1 Monocristaux .....	11
2.1.1 Structure cristalline .....	11
2.1.2 Propriétés optiques et structure de bandes .....	13
2.1.3 Propriétés électriques.....	16
2.2 Couches minces .....	20
2.3 Applications des composés lamellaires .....	22
2.3.1 Dans l'industrie.....	22
2.3.2 Dans la recherche.....	22
3 PRÉPARATION DES COUCHES MINCES.....	25
3.1 Pulvérisation cathodique.....	25
3.2 Couches pulvérisées.....	26
3.3 Couches recuites .....	27
3.3.1 Recuits avec des promoteurs de cristallisation .....	28
4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION .....	29
4.1 Mesures de structure, composition et morphologie .....	29
4.1.1 Structure cristalline et identification des phases.....	29
4.1.2 Composition.....	30
4.1.3 Morphologie .....	31
4.2 Mesures des propriétés électriques et optiques.....	31
4.2.1 Conductivité.....	31
4.2.2 Mesures d'effet Hall .....	33
4.2.3 Photoconduction .....	35
4.2.4 Constantes optiques .....	37
4.2.4.1 Mesures de réflexion transmission .....	38
4.2.4.2 Ellipsométrie.....	40

---

4.3 Microscopies à sonde locale .....	40
4.3.1 Introduction .....	41
4.3.2 Le microscope à effet tunnel .....	43
4.3.2.1 Appareillage expérimental.....	45
4.3.2.2 Mesures de courant tunnel photo-induit.....	45
4.3.3 Le microscope à force atomique.....	47
4.3.3.1 Appareillage expérimental.....	49
4.3.3.2 Courant AFM .....	49
4.4 Autres mesures .....	50
4.4.1 XPS.....	50
4.4.2 Photoélectrochimie.....	50
5 PROPRIÉTÉS DES COUCHES PULVÉRISÉES .....	51
5.1 Composition, structure, morphologie.....	51
5.2 Etude par STM des premiers stades de croissance.....	55
5.2.1 Introduction .....	55
5.2.2 Préparation.....	55
5.2.3 Résultats .....	56
5.2.4 Discussion .....	60
5.2.5 Conclusion.....	62
5.3 Propriétés électriques et optiques .....	62
5.3.1 Résistivité, effet Hall.....	62
5.3.2 Propriétés optiques .....	65
5.3.3 Couches minces de MoS <sub>2</sub> .....	66
5.3.4 Jonctions.....	67
5.3.5 Recuit en atmosphère de soufre.....	67
5.4 Discussion .....	67
5.5 Conclusion.....	72
6 RECUITS DE COUCHES AMORPHES.....	73
6.1 Structure .....	73
6.2 Propriétés optiques et électriques .....	74
6.3 Conclusion.....	75
7 COUCHES RECUITES AVEC UN PROMOTEUR DE CRISTALLISATION .....	77
7.1 Introduction .....	78
7.2 Résultats généraux.....	79
7.3 Structure, composition, morphologie .....	79
7.3.1 Couches recuites avec du Ni.....	79
7.3.2 Autres promoteurs de cristallisation.....	81
7.3.3 Morphologie .....	82
7.4 Mécanismes de cristallisation.....	84
7.5 Propriétés optiques .....	87
7.5.1 Simulations.....	88
7.5.2 Couches minces .....	89
7.5.3 Mesures optiques à basse température .....	91



---

7.5.4 Influence de la température de recuit.....	92
7.6 XPS .....	93
7.7 Conductivité et effet Hall.....	93
7.8 Photoconduction .....	95
7.9 Préparation de jonctions macroscopiques.....	98
7.9.1 Photoélectrochimie .....	99
7.10 Discussion.....	99
7.11 Conclusion .....	102
<b>8 ETUDES DES PROPRIÉTÉS LOCALES PAR MICROSCOPIE A CHAMP PROCHE.....</b>	<b>103</b>
8.1 Introduction.....	103
8.2 Surface des couches de WS <sub>2</sub> .....	104
8.3 Courant tunnel photo-induit.....	106
8.4 Caractérisations électriques AFM.....	110
8.4.1 Pointes conductrices en diamant dopé.....	110
8.4.2 Cartes de courants.....	110
8.5 Discussion.....	113
8.6 STM et AFM électrique: avantages et inconvénients.....	114
8.7 Conclusion .....	115
<b>9 CONTACTS SUB-MICROMÉTRIQUES POUR LA CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE WS<sub>2</sub> .....</b>	<b>117</b>
9.1 Introduction.....	117
9.2 Détails expérimentaux .....	118
9.2.1 Préparation des masques d'évaporations .....	119
9.2.2 Dispositif AFM.....	119
9.3 Résultats et discussion .....	120
9.3.1 Dépôt des microcontacts .....	120
9.3.2 Cartes de courant .....	121
9.3.3 Micro-cellules solaires.....	123
9.3.4 Transitions des propriétés intrinsèques des cristallites aux propriétés macroscopiques des couches.....	126
9.4 Conduction dans les couches minces de WS <sub>2</sub> .....	127
9.5 Intérêt de la technique des contacts sub-micrométriques .....	128
9.6 Conclusion .....	129
<b>10 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>131</b>
<b>ANNEXE A: COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE À CHAMP PROCHE .....</b>	<b>135</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>137</b>
<b>PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES .....</b>	<b>143</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>CURRICULUM VITAE</b>	



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

---

### 1.1 But du travail

Les objectifs de ce travail sont, d'une part, d'étudier les propriétés électriques et optiques de couches minces de bisulfure de tungstène ( $WS_2$ ) et bisulfure de molybdène ( $MoS_2$ ) obtenues par pulvérisation cathodique et, d'autre part, de tenter d'optimiser ces propriétés en vue d'une éventuelle application photovoltaïque. Les couches sont préparées par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence suivi d'un éventuel traitement post-déposition. Les études antérieures sur les couches minces pulvérisées de  $MoS_2$  visaient essentiellement à l'optimisation de leurs propriétés tribologiques. La présente étude vise en revanche à une amélioration des propriétés semiconductrices des couches, ce qui amènera l'emploi de paramètres ou de procédés de déposition différents de ceux utilisés pour la préparation des revêtements lubrifiants.

Les mesures usuelles de transport électrique et de propriétés optiques (conductivité, effet Hall, photoconduction, réflexion-transmission) sont complétées par des caractérisations basées sur l'emploi de microscopes à champ proche, comme le microscope à effet tunnel (STM) ou le microscope à force atomique (AFM). Ces outils rendent possibles l'étude à l'échelle des cristallites (micromètre et en dessous) des propriétés morphologiques, électriques ainsi que du potentiel photovoltaïque des couches minces. Ils permettent en outre de corrélérer les propriétés mesurées localement à celles déterminées sur des distances macroscopiques.

### 1.2 Guide de lecture

Le premier chapitre situe le cadre de la recherche effectuée, à savoir une recherche de base sur des matériaux avec un potentiel d'utilisation dans le domaine photovoltaïque. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire et la situation actuelle dans le domaine du photovoltaïque y sont brièvement rappelés. Ce travail est

issu d'un partenariat dans le cadre du projet européen EURO-TMDC, dont un court descriptif est donné en fin de chapitre.

Le deuxième chapitre constitue un résumé des propriétés connues du  $\text{MoS}_2$  et du  $\text{WS}_2$ , ainsi que de leurs voisins chimiques le  $\text{MoSe}_2$  et le  $\text{WSe}_2$ . Une description succincte de l'application de ces matériaux dans l'industrie et dans la recherche y figure.

Le chapitre 3 décrit les procédés de fabrication des couches étudiées dans ce travail. Deux types de couches aux propriétés bien distinctes sont préparées: d'une part, les couches pulvérisées directement sur un substrat chauffé, dont les propriétés sont décrites dans le chapitre 5 et, d'autre part, les couches recuites avec un promoteur de cristallisation qui sont l'objet des chapitres 7 à 9. Ces dernières sont les plus intéressantes du point de vue photovoltaïque.

Le chapitre 4 passe en revue les différents moyens de caractérisation des couches minces. Un accent particulier est mis sur les techniques de balayages à champ proche (STM, AFM). Ces outils s'imposent dans le domaine des couches polycristallines, d'abord parce qu'ils permettent d'avoir accès de manière quantitative à la topographie de la surface et ensuite parce qu'ils donnent accès aux propriétés électriques locales des couches minces. L'utilisation de ces techniques est au coeur des chapitres 8 et 9.

Les chapitres concernant les résultats (5 à 9) traduisent assez fidèlement le déroulement logique de la recherche.

Le chapitre 5 se concentre sur les propriétés des couches pulvérisées. Leur propriétés électriques et optiques y sont mises en relation avec leur microstructure. La partie la plus originale du chapitre 5 est l'étude par STM des premiers stades de croissance des couches minces et la mise en évidence d'un mode de croissance en spirale, avec des formes de pyramides triangulaires. Les qualités semiconductrices des couches obtenues par pulvérisation sont cependant insuffisantes pour une application photovoltaïque, ce qui a entraîné la mise au point du deuxième procédé de fabrication, dont traitent les chapitres 7 à 9.

Dans le chapitre 6, des couches pulvérisées à basse température ( $0^\circ\text{C}$ ) sont recuites après la déposition, alors que le chapitre 7 est consacré à la description des mêmes couches recuites cette fois avec des promoteurs de cristallisation. Les propriétés électriques et optiques sont mises en relation avec celles des monocristaux. Elles sont en de nombreux points semblables (constantes optiques, photoconduction), excepté pour la difficulté à réaliser des jonctions solides.

Le chapitre 8 fait état des mesures de STM et d'AFM conducteur. Ces instruments permettent de mettre en évidence, d'une part, la photosensibilité des cristallites de  $\text{WS}_2$  ainsi que leur faible densité d'état de surfaces et, d'autre part, le fort dopage des bords de grains dans les couches minces.

Dans le chapitre 9, la préparation d'un réseau d'électrodes sub-micrométriques est appliquée à la caractérisation quantitative des propriétés des cristallites et des bords de grains. Les propriétés électriques de ces micro-jonctions sont étudiées en les contactant avec la pointe conductrice d'un AFM. Les électrodes en contact avec une cristallite de  $\text{WS}_2$  forment des micro-cellules solaires, dont les tensions en circuit ouvert peuvent atteindre 500 mV. Enfin, la synthèse des résultats obtenus dans les chapitre 7 à 9 permet de décrire les propriétés de transport électrique dans les couches minces recuites avec des promoteurs de cristallisation.

### 1.3 Motivation de la recherche: le photovoltaïque

Le MoS<sub>2</sub> le WS<sub>2</sub> sont des semiconducteurs avec un haut coefficient d'absorption et une bande interdite permettant l'absorption d'une grande partie du spectre solaire. Ce sont donc des candidats potentiels pour être l'élément actif d'une cellule solaire. Ils ont de plus déjà démontré leur efficacité dans des cellules photoélectrochimiques (cf. chap. 2).

En cette fin de 20<sup>ème</sup> siècle, un effort accru dans le domaine de l'énergie solaire en particulier et dans celui des énergies renouvelables en général s'impose pour trois raisons:

1) L'utilisation intensive des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) met en péril l'écosystème mondial: la combustion de ces matériaux entraîne entre autre le dégagement de gaz carbonique, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète <sup>(1)</sup>. Les résultats d'un tel réchauffement pourraient être difficilement maîtrisables et catastrophiques pour l'humanité.

Les effets plus locaux de la consommation de combustibles fossiles se font sentir dans de nombreuses villes (Athènes, Bangkok, Tokyo...): la pollution de l'atmosphère provoque ainsi chez un nombre croissant de personnes fragiles (enfants et personnes âgées) des troubles respiratoires et n'épargne pas non plus le patrimoine culturel, accélérant l'oeuvre du temps dans la dégradation de monuments historiques (l'Acropole à Athènes ou les monuments de Rome, par exemple).

2) Les énergies renouvelables peuvent être un facteur de développement non négligeable pour un grand nombre de pays pauvres: les énergies renouvelables ont l'avantage d'être disponibles localement et de ne pas être tributaires de réseaux d'approvisionnement nécessitant une infrastructure lourde et coûteuse.

3) Les énergies fossiles sont par définition disponibles en quantités limitées. Même si la courbe de découverte de nouveaux gisements suit la courbe de consommation, il apparaît probable, selon de nombreuses estimations, qu'à terme d'une cinquantaine d'année des problèmes d'approvisionnement pourraient se faire sentir.

Il est souhaitable que les six milliards d'habitants de la planète aient un jour accès à l'énergie aussi facilement que les habitants des pays industrialisés (environ 700 millions de personnes). Mais si chaque habitant de la planète devait consommer autant d'énergie fossile que ne le font les occidentaux actuellement, il en résulterait une augmentation aiguë de la pollution et une pénurie de matière. La réduction de la consommation d'énergie fossile s'impose donc comme un défi pour la société

---

<sup>(1)</sup> Selon le rapport de 1996 de la Convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique, il y a maintenant un consensus de la communauté scientifique pour admettre l'origine anthropique du réchauffement de la planète.

occidentale, tout comme la mise en place de stratégies alternatives basées sur les énergies renouvelables. Entre autre, le recours au photovoltaïque pour la production d'une partie de l'électricité est l'une des voies à explorer.

A ce jour, le photovoltaïque a trouvé son utilité dans des applications à petites échelles: alimentation de calculateurs de poche, source d'électricité pour maisons ou systèmes de transmissions isolés (relais de télécommunication, bateau en mer), ou encore pour satellites en orbite. Dans les pays en voie de développement de nombreux projets ont été ou sont en passe d'être réalisés: l'électrification des régions rurales par le photovoltaïque permet le fonctionnement des pompes à eau, l'éclairage nocturne, l'alimentation d'une radio...

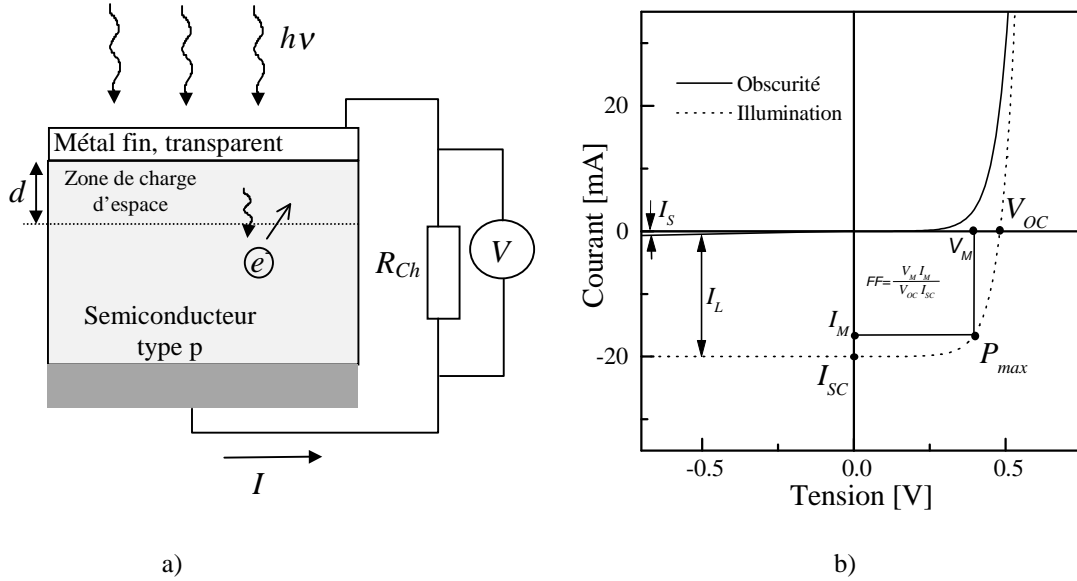
Plusieurs projets allant de la pose de modules sur les toits de villas individuelles à la réalisation de véritables centrales ont vu le jour ces dix dernières années. Le courant produit par des installations connectées au réseau y est généralement injecté au moyen d'un onduleur qui transforme le courant continu en un signal alternatif. Le prix actuel des panneaux solaires (typiquement 5-7 Fr./Wp<sup>(2)</sup>) et des équipements annexes (fixation des panneaux, onduleurs) ne permet cependant pas de produire de l'électricité à des prix compétitifs (typiquement 0.8-1.2 Fr./kWh, contre 0.1-0.3 Fr./kWh pour l'électricité provenant d'autres sources). Le prix élevé des panneaux trouve son origine dans la cherté des cellules au silicium monocristallin qui constituent l'essentiel de la production et dans le faible volume de production. A plus long terme, des baisses substantielles de prix des modules solaires sont envisageables, grâce à la production de masse de cellules en couches minces (cf. §1.5). Le développement des techniques de couches minces ainsi qu'une prise en compte des coûts externes liés à la consommation des énergies fossiles (impact sur l'environnement, sur la santé) pourraient, d'ici une dizaine d'année, rendre le photovoltaïque compétitif avec les sources d'énergies traditionnelles (pétrole, nucléaire ...).

## 1.4 Fonctionnement d'une cellule solaire.

Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire lorsque la source de lumière est le soleil, convertit l'énergie lumineuse en courant électrique. La figure 1.1a montre une cellule à barrière de Schottky. Ce type très simple de cellule apparaît à plusieurs reprises dans ce travail. Le dispositif est constitué d'un corps absorbant semiconducteur de type p (Si, GaAs, WS<sub>2</sub> par exemple), mis en contact avec une couche métallique suffisamment fine pour laisser passer la lumière (10 nm d'Al par exemple, ou un oxyde transparent conducteur comme du ZnO, du SnO<sub>2</sub> ou de l'ITO). Il s'établit, entre l'interface métallique et le volume du semiconducteur, une zone de charge d'espace d'épaisseur  $d$  et un champ électrique interne qui permet de séparer les paires électron-trou générées par les photons pour les injecter dans le circuit électrique extérieur.

---

<sup>(2)</sup> Wp = Watt peak, 1 Watt de puissance de sortie sous illumination de 1000 W/m<sup>2</sup>.



**Fig. 1.1** a) Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque à barrière de Schottky. b) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire avec et sans illumination.

Dans le noir, une cellule photovoltaïque est un dispositif redresseur (i.e. une diode) dont la caractéristique courant tension ( $I-V$ ) est donnée par [1]

$$I = I_S (e^{qV/nkT} - 1) \quad (1.1)$$

$$I_S = AA^{**} T^2 e^{-\phi_B/kT} \quad (1.2)$$

$T$  est la température,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\phi_B$  la barrière de Schottky apparaissant à l'interface entre le métal et le semiconducteur ( $\sim 0.5-1$  eV).  $n$  est le facteur d'idéalité de la diode valant typiquement entre 1 et 2,  $A$  la surface active et  $A^{**}$  la constante effective de Richardson.

Sous illumination, les paires électron-trou créées dans le semiconducteur, sont balayées par le champ électrique interne et produisent un courant  $I_L$ . Le courant  $I_L$  passe dans le circuit extérieur à travers une résistance de charge  $R_{ch}$ , ce qui induit une auto-polarisation  $V$  de la cellule. Dans le modèle le plus simple (modèle linéaire), qui stipule la superposition des courants d'obscurité et d'illumination,  $I$  et  $V$  sont reliés par [1]

$$I = I_S (e^{qV/nkT} - 1) - I_L \quad (1.3)$$

Les caractéristiques  $I-V$  dans le noir et dans l'obscurité d'une cellule solaire typique sont représentées dans la figure 1.1b. A tension nulle ( $R_{ch} = 0$ ), le courant de court-circuit  $I_{SC} = I_L$ . Pour une résistance de charge infinie, la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  vaut

$$V_{OC} = nkT/q \ln(1 + I_L/I_S) \quad (1.4)$$

Pour un point ( $V_M, I_M$ ) de la courbe  $I-V$ , la puissance utile  $P_{Max}$  dissipée sur la charge est maximale. C'est le point de fonctionnement usuel d'une cellule solaire. Le

facteur de remplissage  $FF$  (Fill Factor) et le rendement  $\eta$  d'une cellule solaire sont définis respectivement par

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad \eta = \frac{P_{Max}}{P_L} \quad (1.5)$$

où  $P_L$  est la puissance lumineuse incidente.

Un rendement maximum est obtenu pour des hautes valeurs de  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  et une forme rectangulaire prononcée de la courbe  $I$ - $V$  sous illumination (i.e,  $FF$  proche de 1).

En première approximation, les valeurs de  $I_L$  sont déterminées principalement par les propriétés de volume du semiconducteur [2]: la bande interdite  $E_g$  qui sélectionne les photons avec une énergie au-dessus de  $E_g$ , les longueurs de pénétration de la lumière, la longueur de diffusion  $L_D$  des porteurs minoritaires. En principe, les porteurs excités dans la zone de déplétion sont immédiatement séparés par le champ interne et contribuent à  $I_L$ . En revanche, les porteurs excités dans le semiconducteur en dehors de la zone de déplétion doivent parcourir une certaine distance avant d'atteindre la zone active. Si cette distance est plus grande que la longueur de diffusion, alors le porteur excité se recombine avant de pouvoir participer au courant  $I_L$ . Une collection efficace du courant a lieu si la longueur de diffusion est plus grande que la longueur caractéristique d'absorption optique  $\alpha^{-1}$ , c'est-à-dire si  $L_d > \alpha^{-1}$ . Les tensions en circuit ouvert sont reliées aux propriétés de l'interface (et à la valeur de la bande interdite  $E_g$ ). Une haute densité d'états de surface peut bloquer le niveau de Fermi et entraîner un potentiel de diffusion plus faible, des états au milieu de la bande interdite peuvent favoriser la recombinaison d'interface ou dans la zone de charge d'espace, augmentant le courant de saturation  $I_S$  et par conséquent diminuant  $V_{OC}$  via la relation (1.4).

## 1.5 La situation dans le domaine des cellules solaires

Le tableau I.1 illustre les records de rendement obtenus avec différents matériaux dans des cellules solaires. Une distinction est faite entre les cellules "prototypes" et les modules. La taille des premières est souvent de l'ordre du  $\text{cm}^2$  et elles n'ont pas encore dépassé le stade du laboratoire. Les modules ont eux une taille minimale de plusieurs centaines de  $\text{cm}^2$  et sont un pas significatif vers la commercialisation. Tous les résultats sont donnés pour les conditions standards d'éclairage, AM1.5 (spectre solaire au niveau du sol,  $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), à l'exception des deux avant-derniers résultats obtenus par concentration optique. Une intensité lumineuse plus forte sur la cellule se traduit en effet par une augmentation de  $V_{OC}$  et par conséquent du rendement (formule 1.4).

Les matériaux de haute qualité cristalline (Si, GaAs) atteignent des rendements remarquables, proches des limites théoriques (de l'ordre de 30% pour une jonction simple, réf [3] pp. 22-38). La plupart des cellules basées sur le GaAs sont développées en relation avec les applications spatiales où un haut rendement et une bonne résistance aux radiations cosmiques sont requises.



Plusieurs produits à base de couches minces polycristallines ou amorphes avec des rendements stabilisés à près de 10% sont prêts à faire leur entrée sur le marché, ou sont produits dans des usines pilotes. Ecosolar (Inde) commercialise des modules de 100 cm<sup>2</sup> à base de CdS/CdTe avec un rendement de 10%. De nombreuses compagnies (Solarex-Enron, United Solar) annoncent la création d'usines avec une production annuelle de 5 à 10 MW<sup>(3)</sup> de modules en multi-jonctions (mélanges Si-Ge amorphes). La situation est semblable pour le CdTe (BP Solar, Solar Cells. Inc) où de nouvelles chaînes de production sont en cours de construction. Siemens Solar Industries concentre ses efforts sur les CIGS (composés Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium), et vient de réaliser un module de 1 kW avec 9% de rendement.

**Tableau I.1** Records de rendement de quelques cellules solaires mesurés dans un des offices agréés (National Renewable Energy Laboratory, USA, par exemple). Les valeurs sont tirées de la banque de donnée mise à jour par Green [4].

	Rendement [%]	Aire [cm <sup>2</sup> ]	V <sub>OC</sub> [V]	I <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	Note
<b>Cellules cristallines</b>						
Si (cristallin)	24.0	4	0.709	40.9	82.7	
Si (multicristallin)	17.8	1	.628	36.2	78.5	
GaAs(cristallin)	25.1		1.022	28.2	83.8	
InP (Cristallin)	21.9	4	0.878	29.3	85.4	
<b>Cellules polycristallines</b>						
CdTe	15.8	1	0.843	25.1	74.5	
CIGS Cu(In,Ga) Se <sub>2</sub>	17.7	0.4	0.674	34	77.2	
<b>Silicium amorphe</b>						
a-Si	12.7	1	0.887	19.4	74.1	Résultat non stabilisée
<b>Cellule photo-électrochimique</b>						
Cellule à colorant	8.5 10 <sup>(4)</sup>	0.53 0.35	0.808	12.5	73	Développé à l'EPFL [5]
<b>Modules</b>						
Si (cristallin)	22.7	778	5.6	3.93 A	80.3	
Si (multicristallin)	15.3	1017	14.6	1.36 A	78.6	
CdTe	9.1	6728	95	0.966 A	66.9	
CIGS	11.1	938	25.9	0.637 A	64	
Si amorphe multi-jonction	10.2	903	2.32	6.47 A	61.2	Résultat stabilisé
<b>Autres records</b>						
Multijonction GaInP/GaAs	30.3	4.0	2.488	14.22	85.6	
GaAs	27.6	0.126				255×AM1.5
Multijonction GaAs/GaSb	32.6	0.053				100×AM1.5
p-WSe <sub>2</sub> /ITO	8.5					Record non officiel cf. § 1.6

<sup>(3)</sup> Correspond à la puissance fournie par les panneaux sous illumination de 1000 W/m<sup>2</sup>. Avec un rendement de 10%, il faut par exemple 100'000 m<sup>2</sup> de panneaux fabriqués en 1 année pour obtenir 10 MW.

<sup>(4)</sup> K. Kalyanasundaram, EPFL, communication privée.

Actuellement, la production annuelle de panneaux solaires est de l'ordre de 100 MW. Elle est toujours principalement centrée sur les panneaux au Si cristallin de grande fiabilité (espérance de vie > 30 ans). L'arrivée à maturité des technologies de couches minces devrait stimuler le marché. Les projections pour le début du 21<sup>ème</sup> siècle penchent pour une production de 200 à 1 GW par année, selon l'optimisme des analystes [6]. En tous les cas, des projections raisonnables sur les modules à base de couches minces laissent entrevoir la possibilité d'obtenir le watt solaire pour un prix en dessous de 1 Fr./Wp [7-9], ce qui est à comparer au 5-7 Fr./W à l'heure actuelle. De tels prix ne pourront être obtenus que sous la condition de production par des usines à grande capacité (~60 MW/année), mais indiquent que l'obtention d'une électricité solaire à des prix compétitifs est une éventualité à prendre au sérieux.

## 1.6 Le cas du WS<sub>2</sub> et du MoS<sub>2</sub>

Le MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> suscitent un intérêt particulier car leurs caractéristiques comblent certains défauts des cellules solaires opérationnelles.

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 µm afin d'absorber la quasi-totalité de la lumière <sup>(5)</sup>. Une grande pureté du silicium est nécessaire afin d'assurer un temps de vie et par conséquent une longueur de diffusion suffisante pour que les porteurs générés à près de 200 µm 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>, les CIGS, le CdTe, ou le Si amorphe absorbent la plus grande partie de la lumière sur une distance de l'ordre du µm. 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, d'avoir de grandes longueurs de diffusions. 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 <sup>(6)</sup>.

Une autre raison de l'intérêt porté au MoS<sub>2</sub> ou WS<sub>2</sub> est que plusieurs cellules solaires en couches minces du tableau I.1 contiennent des composants à éviter de préférence: le cadmium dans les cellules à base de CdTe, Se et In dans les cellules CIGS (le Se peut se combiner avec l'hydrogène et fournir du H<sub>2</sub>Se hautement toxique).

---

<sup>(5)</sup> Avec des structurations de surfaces et des couches anti-réflexion bien choisies, des rendements de 15% peuvent être atteints avec une épaisseur de Si de ≈10µm. La préparation de plaquettes (Wafer) de cette épaisseur est possible mais n'est pas rentable (s'obtient en polissant des plaquettes plus épaisses). La préparation de couches minces polycristallines de Si pour le photovoltaïque est par contre un domaine en expansion [10].

<sup>(6)</sup> Temps de retour en énergie = energy pay-back time. Temps nécessaire pour que la cellule fournisse autant d'énergie que sa fabrication en a demandé.

Du point de vue de la toxicité, il serait donc préférable de travailler avec des matériaux comme le MoS<sub>2</sub> ou le WS<sub>2</sub>.

Les cellules au silicium amorphe hydrogéné ne posent pas de problème de toxicité, mais elles souffrent d'un problème de dégradation des performances causé par l'exposition à la lumière: l'effet Staebler-Wonski. En revanche, les monocristaux de MoS<sub>2</sub> ou de WS<sub>2</sub> sont remarquablement stables chimiquement. En particulier, ils résistent activement à la photocorrosion dans des cellules électrochimiques [11], alors que les semiconducteurs conventionnels (Si, GaAs) ont besoin d'un traitement de passivation préalable pour échapper à cette photocorrosion.

Enfin, d'excellents résultats ont été obtenus dans des cellules photoélectrochimiques (PEC) à base de monocristaux de WSe<sub>2</sub> type n avec 14% à 17% de rendement [12,13]. Pour le WS<sub>2</sub>, objet de moins d'investigation, un rendement dans une PEC de 6% est rapporté [14]. Pour la plupart des semiconducteurs (Si, GaAs, InP), les dispositifs à l'état solide montrent des meilleures performances que celles des cellules PEC. C'est une bonne raison de penser que les rendements moyens observés sur les monocristaux (8.5% sur WSe<sub>2</sub>, [15]) peuvent être améliorés.

Un premier dispositif à l'état solide sur une couche mince de WS<sub>2</sub> a été réalisé en 1993 par Jäger-Waldau *et al.* [16]. Le procédé de préparation, proche de ceux utilisés pour la croissance de monocristaux, a permis la réalisation d'une hétérojonction n-ZnO/p-WS<sub>2</sub> en géométrie plane (rendement ~0.3%).

## 1.7 Le projet EURO-TMDC

Stimulée par les travaux de l'Université de Constance [15-18], une collaboration internationale s'est mise en place en 1994 dans le cadre du Programme européen JOULE II sous le titre "*EURO-TMDC: MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> thin films for photovoltaic applications*" (TMDC = dichalcogénures de métaux de transition). Les différents partenaires, bénéficiant tous d'une expérience dans le domaine des composés lamellaires, ont exploré la possibilité de préparer et d'optimiser des revêtements à application photovoltaïque par:

- déposition électrochimique (CNRS, Laboratoire de physique des solides, Meudon, France);
- sérigraphie (Screen Printing) (Fakultät für Physik, Universität Konstanz, Allemagne);
- MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (Hahn-Meitner Institut, Bereich Strahlenchemie, Berlin, Allemagne);
- recuits de multi-couches Mo/S/... (Laboratoire de physique des matériaux pour l'électronique, Université de Nantes, France);
- pulvérisation cathodique (Institut de physique appliquée, EPFL, Lausanne, Suisse; Laboratoire d'étude des matériaux pour la microélectronique, Université de Bordeaux I, France).

Une partie des caractérisations et passivations électrochimiques ont été effectuées à l'Université de Rome (Dipartimento di Chimica, Universta degli Studi di Roma "La Sapienza", Italy). L'Université de Constance a de son côté développé les techniques de mesure de courant photo-induit par microscopie à effet tunnel (§ 4.3.2.2) et a assuré la coordination du projet.

De plus amples informations concernant le projet EURO-TMDC sont données par Lux-Steiner *et al.* dans le rapport final du projet EURO-TMDC [19].

Dans le cadre du projet EURO-TMDC la tâche de l'Institut de physique appliquée à l'EPFL était:

- ◆ l'optimisation des paramètres de déposition et d'éventuels traitement post-déposition, en vue d'obtenir des grains de grandes tailles et des films photosensibles;
- ◆ les caractérisations approfondies des propriétés chimiques et structurales des couches minces;
- ◆ les caractérisations électriques et optiques des couches minces;
- ◆ l'éventuelle intégration dans un dispositif à semiconducteur.

Le présent travail est complémentaire à celui réalisé durant la même période par Manfred Regula à l'Institut de physique appliquée de l'EPFL [20]. M. Regula s'est occupé principalement de la préparation des couches minces, de leurs caractérisations chimiques et structurales et des processus de croissances cristallines dans les couches bien cristallisées. La recherche décrite dans cette thèse s'intéresse plus directement aux propriétés électriques et optiques des couches minces, ainsi qu'à l'investigation de leur potentiel photovoltaïque. Des échanges permanents d'information et de nombreuses discussions avec M. Regula ont permis de faire évoluer de concert les deux travaux.

## CHAPITRE 2

### PROPRIÉTÉS DU WS<sub>2</sub> ET DU MOS<sub>2</sub>

---

Ce chapitre résume sommairement l'état des connaissances sur les composés lamellaires WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>. Il y est parfois aussi fait référence aux séléniures WSe<sub>2</sub> et MoSe<sub>2</sub> dont les propriétés cristallines et électroniques sont en tous points semblables à celles des sulfures. Le lecteur intéressé à des ouvrages de référence peut consulter la collection "*Physics and Chemistry of Materials with layered Structures*" [21-23]. En particulier, E. Bucher, dans "*Photoelectrochemistry and photovoltaics of layered semiconductors*" [18] passe en revue les propriétés électriques et optiques des composés lamellaires en vue de leur utilisation photovoltaïque.

Ce chapitre inclut également des résultats récents, en particulier sur les structures de bandes et dans le domaine des couches minces.

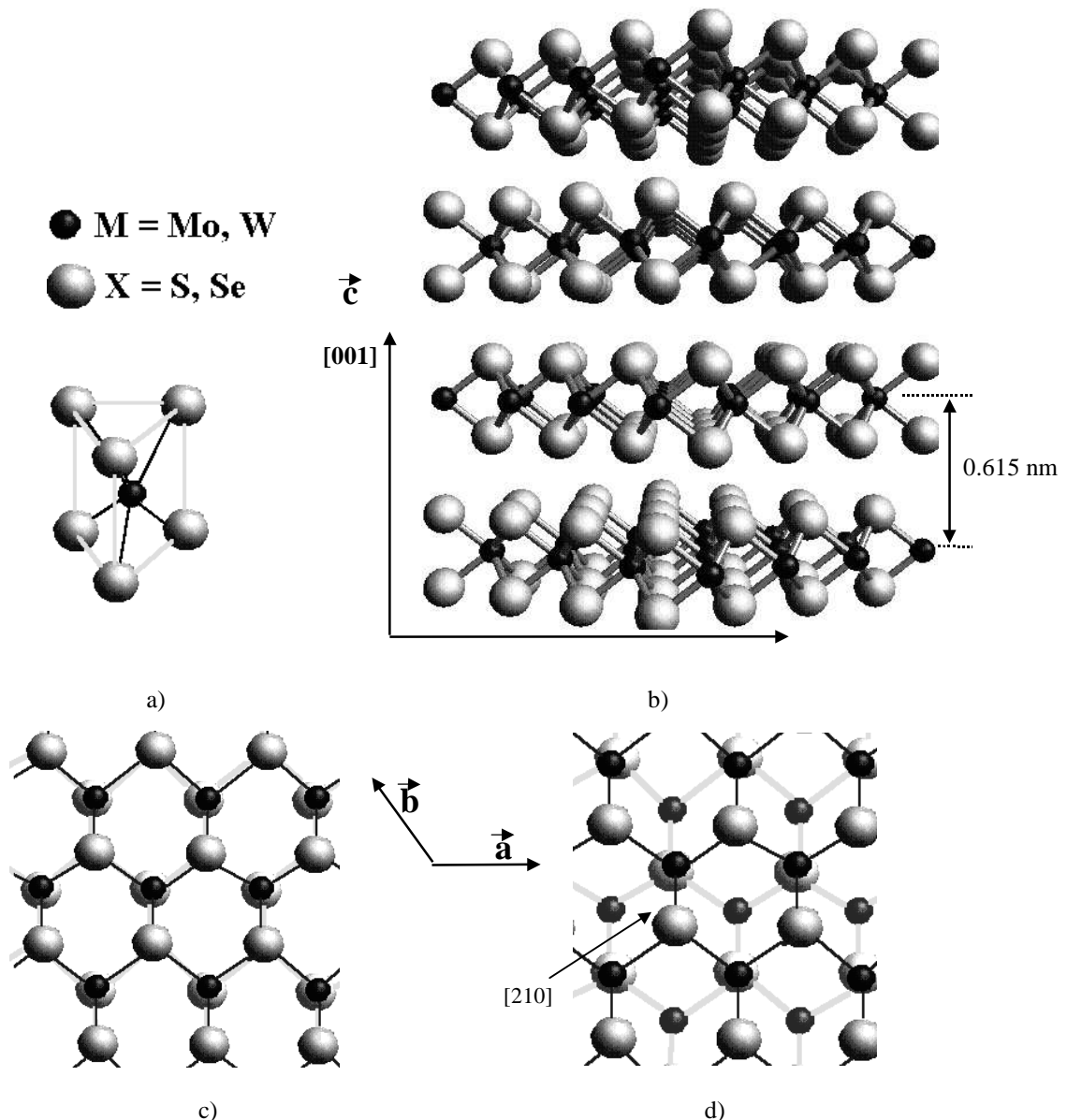
#### 2.1 Monocristaux

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 cristaux naturels de molybdénite et de wolframite. Il est également possible de faire croître des monocristaux en laboratoire par transport direct en phase vapeur sur-stoechiométrique en soufre, ou par réaction de transport chimique. Les agents transporteurs les plus courants sont I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>. Les températures de croissance typiques sont de l'ordre de 1000-1200°C. Les cristaux obtenus sont généralement minces (10-100 μm) et ont une surface de plusieurs mm<sup>2</sup>, ce qui est à relier à l'anisotropie de leur structure cristalline. Sous vide, le WS<sub>2</sub> se dissocie à 1100°C et, en présence d'oxygène, il s'oxyde pour former du WO<sub>3</sub> dès 400°C.

##### 2.1.1 Structure cristalline

Les MX<sub>2</sub> (M = W, Mo; X = S, Se) sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils sont constitués de feuillets bi-dimensionnels, empilés selon l'axe *c* (fig. 2.1b). Chaque feuillet est composé d'un plan de cations métalliques M pris entre deux plans d'anions X. Ces anions X sont en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal (cf. fig. 2.1a). Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de natures covalentes. Les liaisons entre feuillets

sont beaucoup plus faibles. Bien que de nombreux auteurs parlent de forces de van der Waals faibles, la nature et la portée des interactions entre les feuillets est encore sujette à discussion. Les feuillets peuvent s'empiler de deux manières qui se traduisent par l'existence de deux polytypes appelés 2H et 3R. Dans le polytype 2H, le feuillet supérieur est tourné de  $60^\circ$  par rapport au feuillet précédent, les anions et cations du feuillet supérieur se plaçant respectivement au-dessus des cations et anions du feuillet précédent (fig. 2.1c et aussi fig. 2.3a). Il y a dans ce cas périodicité de la structure selon l'axe  $c$  tous les deux feuillets. La symétrie est hexagonale et le groupe d'espace



**Fig. 2.1** Arrangement cristallin du  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ).  
 a) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium dans  $\text{MX}_2$ .  
 b) Projection selon  $[110]$  de la structure cristalline du polytype 2H du  $\text{MX}_2$ .  
 c) Projection selon  $[001]$  de deux feuillets du polytype 2H.  
 d) Projection selon  $[001]$  de deux feuillets du polytype 3R.

D<sub>6h</sub><sup>4</sup> (P6<sub>3</sub>/mmc). Dans le polytype 3R, de symétrie rhomboédrale C<sub>3v</sub><sup>5</sup> (R3m), chaque feuillet garde la même orientation que le précédent mais est translaté dans la direction [2,1,0] de 1/3 de la constante de réseau. Les anions se placent dans ce cas au-dessus des interstices du feuillet précédent et les cations au-dessus des chalcogènes (fig. 2.1d). Il faut trois feuillets pour obtenir la périodicité selon l'axe *c*.

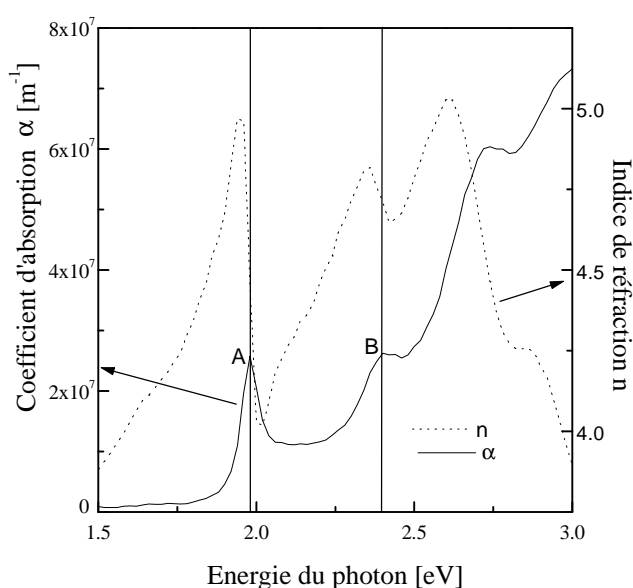
La distance de répétition des feuillets selon l'axe *c* est semblable pour les deux polytypes et vaut 0.615 nm. Dans les plans (002), les distances interatomiques X-X sont égales aux constantes de réseau et valent  $a = b = 0.315$  nm. Selon l'axe *c*, la constante de réseau vaut 1.23 nm pour le polytype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

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

Dans la suite de ce travail, il sera fait référence aux propriétés de transport le long des feuillets ou à travers les feuillets. Afin d'éviter toute confusion, les notations suivantes seront utilisées :  $\perp c$  et  $\parallel c$ , qui signifient respectivement perpendiculairement et parallèlement à l'axe *c*.

## 2.1.2 Propriétés optiques et structure de bandes

WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> et MoSe<sub>2</sub> sont des semiconducteurs 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) [24] avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 à 100 meV [24, 25]. Ces hautes énergies



**Fig. 2.2** Coefficient d'absorption optique  $\alpha$  et 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> (cf. § 4.2.4.2).

**Tableau II.1** Bandes interdites indirectes ( $E_g^{ind}$ ) et directes ( $E_g^{dir}$ ) pour quelques composés lamellaires à température ambiante. Les valeurs de  $E_g^{ind}$  sont tirées de [18, 27]. Les valeurs de  $E_g^{dir}$  sont tirées de [26] et de ce travail.

Matériau	Bande interdite indirecte	Bande interdite directe
	$E_g^{ind}$ [eV]	$E_g^{dir}$ [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

de liaison des excitons impliquent que, même à température ambiante, les structures excitoniques sont visibles dans les spectres des constantes optiques. La figure 2.2 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.

Le tableau II.1 résume les valeurs expérimentales déterminées optiquement [26, ce travail] ou par mesures de photocourant [18, 27] pour les bandes interdites indirectes et directes des différents matériaux. Les bandes d'énergie interdite directes sont déterminées en ajoutant 60 meV à l'énergie de l'exciton A [24, 25] qui apparaît sur les spectres d'absorption optique. Pour le WS<sub>2</sub>, des mesures d'ellipsométrie (cf. § 4.2.4.2) donnent une bande interdite directe à 2.04 eV à température ambiante. Le fait que le coefficient d'absorption optique puisse être important jusqu'à 0.1-0.2 eV au-dessous du pic excitonique A (figure 2.2) a conduit de nombreux auteurs à attribuer des bandes d'énergie directes de 1.74-1.8 eV au WS<sub>2</sub> [16, 18, 27]<sup>(7)</sup>.

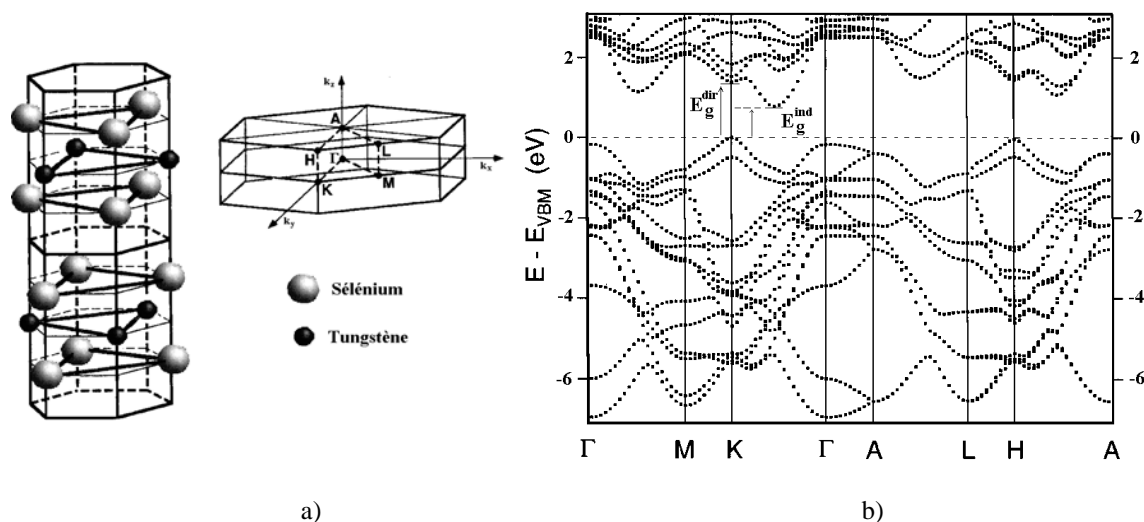
L'anisotropie cristalline des composés lamellaires entraîne une anisotropie des propriétés optiques. La plupart des résultats publiés dans la littérature font référence à une propagation de l'onde lumineuse selon l'axe  $c$ , avec le champ électrique contenu dans le plan  $ab$ . La figure 2.2 et le tableau II.1 donnent des résultats représentatifs d'une telle situation, qui est la plus couramment rencontrée expérimentalement (voir § 4.2.4). Dans le cas où le faisceau se propage perpendiculairement à l'axe  $c$ , les structures excitoniques n'apparaissent que faiblement, les transitions directes induites par des photons polarisés selon l'axe  $c$  étant interdites [28, 29].

De nombreux travaux ont cherché à décrire la structure de bandes des composés étudiés et à déterminer les propriétés des bandes de valences et de conduction. Malgré les efforts consentis dans ce domaine, il n'y a toujours pas de consensus concernant un certain nombre de points, en particulier la position dans la zone de Brillouin (BZ) du maximum de la bande de valence (VBM, Valence Band Maximum).

Les résultats de trois études complètes récentes [30-32] sont résumés dans le tableau II.2. Ces études sont basées sur la comparaison entre les résultats de calculs théoriques

<sup>(7)</sup> Dans le cas de couches minces à application photovoltaïque cependant, l'important est d'avoir une haute valeur du coefficient d'absorption, indépendamment de la valeur exacte de la bande interdite directe.





**Fig. 2.3** a) Structure cristalline et zone de Brillouin du WSe<sub>2</sub> (polytype 2H).  
 b) Structure de bandes du WSe<sub>2</sub> calculée dans l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) [31].

**Tableau II.2** Structure des bandes de valence et de conduction selon trois études récentes. Le tableau indique aussi la décomposition des états électroniques en orbitales atomiques pour les points concernés de la BZ. Bien que le WS<sub>2</sub> ne soit pas directement considéré dans ces études, la similitude des résultats obtenus par Coehoorn *et al.* pour les 3 autres composés laisse supposer que la situation est identique pour le WS<sub>2</sub>.

	R. Coehoorn <i>et al.</i> (1987) [29-30]	Th. Finteis <i>et al.</i> (1997) [31]	M. Traving <i>et al.</i> (1997) [32]
Matériaux étudiés	MoS <sub>2</sub> MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
Maximum de la bande de valence VBM	au point $\Gamma$ de la ZB Etat mixte Mo d <sub>z<sup>2</sup></sub> Se p <sub>z</sub>	au point K de la ZB Principalement W d <sub>xy</sub> et d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 170 mV plus haut que E( $\Gamma$ )	au point $\Gamma$  Seulement 30 meV de plus qu'en K !
Minimum de la bande de conduction CBM	à $k = 0.55\Gamma K$ Mo d <sub>xy</sub> et Mo d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> +Se p <sub>x</sub> et Se p <sub>y</sub>	à $k = 0.55\Gamma K$ W d <sub>xy</sub> et d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	à $k = 0.55\Gamma K$
Transitions directes	au point K Bande de valence Mo d <sub>xy</sub> et Mo d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>  Bande de conduction Mo d <sub>z<sup>2</sup></sub> .	au point K Bande de valence W d <sub>xy</sub> et d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	(point K)
		Note: au point $\Gamma$ , principalement W d <sub>z<sup>2</sup></sub> et Se p <sub>z</sub>	

de structure de bandes et des mesures de photoémission et de photoémission inverse résolues en angle. Afin d'illustrer la discussion, la figure 2.3 montre la structure de bandes du  $\text{WSe}_2$  calculée par Finteis *et al.* [31]. Les auteurs sont en accord quant à situer les premières transitions directes au point K de la BZ. Les pics excitoniques A et B, observés dans les spectres optiques, sont associés aux transitions directes au point K de la BZ, où le couplage spin-orbite lève la dégénérescence d'ordre 2 pour donner des transitions directes à deux énergies différentes. Ces résultats sont confirmés par des mesures Raman et de diffusion de neutrons [33, 34]. Au point K, les états électroniques du sommet de la bande de valence dérivent principalement des orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du tungstène et ont une faible extension spatiale selon l'axe  $c$ . Dans les trois études du tableau II.2 le minimum de la bande de conduction (CBM, Conduction Band Minimum) est situé à mi-chemin entre  $\Gamma$  et K et est également composé des orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du cation, avec un faible degré d'hybridation  $p$  de l'anion. Au centre de la zone de Brillouin, en  $\Gamma$ , il y a un maximum local de la bande de valence avec une contribution des orbitales  $d_{z^2}$  du cation et une hybridation importante due aux orbitales  $p_z$  de l'anion. Les auteurs divergent quant à la position exacte du maximum absolu de la bande de valence, qui se situe soit à  $\Gamma$  soit à K selon les travaux. Ceci peut avoir des implications au niveau de l'anisotropie des masses effectives des trous au sommet de la bande de valence. En effet si le VBM est au point  $\Gamma$ , les fonctions d'onde ont une extension spatiale dans la direction  $z$  (axe  $c$  du cristal), puisqu'elles sont formées principalement à partir d'orbitales  $d_{z^2}$ . En revanche, les états électroniques situés au point K de la bande de valence étant dérivés d'orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  ont un caractère bidimensionnel (dans le plan des feuillet). Les calculs de Finteis *et al.* donnent un rapport des masses effectives selon les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe  $c$   $m_{\parallel c}/m_{\perp c} = 4$  au point K, alors qu'en  $\Gamma$ ,  $m_{\parallel c}/m_{\perp c} = 1$ . Bien qu'un tel résultat puisse partiellement expliquer les anisotropies de conduction de monocristaux de type  $p$ , il est néanmoins nécessaire d'introduire des mécanismes de diffusion des porteurs par les phonons et par des défauts d'empilement [35, 36] pour expliquer les rapports d'anisotropie observés (voir § 2.1.3).

### 2.1.3 Propriétés électriques

Contrairement aux semiconducteurs utilisés couramment en micro-électronique comme le Si, le GaAs ou le Ge, il est difficile d'obtenir des données précises sur les paramètres clés des semiconducteurs lamellaires (par exemple sur la mobilité intrinsèque, les possibilités de dopage, les masses effectives, l'anisotropie du transport). Ceci est lié en partie à la difficulté de préparation des monocristaux. Même en utilisant des matériaux de base de même pureté nominale (par exemple du tungstène pur à 99.9999% <sup>(8)</sup> mais de sources différentes, il se peut que le type de dopage, la mobilité et la conductivité des monocristaux obtenus soient complètement différents [18].

<sup>(8)</sup> C'est la pureté maximale qu'il est possible d'obtenir commercialement. En admettant que chaque impureté agit comme dopant, il s'ensuit un dopage de l'ordre de  $10^{22}$ - $10^{23}$   $\text{m}^{-3}$  pour le  $\text{WS}_2$ .

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Au regard de différents travaux [35-37], des données sur le composé lamellaire le plus étudié (le GaSe) et en comparant avec les calculs de structure de bandes, il est possible de clarifier quelque peu la situation [18]: les composés intrinsèques (i.e. avec peu de défauts) montrent une anisotropie de la mobilité  $\mu_{\perp c} / \mu_{\parallel c}$  de l'ordre 3-6. Ces valeurs sont compatibles avec la gamme des facteurs d'anisotropie obtenus lors des calculs qui indiquent effectivement le caractère tridimensionnel de la structure de bandes (cf § 2.1.2). Les rapports mesurés d'anisotropie parfois très élevés ( $\sigma_{\perp c} / \sigma_{\parallel c} \approx 50$  à  $10^6$  [38]) sont donc à mettre sur le compte de défauts d'empilement et sur leur pouvoir de diffusion des porteurs [35, 36]. Les anisotropies élevées mesurées sur certains monocristaux sont par conséquent de nature extrinsèque. Elles peuvent être imputées, par exemple, à la création de défauts lors de la manipulation des échantillons.

### a) Conductivité et mobilité

Pour des raisons de commodité (forme des monocristaux), la plupart des mesures sont effectuées dans une géométrie dite plane, c'est-à-dire parallèlement aux plans basaux. A cause de l'anisotropie des propriétés de transport, ces valeurs ne seraient pas forcément significatives pour des dispositifs photovoltaïques en géométrie transverse (cf. fig. 1.1a) dans le cas où le transport aurait lieu perpendiculairement aux plans basaux, c'est-à-dire parallèlement à l'axe  $c$ .

Le tableau II.3 résume quelques valeurs tirées de la littérature ou obtenues sur des monocristaux dans le cadre de ce travail. Les concentrations de porteurs varient entre  $10^{21}$  et  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Les énergies d'activation des porteurs sont de 60 à 250 meV à température ambiante. Les mobilités mesurées par effet Hall varient entre 30 et  $1300 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Pour les monocristaux de WS<sub>2</sub> de type p, les valeurs les plus

**Tableau II.3** Valeurs de la mobilité et de la concentration de porteurs dans des monocristaux de WS<sub>2</sub> et de MoS<sub>2</sub>. Les valeurs sont données à température ambiante.

	Concentration et type de porteurs	Mobilité	Conductivité	Remarques et références
	[m <sup>-3</sup> ] p      n	[10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] $\mu_p$ $\mu_n$	[ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	
n-WS <sub>2</sub>	1.2-2.4 10 <sup>21</sup>	103-150	2	$\mu_H \sim T^{-2.08}$ [40]
	10 <sup>21</sup>	120	1.9	[41, 42]
p-WS <sub>2</sub>	0.2-6 10 <sup>23</sup>	70-290	30-600	$\mu_H \sim T^{-0.96}$ [40]
	10 <sup>23</sup>	150	240	[41]
	10 <sup>22</sup>	1300	200	[43]
	10 <sup>22</sup> -10 <sup>23</sup>	200-400	50	Mesuré dans ce travail
n-MoS <sub>2</sub>	1.25 10 <sup>22</sup>	150	30	$\mu_H \sim T^{-2.7}$ [44]
	6 10 <sup>21</sup>	30	3	$\mu_H \sim T^{-1.5}$ [45]
p-MoS <sub>2</sub>	4.5 10 <sup>24</sup>	86	6000	[46]

fréquentement mesurées sont dans la gamme de  $150 \text{ à } 200 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . A température ambiante et à plus haute température la mobilité dans les monocristaux décroît en puissance de T. On a  $\mu \sim T^{-\alpha}$  avec  $\alpha = 1.5 \text{ à } 2.7$  [44, 45]. La diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et optiques explique ce comportement [35]. A basse température, la mobilité est liée à la diffusion par les impuretés ionisées ( $\mu \sim T^x, x > 0$ ).

### b) Longueur de diffusion, temps de vie

Il existe peu de données sur les longueurs de diffusion  $L_D$  et les temps de vie  $\tau$  dans les semiconducteurs  $\text{MX}_2$  (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  $\text{WS}_2$  le long des feuillets [41, 47-48] et de quelques micromètres perpendiculairement aux feuillets [49]. Des temps de vie de l'ordre de  $10^{-6} \text{ s}$  ont été mesurés sur des cristaux de  $\text{WSe}_2$  [50, 51]. Les phénomènes de piégeage et de relâchement de porteurs induisant des longs temps de réponse ont été observés dans des mesures de photoconductivité sur  $\text{MoS}_2$  [52] ou sur des poudres pressées de  $\text{MoS}_2$  [53].

### c) Dopage

Le dopage des semiconducteurs lamellaires est un domaine mal maîtrisé. Dans le cas particulier du  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$ , 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 [54]. Baglio *et al.* [40] rapportent la préparation de cristaux de  $\text{WS}_2$  de type p par dopage avec du Niobium. Il n'existe cependant pas de modèle qui prédise de manière fiable le type de dopage et les concentrations de porteurs obtenus par addition d'éléments donnés lors de la croissance. Même sans dopage intentionnel, les monocristaux sont généralement dopés (n ou p), avec des concentrations de porteurs de l'ordre de  $10^{21}$  à  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  [18].

### d) Etats de surface, barrière de Schottky.

A température ambiante, les surfaces basales ne montrent pas de reconstruction de surface. Les seuls effets observés sont une légère contraction de la couche supérieure S-Mo (2-5%) et de la distance entre les deux premiers feuillets (~3%) [55, 56]. Pour des surfaces clivées de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  et  $\text{WS}_2$  de bonne qualité, la déposition de métaux se traduit généralement par la formation d'une barrière de potentiel  $\phi_b$ , appelée barrière de Schottky, qui vérifie la relation

$$\phi_b = (\phi_M - q\chi_{SC}) \quad (2.1)$$

où  $\phi_M$  est le travail d'extraction des électrons dans le métal et  $\chi_{SC}$  est l'affinité électronique du semiconducteur. Un tel comportement, dit de type Schottky, est

caractéristique d'une faible densité d'états de surface <sup>(9)</sup>. Il a été entre autre observé par spectroscopie de photo-électrons (XPS, UPS) pour les déposition de Cu, In, Al et Ni sur du MoS<sub>2</sub> dopé n [57], pour la déposition de Cu, Ag, Au sur du WS<sub>2</sub> type n [58] et sur du WSe<sub>2</sub> type p [59].

Lorsque la barrière de potentiel suit une loi de type

$$\phi_b = \phi_o + S(\phi_M - q\chi_{SC}) \quad (2.2)$$

avec  $S$  proche de zéro, la barrière de Schottky est pratiquement indépendante du métal déposé. C'est le cas dit de Bardeen, généralement associé à une forte densité d'états de surface qui bloquent le niveau de Fermi à la surface du semiconducteur. L'ancrage du niveau de Fermi se produit à partir d'une densité d'états électroniques de surface de l'ordre  $10^{16} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Un ancrage du niveau de Fermi peut arriver lorsqu'une réaction de surface se produit entre le métal et le semiconducteur. Ce cas a été observé lors de la déposition de Ti et Mg sur du MoS<sub>2</sub> type n [60].

Les études de Klein *et al.* [61, 62] montrent que les bords des plans (002) induisent un ancrage du niveau de Fermi. La présence de marches en surface ou de faces non (002) induit en effet de nombreux états électroniques dans la bande d'énergie interdite. A moins de trouver un moyen efficace de passiver les centres de recombinaison sur les faces non (002), il apparaît souhaitable pour une application photovoltaïque de travailler avec des jonctions établies sur les surfaces basales.

### e) Jonctions et dispositifs solides basés sur le WS(e)<sub>2</sub> et le MoS(e)<sub>2</sub>

Les recherches se sont avant tout concentrées sur le WSe<sub>2</sub> et le MoSe<sub>2</sub>. 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 ( $\eta = 6.8-8.5\%$ ) [15, 18]. 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. Dans les cellules photoélectrochimiques, les rendements beaucoup plus élevés (jusqu'à 17%, [13]) sont expliqués par la passivation de certains centres de recombinaison par l'électrolyte [48, 63].

<sup>(9)</sup> Les mécanismes exacts qui déterminent la hauteur de la barrière font l'objet de nombreuses études et ne sont pas encore entièrement élucidés. Dans le cas du WS<sub>2</sub>, l'idée prévaut que les surfaces (002) structurellement parfaites et leur inactivité chimique, entraîne un comportement de type Schottky, malgré la petite valeur de la bande interdite (liaisons covalentes).

## 2.2 Couches minces

Il existe un grand nombre de procédés de préparation de couches minces de  $WS_2$  et  $MoS_2$ . Dans ce qui suit, ces procédés sont séparés en deux groupes A et B. Le groupe A comprend les méthodes qui cherchent à obtenir des couches minces fonctionnelles en une seule étape. Les températures de déposition ne dépassent généralement pas les 500 à 600°C.

Toutes les couches présentant un intérêt du point de vue photovoltaïque sont dans le groupe B et sont obtenues par des procédés de fabrication en deux étapes, la seconde étant un recuit ou une sulfuration à haute température.

### Groupe A

La méthode la plus souvent utilisée est, en relation avec la préparation de revêtements lubrifiants, la pulvérisation cathodique de  $MoS_2$  [64-73] ou de  $WS_2$  [74, 75]. Des couches de  $MoS_2$  et  $WS_2$  ont également été déposées par ablation laser [76], par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [77, 78], par bain chimique [79, 80], par électrodéposition [81], par empilement de couches de  $MoS_2$  en suspension [82, 83]. Suivant les travaux originaux de Koma, la croissance hétéro-épitaxiale de  $MoSe_2$  sur  $MoS_2$  [84] et de  $WS_2$  sur du graphite [85] ont également été réalisées.

### Groupe B

Il est possible de préparer des couches minces de bonne qualité cristalline par sulfuration ou sélénisation de films pré-déposés de Mo [86, 87], W [16, 88, 89, 90, 91] ou  $WO_3$  [92-93, 104]. Le chalcogène peut être apporté soit comme soufre [16, 93, 87-88] ou sélénium élémentaire [88, 92], soit comme  $H_2S$  [90-91]. Il est également possible de recuire des multicouches Mo/Se/... pour obtenir des couches cristallines [94]. Ces procédés ne permettent cependant d'obtenir des couches semiconductrices avec un potentiel photovoltaïque qu'à certaines conditions :

- Soit la sulfuration s'effectue à haute température ( $T \sim 950^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$ )
- Soit une couche fine ( $\sim 10$  nm) d'un catalyseur de cristallisation comme le Ni doit être ajoutée, ce qui permet d'abaisser la température de recuit ( $T \sim 750^\circ\text{-}950^\circ\text{C}$ ).

Le recours au procédé b) permet dans certains cas [95-98, ce travail] d'éviter le recuit en atmosphère réactive.

Toutes les couches obtenues sous les conditions a) ou b) permettent d'obtenir des couches minces avec des cristallites de tailles latérales de un à plusieurs micromètres. Les propriétés optiques et structurales des couches sont proches de celles des monocristaux.

Dans le cas de couches minces obtenues par sulfuration à 950°C de films de W, Jaeger-Waldau *et al.* [16] ont démontré la faisabilité de cellules solaires en couches minces en géométrie plane. Salitra *et al.* [92] ont montré que l'addition de Ni sur le substrat avant le recuit sous  $H_2Se$  de  $WO_3$  permettait d'obtenir une meilleure cristallinité de couches de  $WSe_2$ . Sur ce même composé, Tenne *et al.* [99] ont détecté une photoactivité par des mesures TMRC (Transient Microwave Reflectivity Conductivity). Par sulfuration de  $WO_3$ , Ennaoui *et al.* [93] ont montré que l'addition de

nickel permettait également d'obtenir une photoactivité TMRC de couches de WS<sub>2</sub>. Ballif *et al.* [95, ce travail] ont préparé par recuit sous atmosphère neutre (film de WS<sub>3</sub> déposé sur 10 nm de nickel) des couches de WS<sub>2</sub>, avec une réponse de photoconduction significative (longueurs de diffusion de plusieurs micromètres). L'addition de Ni a également permis l'obtention de couches photoconductrices par recuit de couches de MoS<sub>2</sub> déposées électrochimiquement [100], par recuit de WS<sub>3</sub> pulvérisé [95, 97] et par recuit de multi-couches Mo/S/... ou W/S/... [96].

L'addition d'un catalyseur de cristallisation a permis dans tous les cas la croissance de couches orientées avec des cristallites de taille appréciable, à des températures moindres. Le prix à payer pour l'introduction du Ni avant le recuit est l'apparition de bords de grains hautement dégénérés [101, ce travail] ou de phases métalliques qui font obstacle à la préparation de jonctions solides macroscopiques [19, 41, ce travail]. Des mesures de courant tunnel photo-induit sur des couches minces de WS<sub>2</sub> [41, ce travail] et la réalisation de cellules solaires micrométriques déposées sur une cristallite de la couche mince [101, ce travail], montrent cependant que la qualité des cristallites est suffisante pour obtenir des tensions en circuit ouvert de l'ordre de 500 mV et des densités courants de court-circuit de l'ordre de 10 mA/cm<sup>2</sup> (sous illumination standard).

Dans les cellules photoélectrochimiques macroscopiques, un comportement redresseur a été observé sur des films minces recuits à 850°C [102, ce travail], alors que Matteaus *et al.* [103] rapportent un courant de court-circuit de 5mA/cm<sup>2</sup> et une tension de circuit ouvert de 100 mV pour une couche mince obtenue par sulfuration à 950° en présence d'une faible quantité de Ni. Les gros grains (400 μm<sup>2</sup>) obtenus dans [103] permettent d'augmenter le rapport entre les surfaces basales et les bords de grains et la tendance de l'électrolyte à passiver les défauts [63] rend possible l'obtention d'un comportement photovoltaïque.

En l'état actuel de la recherche sur les couches minces de TMDC, plusieurs problèmes doivent encore être résolus. Premièrement, les températures élevées nécessaires pour obtenir une cristallisation suffisante empêchent la réalisation de contacts arrières métalliques. Lors du traitement thermique, les couches métalliques pré-déposées réagissent et diffusent dans le film ou empêchent une bonne cristallisation. Deuxièmement, les nombreux centres de recombinaison aux bords des cristallites peuvent détruire l'effet photovoltaïque escompté. Aucun des groupes de recherche cités n'a pu réaliser de cellules solaires macroscopiques à l'état solide en géométrie transverse. En revanche, ces dernières années ont vu le développement d'un nombre impressionnant de méthodes qui permettent d'obtenir facilement des couches photosensibles de MoS<sub>2</sub> et de WS<sub>2</sub>. Les mécanismes de cristallisation dans ce type de couches sont inédits et ouvrent la voie à de nombreuses recherches expérimentales et théoriques.

## 2.3 Applications des composés lamellaires

La structure cristalline et les caractéristiques électroniques uniques des semiconducteurs lamellaires en font, en plus des applications industrielles bien établies, non seulement des candidats potentiels pour un certain nombre d'applications (photovoltaïque par exemple), mais aussi des matériaux idéaux pour la recherche plus fondamentale (microscopie à champ proche, XPS)

### 2.3.1 Dans l'industrie

L'utilisation principale du  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$  est liée au monde de la pétrochimie. Les mélanges  $\text{Ni/MoS}_2$ ,  $\text{Co/MoS}_2$ ,  $\text{Ni/WS}_2$  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 [105].

Les couches minces de  $\text{MoS}_2$  trouvent un grand nombre d'applications liées à leur 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, [106, 107], dans des anodes tournantes à rayons X, dans des dispositifs à haut vide [108]. Pour la coupe de certains métaux comme l'aluminium, le titane ou le cuivre, des mèches recouvertes d'une couche de  $\text{MoS}_2$  permettent de travailler à plus hautes vitesses de coupe et avec une utilisation moindre d'huile [109].

### 2.3.2 Dans la recherche

En relation avec les applications industrielles, de nombreuses études travaillent à la compréhension de l'effet catalytique des mélanges  $\text{Ni-Co/MoS}_2\text{-WS}_2$ . Les mécanismes de lubrification, d'adhérence, d'usure des revêtements lubrifiants font également l'objet d'une vaste recherche. Récemment, les propriétés de super-lubrlicité du  $\text{MoS}_2$  sous ultra-haut vide (UHV) ont également été mises en évidence [110].

La possibilité d'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets des composés lamellaires, donne un potentiel d'application aux TMDC dans le domaine des batteries [111]. L'exfoliation de  $\text{MoS}_2$  intercalé avec du Li permet aussi d'étudier les propriétés structurales de feuillets isolés où la coordination des atomes de soufre peut passer de trigonale prismatique à octaédrale [82]. Une partie de la recherche sur les TMDC s'est concentrée sur leur potentiel photovoltaïque dans des cellules photoélectrochimiques [23] sous forme de monocristaux ou sous forme de couches minces (cf. § 1.7).

Le développement des techniques de microscopie à champ proche (microscope à effet tunnel, STM, à force atomique, AFM), a entraîné un usage intensif de monocristaux de  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WSe}_2$  [112]. La résolution atomique est obtenue même à atmosphère ambiante sur les faces (002) chimiquement inactives. Ceci offre ainsi la



---

possibilité de tester, par exemple, l'état de la pointe ou la calibration des piézo-céramiques. La surface idéale des monocristaux a également motivé nombre de chercheurs à relier les mesures STM à des calculs de structure électronique de la surface [113, 114], à simuler l'effet d'impuretés dopantes sur les images STM [115, 116] et à interpréter l'apparition de réseaux de Moiré [117]. Les surfaces de TMDC peuvent également facilement être modifiées par l'application d'impulsions de tension entre la pointe STM et un monocristal. Il est possible de créer des structures stables de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui donne en principe la possibilité de réaliser des unités de mémoire de dimension atomique [118, 119].

La nature inerte des faces (002) des monocristaux est un cas idéal pour tester la formation des barrières métalliques. Plusieurs auteurs ont étudié leur comportement en fonction des énergies d'extraction des métaux déposés, ou les changements de structure électronique induits par l'intercalation de diverses espèces [120].

La similitude structurelle entre le graphite et les TMDC se traduit par l'apparition de plusieurs structures propres aux fullerènes. Des nanotubes [121], des microtubes et rubans [122, 123] de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> ont été préparés et étudiés. Des nanoparticules creuses de WS<sub>2</sub> ont montré d'excellentes propriétés de lubrifications [124].

Des composés comme le MoS<sub>2</sub> peuvent également être préparés sous forme de particules colloïdales avec des tailles 1 à 20 nm [125]. Ces systèmes permettent d'étudier l'influence du confinement quantique sur l'absorption optique [126] ou sur la luminescence [127].

La variation de l'indice de réfraction du MoS<sub>2</sub> dans l'infrarouge a été étudiée en vue de son utilisation comme détecteur pyro-électrique [128]. Des capteurs de gaz sensibles à l'hydrogène ont été préparés par Miremedi *et al.* [129].



## PRÉPARATION DES COUCHES MINCES

### 3.1 Pulvérisation cathodique

Les couches minces de  $WS_x$  ( $0 < x < 4$ ) sont déposées par pulvérisation cathodique réactive magnétron. Dans une enceinte à vide contenant de l'argon à une pression  $P_{TOT}$ , une différence de potentiel  $V$  est appliquée entre un substrat et une cible constituée du matériau à déposer. Pour une tension  $V$  suffisamment élevée et une pression d'argon bien ajustée, un plasma d'argon, formé d'ions positifs et d'électrons, se crée. Lorsque la polarisation de la cible est négative, les ions  $Ar^+$  y sont accélérés et y arrachent un ou plusieurs atomes. Ces atomes pulvérisés se déposent sur le substrat et permettent ainsi la croissance de la couche mince (fig. 3.1). Une fraction des particules pulvérisées peut aussi se déposer sur les parois de l'enceinte.

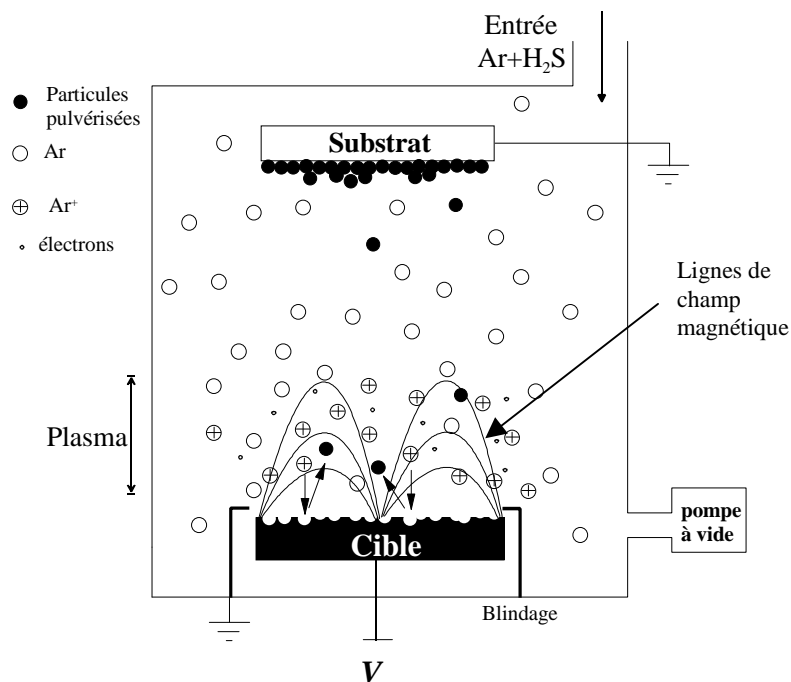


Fig. 3.1 Principe schématique de la pulvérisation cathodique.

Afin d'augmenter le taux d'ionisation du plasma, un champ magnétique peut-être appliqué sur le plasma. C'est le mode *magnétron* (cf fig. 3.1) qui permet de travailler avec des pressions de plasma plus faibles. La pulvérisation peut s'effectuer soit en mode tension continue (mode DC), soit en appliquant une tension alternative haute fréquence (13.56 Mhz) sur la cible (mode RF). Ce dernier mode permet d'éviter l'accumulation de charges électriques sur la cible et rend possible la déposition de matériaux isolants ou mauvais conducteurs. La pulvérisation est dite *réactive* quand un gaz réactif est introduit dans l'enceinte pendant la déposition. Dans le cas du WS<sub>2</sub>, l'addition d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) permet d'obtenir des couches avec différentes teneurs en soufre.

Plusieurs paramètres peuvent être changés lors des dépositions [130, 131]: la température du substrat ( $T_S$ ), la pression du plasma ( $P_{TOT}$ ), le pourcentage de gaz réactif (%H<sub>2</sub>S), la puissance RF. Les propriétés des couches minces obtenues dépendent, d'une part, de la géométrie de la chambre et, d'autre part, des paramètres appliqués lors de la déposition. Ces paramètres influencent les grandeurs physiques déterminantes pour la croissance des couches minces que sont l'énergie, la distribution angulaire, le flux et le type des particules qui arrivent sur le substrat, le bombardement par des particules énergétiques, et la mobilité des atomes à la surface. De manière simplifiée, les tendances suivantes sont observées: la température du substrat influence la mobilité de surface des atomes arrivant sur le substrat, et son augmentation permet une meilleure cristallisation des couches. Une faible pression de plasma se traduit par un fort bombardement de la couche en croissance, entraînant sa densification. Une augmentation de la pression du plasma facilite la croissance de plus gros grains, accompagnée de porosité. L'augmentation de la concentration de gaz réactif se traduit également par un changement de composition.

Comparée à d'autres méthodes de préparation de couches minces, comme l'évaporation ou la MBE (Molecular Beam Epitaxy), la pulvérisation cathodique est caractérisée par une énergie plus grande des atomes arrivant sur le substrat (typiquement de l'ordre de 1-10 eV, contre 0.1 eV pour les autres méthodes) et par un bombardement en cours de croissance. Un tel bombardement, qui peut induire des variations de composition et des défauts cristallins (cf. chapitre 5), a principalement deux origines dans les conditions de déposition de ce travail (cf. tableau III.1): des ions positifs, accélérés par la faible chute de tension (10 à 30 eV) qui règne entre le plasma et le substrat, et des électrons accélérés dans le potentiel de la cible (~1 kV) qui peuvent traverser le plasma sans être thermalisés et ainsi frapper le substrat.

## 3.2 Couches pulvérisées

Les couches ont été préparées dans un réacteur commercial Nordiko, opérant en mode magnétron RF et équipé d'un système de pompage spécial résistant à la corrosion causée par le H<sub>2</sub>S.

La pulvérisation réactive du WS<sub>2</sub> étant un domaine nouveau, une variation systématique des paramètres de déposition a été effectuée. Les gammes de variation de

**Tableau III.1** Caractéristiques de la chambre de dépôt et principaux paramètres pour la pulvérisation des couches minces de  $WS_2$ .

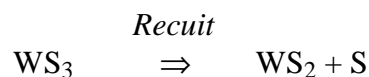
Chambre de dépôt	Réacteur Nordiko NM1500
Cible	Poudre compactée de $WS_2$ , ( $MoS_2$ ) Cerac 99.9% pur Cible de Mo, Cerac 99.99% pur
Distance cible-substrats	80mm
Pression de base	$10^{-4}$ Pa
Pression du gaz de plasma, $P_{TOT}$ Ar (99.9999% pur) + $H_2S$	0.5-6 Pa
Gaz réactif (% $H_2S$ ) $H_2S$ (99.9% pur)	1-10%
Température du substrat, $T_S$	-30 °C - +550 °C
Puissance RF	20-200 W
Densité de puissance RF	0.3-3 W/cm <sup>2</sup>
Taux de dépôt	0.1-1 nm/s
Tension d'autopolarisation de la cible	550-1500 V
Substrats	Si, Si+1000 nm $SiO_2$ , verre, quartz, $Al_2O_3$

la température du substrat  $T_S$ , de la pression totale de dépôt  $P_{TOT}$ , du pourcentage de gaz réactif et de la puissance de dépôt sont donnés dans le tableau III.1. Les couches minces de  $MoS_x$  ont été préparées avec des paramètres semblables à ceux utilisés pour la dépôt de  $WS_x$ .

Dans la suite du travail, les couches obtenues par pulvérisation sans traitement postérieur seront appelées couches pulvérisées, en opposition aux couches obtenues en deux étapes (pulvérisation suivie d'un recuit) qui seront appelées couches recuites.

### 3.3 Couches recuites

Il est possible d'obtenir des couches sur-stoechiométriques ( $WS_{3-4}$ ) par pulvérisation à basse température (-30°C). Après la dépôt, ces couches peuvent être recuites sous atmosphère neutre pour obtenir des couches de  $WS_2$ <sup>(10)</sup> par décomposition activée thermiquement du  $WS_3$ :



<sup>(10)</sup> Les couches obtenues par ce procédé ont des propriétés totalement différentes de celles des couches obtenues directement par pulvérisation à haute température.

Les couches sont recuites dans un four constitué d'un tube de quartz et d'un corps de chauffe réglé par un contrôleur de température Euroterm. Le système est conçu de manière à éliminer toute contamination par l'oxygène qui réagit dès 400°C avec le WS<sub>2</sub> pour former du WO<sub>3</sub>.

#### Procédure de recuit:

- dégazage du tube sous vide ( $10^{-4}$  Pa) à 1000°C pendant 24h;
- introduction de l'échantillon dans le tube de quartz;
- pompage (élimination des impuretés, O<sub>2</sub> en particulier);
- écoulement d'un flux d'argon (pureté 5N7, 50 cm<sup>3</sup>/s) en légère surpression atmosphérique;
- introduction du tube de quartz dans le four à la vitesse 1 cm/s (se traduisant par un rampe de température d'environ 2 K/s);
- après recuit, extraction du tube à 1 cm/s (refroidissement ~5 K/s).

Les températures de recuit sont typiquement de l'ordre de 550°C à 950°C. Le temps de recuit est de 1 heure. Les couches recuites sont déposées sur du quartz ou sur des plaquettes en céramique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3.1 Recuits avec des promoteurs de cristallisation

Afin d'obtenir une bonne cristallisation du WS<sub>2</sub> (chap. 6), il est nécessaire d'introduire, avant le recuit, des éléments (nickel ou cobalt par exemple) qui favorisent la croissance de gros grains. Ces éléments sont appelés promoteurs dans le cadre de ce travail. Le promoteur est généralement évaporé sur le substrat avant la déposition de WS<sub>3</sub> et le recuit subséquent. La figure 3.2 illustre la situation avant et après recuit.

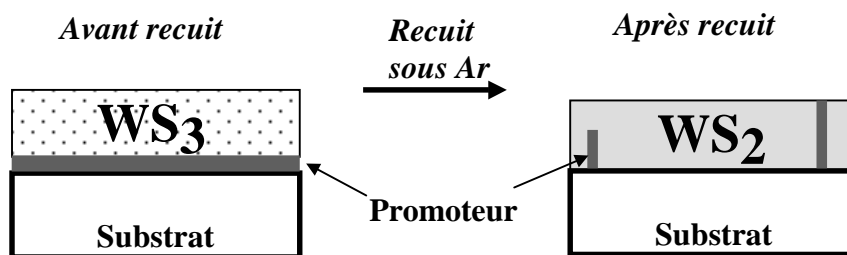


Fig. 3.2 Recuit avec promoteur de cristallisation

La déposition du promoteur a lieu dans une chambre d'évaporation avec pression de base de  $10^{-4}$  Pa. Afin d'assurer une cristallisation optimale, une épaisseur de 5-10 nm de promoteur est déposée pour 100 à 200 nm de WS<sub>3</sub>. Le contrôle de l'épaisseur lors de l'évaporation est assuré par un oscillateur à quartz.

## CHAPITRE 4

### MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

---

Ce chapitre décrit les principales méthodes de mesures utilisées pour la caractérisation des couches minces de  $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$ .

Le paragraphe 4.1 rappelle succinctement les méthodes et les dispositifs expérimentaux utilisés pour la détermination de la composition, de la structure et de la morphologie des couches (excepté pour les techniques de microscopie à champ proche). Pour de plus amples informations, ainsi que pour une discussion critique des avantages et des inconvénients des différents moyens de caractérisation décrits dans le paragraphe 4.1, le lecteur est invité à se référer au travail de thèse de M. Regula [20].

Le paragraphe 4.2 décrit les expériences de conductivité, d'effet Hall, de photoconduction et les mesures optiques.

Les microscopes à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) permettent non seulement de caractériser la morphologie de surface des couches minces mais encore d'étudier les propriétés opto-électroniques des couches minces. Ces microscopes étant souvent employés dans le cadre de ce travail (§ 5.2, chap. 8 et 9) et de surcroît dans des configurations expérimentales non-conventionnelles, un paragraphe substantiel, le § 4.3, leur est consacré.

#### 4.1 Mesures de structure, composition et morphologie

##### 4.1.1 Structure cristalline et identification des phases

Le principal outil utilisé pour la détermination de la cristallinité des matériaux est la diffraction des rayons X (XRD, X-Ray diffraction). Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal sous un angle  $\theta$  (cf. fig. 4.1), des interférences constructives et un pic dans l'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie

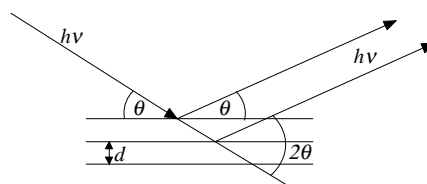


Fig. 4.1 Géométrie  $\theta$ - $2\theta$  pour la diffraction des rayons X.

la distance  $d$  entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X et l'angle  $\theta$  par

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad n = 1,2,\dots \text{ ordre de la diffraction.} \quad (4.1)$$

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

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

Un diffractomètre de poudre Rigaku D-max/B avec une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$  est utilisé pour réaliser les mesures, généralement dans la géométrie  $\theta$ - $2\theta$ . Des figures de pôles ( $2\theta$  fixe) sont occasionnellement réalisées, afin de déterminer le degré de texture des couches. Pour l'identification des phases, les données de référence sont tirées des fichiers JCPDS [132].

La microscopie électronique à transmission (TEM, Transmission Electron Microscopy) est également employée pour la détermination des phases cristallines (diffraction électronique), ainsi que pour l'analyse de la structure générale des couches, de la taille et de l'orientation des grains. Les microscopes du Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique de l'EPFL (CIME) sont utilisés selon les besoins en mode champ sombre, champ clair et diffraction (Philips EM 300 et CM20), ou en mode haute résolution (Philips CM300 et EM 430).

### 4.1.2 Composition

La composition chimique des couches minces étudiées dans ce travail est déterminée au moyen de plusieurs techniques:

- microsonde électronique, avec analyse des rayons X en longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy);
- spectroscopie d'ions rétrodiffusés (RBS, Rutherford BackScattering)<sup>(11)</sup>;
- spectroscopie de photoélectrons X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) pour les déterminations locales de composition en utilisant un microscope électronique à transmission (Hitachi HF 2000).

---

<sup>11</sup> Les mesures RBS sont effectuées par O. Lignier, Y. Xu et J. Salardenne (Université de Bordeaux) sur l'accélérateur Van de Graaf du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan.



### 4.1.3 Morphologie

L'observation de la morphologie des couches minces en coupe transverse et en vue plane s'effectue par microscopie électronique à balayage (SEM, Scanning Electron Microscopy). Les microscopes à disposition sont les modèles JEOL 6300 F et Philips XL 30 FEG, avec des canons à émission de champ. Les tensions d'accélération sont basses (de l'ordre de 2-5 kV), afin de minimiser les effets de charge et de contamination des couches minces. La morphologie de surface des couches est aussi étudiée par les techniques de microscopie à champ proche (STM, AFM) qui sont discutées au § 4.3.

## 4.2 Mesures des propriétés électriques et optiques

Ce sous-chapitre traite en premier lieu des mesures "classiques" de conductivité, d'effet Hall et de photoconduction. Elles permettent d'avoir accès aux paramètres extrinsèques clés des semiconducteurs que sont la concentration et le type des porteurs, leur mobilité et leur durée de vie. Blood et Orton, dans les deux volumes "*Electrical characterisations of semiconductors*" [132, 133], exposent en détail la signification et les limites de ce type de mesures. En second lieu, les mesures optiques de réflexion-transmission et d'ellipsométrie sont abordées. Elles donnent des informations sur l'énergie de bande interdite et le coefficient d'absorption qui sont des grandeurs essentiellement liées à la structure de bande du matériau et par conséquent à ses propriétés intrinsèques.

Le fait que les couches minces soient polycristallines et s'écartent du cas idéal des monocristaux, entraîne des complications quant à l'interprétation des résultats expérimentaux. Ces complications seront essentiellement discutées lors de la présentation des résultats.

### 4.2.1 Conductivité

La conductivité électrique  $\sigma$  est une grandeur clé pour les semiconducteurs qui peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur selon le niveau de dopage et la température. A température ambiante, les semiconducteurs ont typiquement une conductivité de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ , plus élevée que celle des isolants ( $10^{-16}$  pour le verre) et plus faible que celle des métaux ( $\sim 10^8$  pour le cuivre).

Pour un semiconducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire,  $\sigma$  est proportionnel à la charge  $q$ , à la concentration  $p$  et à la mobilité  $\mu$  des porteurs:

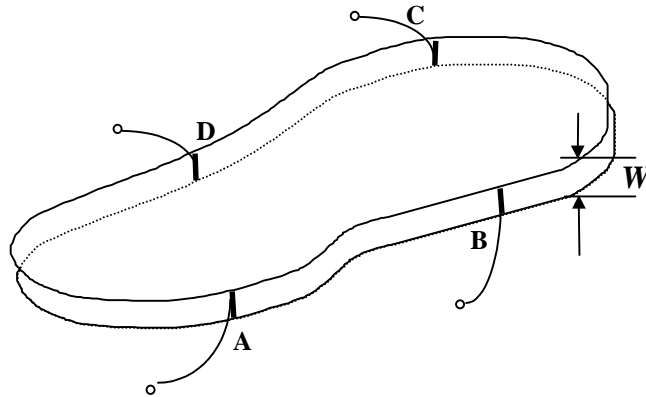
$$\sigma = qp\mu. \quad (4.2)$$

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semiconducteur par une augmentation de la conductivité,

suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs, ou suite à la création thermique de paires électrons-trous.

### Principe de la mesure

La conductivité électrique  $\sigma$  est obtenue par la mesure de son inverse, la résistivité  $\rho$ , selon la méthode de van der Pauw [134].



**Fig. 4.2** Lamelle d'épaisseur  $W$ , contactée sur la tranche par 4 lignes aux points A, B, C et D.

La figure 4.2 montre une forme simplement connexe (i.e. sans trous), d'épaisseur  $W$  constante et de résistivité homogène  $\rho$ . Elle est contactée par 4 barrettes aux points A, B, C et D. Lorsqu'un courant  $I_{AB}$  est appliqué entre A et B, une tension  $V_{DC}$  apparaît entre D et C. De même lorsqu'un courant  $I_{BC}$  est appliqué entre B et C, une tension  $V_{AD}$  apparaît entre A et D. Cela permet de définir deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  par

$$R_1 = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}. \quad (4.3)$$

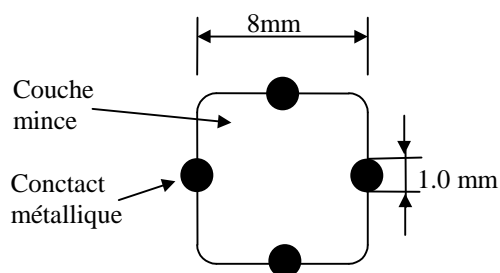
Van der Pauw a démontré que sous les conditions précitées, la résistivité est donnée par

$$\rho = \frac{\pi \cdot W}{\ln 2} \left( \frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot F \quad (4.4)$$

où  $F$  est une fonction de  $\left( \frac{R_1}{R_2} \right) = Q$ , donnée sous forme implicite par

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{F}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[ \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{F} \right]. \quad (4.5)$$

$F(Q)$  reste proche de 1 pour  $Q > 1/2$  [ $F(1) = 1$ ,  $F(1/2) = 0.97$ ].



**Fig. 4.3** Géométrie pour la mesure de la résistivité des couches minces de  $WS_2$

La géométrie utilisée pour la mesure de la résistivité des couches de  $WS_2$  et  $MoS_2$  est décrite dans la figure 4.3. Elle s'éloigne quelque peu de la géométrie idéale de Van der Pauw qui considère des contacts infiniment fins. Il faut donc introduire un facteur de correction  $C$  qui est de l'ordre de grandeur de 1-5%, avec les dimensions des contacts en jeu [132]. La symétrie de configuration de la fig. 4.3 entraîne que  $R_1 \sim R_2$ , à moins qu'il n'y ait d'importantes inhomogénéités d'épaisseur ou de résistivité.

Le facteur de correction  $C$  intervenant systématiquement dans les mesures sera négligé dans l'estimation de  $\rho$ . De même, il sera admis que  $F(Q) = F(R_1/R_2)$  vaut 1.

L'abandon des corrections apportées par  $C$  et  $F(Q)$  se justifie en effet par les grandeurs mises en jeu. D'une part, ces corrections ne modifient le résultat que d'un faible pourcentage (alors que l'incertitude sur l'épaisseur est elle de l'ordre de 10%) et, d'autre part, les variations de la résistivité en fonction des conditions de préparation des couches minces couvrent des plages de plusieurs ordres de grandeur.

### Appareillage expérimental

Une source de courant Keithley K424 et un électromètre Keithley K6517 sont utilisés comme source de courant et lecteur de tension à haute impédance. Un scanner Keithley K705 permet d'appliquer le courant et de lire les tensions dans les différentes configurations de la mesure van der Pauw. Des contacts ohmiques sont préparés par évaporation d'or (100 nm d'épaisseur).

Un cryostat à circuit d'Hélium fermé (Cryodine 22C de CTI-Cryogenics), réglé par un contrôleur PID Lakeshore 2000 permet la mesure de la résistivité à des températures comprises entre 10 et 320°K.

## 4.2.2 Mesures d'effet Hall

### Principe de la mesure

Sous l'influence d'un champ magnétique, les porteurs de charge en mouvement subissent une force  $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée effet Hall. Il est possible de mesurer l'effet Hall sur des couches contactées pour des mesures van der Paw (fig. 4.2). Lorsqu'un champ magnétique d'intensité  $B$  est

appliqué perpendiculairement à la couche (fig. 4.4), le coefficient de Hall  $R_H$  est donné par [132]

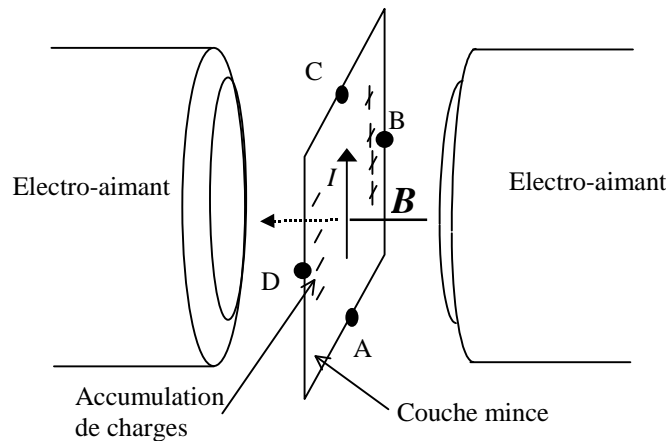
$$R_H = \frac{W}{B} \Delta R_3. \quad (4.6)$$

Comme pour les mesures de résistivités,  $W$  est l'épaisseur de la couche mince et  $R_3$  est défini par  $R_3 = V_{BD}/I_{AC}$ , avec le courant  $I_{AC}$  appliqué entre A et C et  $V_{BD}$  la tension mesuré entre B et D.  $\Delta R_3$  est la variation de  $R_3$  lorsque le champ magnétique est appliqué.

La mobilité de Hall est définie par

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (\rho = \text{résistivité}). \quad (4.7)$$

On vérifie aisément que  $\mu_H$  est indépendant de l'épaisseur de la couche mince.



**Fig. 4.4** Géométrie pour les mesures d'effet Hall

Dans le cas d'un monocristal où le courant est transporté par un type de porteur majoritaire, le signe de  $R_H$  indique le signe de la charge de ces porteurs (électrons ou trous), et la mesure de  $\rho$  et de  $R_H$  permet de calculer leur mobilité de dérive  $\mu$  et leur concentration  $p$  [132]

$$p = \frac{r}{qR_H} \quad (4.8)$$

$$\mu = \frac{1}{r} \mu_H = \frac{1}{r} \left| \frac{R_H}{\rho} \right|. \quad (4.9)$$

$r$  est le facteur de diffusion de Hall, qui trouve son origine dans le fait que les porteurs n'ont pas tous la même vitesse. Il est compris entre 1 et 2.

Au contraire des monocristaux, l'interprétation des mesures de Hall dans le cas de matériaux polycristallins est plus délicate. Les valeurs données dans ce travail sont aussi déduites de (4.8) et (4.9), en posant  $r = 1$ , mais en gardant à l'esprit que la relation entre  $\mu_H$  et  $p$  et les propriétés intrinsèques des cristallites et/ou des joints de grains doit

faire l'objet d'un examen attentif. Une discussion sur les mesures d'effets Hall dans les composés polycristallins est proposée dans la référence [135].

### Appareillage expérimental

Le signal de Hall est mesuré dans un champ magnétique de 1 Tesla. Différentes configurations sont utilisées afin de minimiser les erreurs. Le champ magnétique  $B$  et le signe du courant appliqué dans l'échantillon sont inversés et les mesures sont répétées en appliquant le courant soit entre B et D, soit entre A et C. L'invariance du coefficient de Hall  $R_H$  en fonction du champ et du courant appliqué est également vérifiée.

Les mesures de l'effet Hall en fonction de la température se font en même temps que les mesures de résistivité avec l'appareillage décrit dans le paragraphe précédent.

### 4.2.3 Photoconduction

Dans un semiconducteur, la création de paires électrons-trous par illumination entraîne généralement un accroissement de la conductivité du matériau. Les mesures de photoconduction permettent d'avoir accès, dans des modèles simples, à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Les temps de réponse observés lors de l'interruption de l'illumination donnent des informations sur le temps de vie des porteurs ou sur le relâchement de porteurs capturés par des pièges profonds.

#### Principe de la mesure

Une tension constante  $V$  est appliquée entre deux barrettes d'or (cf fig. 4.5) évaporées sur l'échantillon. Dans l'obscurité un courant d'obscurité  $I$  passe entre les deux contacts. Lorsqu'un flux  $F_0$  de photons (photon/s) illumine de manière uniforme la couche mince de dimension  $l \times L \times W$ , une augmentation  $\Delta I_L$  du courant d'obscurité est observée, directement reliée à l'accroissement de conductivité du matériau. Les contacts ne sont pas illuminés lors de l'expérience afin d'assurer que les mesures décrivent les propriétés du film plutôt que des effets photovoltaïques au niveau des contacts.

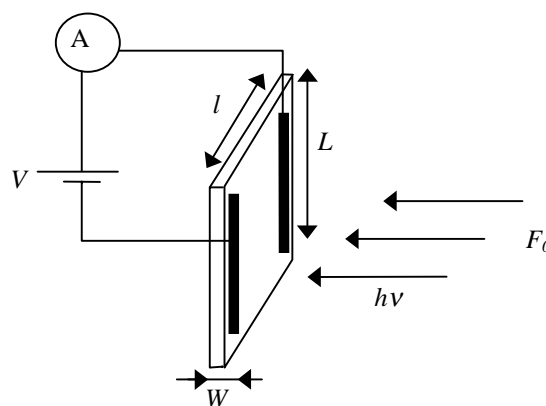


Fig. 4.5 Schéma de principe des mesures de photoconduction

Dans le modèle le plus simple d'un matériau homogène où le taux de génération des porteurs  $G$  est uniforme (i.e faible absorption ou couche très fine) et la vitesse de recombinaison des porteurs en surface négligeable, l'accroissement de conductivité du matériau est donnée par

$$\Delta\sigma = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) = qG(\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \quad (4.10)$$

où  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont les mobilités des électrons et des trous dans le matériau et  $\tau_n$  et  $\tau_p$  leur temps de vie respectif. Dans le cas de la géométrie de la figure 4.5, le taux de génération  $G$  est donné par  $G = AF_0/WL$ , où  $A$  est l'absorbance à la longueur d'onde considérée.

En supposant  $\tau_n \mu_n \gg \tau_p \mu_p$ , on obtient

$$\Delta\sigma = q(AF_0/WL)\tau_n \mu_n. \quad (4.11)$$

Expérimentalement, l'accroissement de  $\Delta\sigma$  est lié à  $\Delta I_L$  par

$$\Delta\sigma = (\Delta I_L/V) \times (l/LW). \quad (4.12)$$

En comparant (4.11) et (4.12) il vient

$$\tau_n \mu_n = (\Delta I_L/V) \times (l^2/A q F_0). \quad (4.13)$$

La longueur de diffusion  $L_D$  des porteurs minoritaires peut être estimée par

$$L_D = \sqrt{\frac{kT \tau_n \mu_n}{q}}. \quad (4.14)$$

Le temps de transit  $T_r$  d'une électrode à l'autre pour les électrons est donné par  $T_r = l^2/\mu_n V$ . La formule précédente est donc l'analogue de la formule usuelle pour le gain  $g$  d'un photoconducteur, à savoir

$$g \equiv \Delta I_L/qF_0 = \tau_n \mu_n V A/l^2 = A \tau_n/T_r. \quad (4.15)$$

Comme pour l'interprétation des mesures d'effet Hall, le modèle simple présenté ici peut-être compliqué par la nature polycristalline de l'échantillon. Dans le cas d'échantillon polycristallin, la photoconduction peut aussi bien être associée à un abaissement des barrières de potentiel aux joints de grains, qu'à une augmentation du nombre de porteurs dans les grains semiconducteurs (voir la discussion du § 9.4).

### Appareillage expérimental

L'échantillon est illuminé grâce à une ampoule halogène dont la lumière est décomposée filtrée par un double monochromateur Spex 1680. Les intensités lumineuses typiques sur l'échantillon sont de 50  $\mu$ W entre 1.15 et 3 eV, avec une résolution en énergie de l'ordre de 10 meV. Les intensités lumineuses absolues sont déterminées grâce à une diode au silicium calibrée d'usine (diode Hamatsu S1337-1010BR).

Un amplificateur de courant à haute bande passante ( $> 10^4$  Hz) Keithley K428 est utilisé pour la mesure du courant. Une source de tension intégrée permet d'appliquer une tension  $V < 5$  V. Un hâcheur de lumière (chopper) et un amplificateur à double détecteur synchrone (lock-in) Princeton 5210 permettent de mesurer les faibles signaux en sortie de l'amplificateur de courant et d'augmenter le rapport signal/bruit. Le signal de sortie de l'amplificateur de courant peut être visualisé sur un oscilloscope.

#### 4.2.4 Constantes optiques

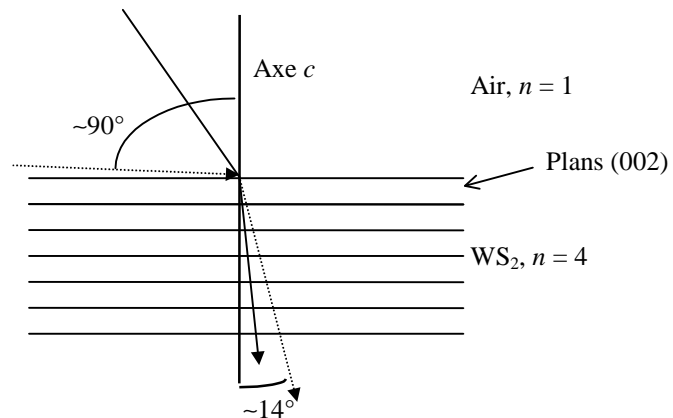
Les propriétés optiques d'un semiconducteur sont décrites par sa fonction diélectrique  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et qui est reliée à l'indice de réfraction  $n$  et au coefficient d'extinction  $k$  par

$$n + ik = \sqrt{\epsilon}. \quad (4.16)$$

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  dépend de  $k$  selon  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ .

En toute rigueur, les constantes diélectriques sont des tenseurs d'ordre 3, qui peuvent être ramenés à des scalaires en cas d'isotropie du matériau. Dans le cas des composés lamellaires, il existe une forte anisotropie des propriétés optiques [26] dont il ne sera pas tenu compte pour plusieurs raisons:

- premièrement, l'indice de réfraction  $n$  élevé ( $\sim 4$ ) du semiconducteur  $\text{WS}_2$  implique que, même pour un rayon incident sur les plans basaux avec un angle rasant (i.e. perpendiculaire à l'axe  $c$ ), l'angle de réfraction restera petit ( $< 14^\circ$ ). Ceci correspond donc à la propagation d'une onde lumineuse principalement selon la direction de l'axe optique  $c$  (cf. figure 4.6). Ce cas de figure est valable pour la plupart des couches bien cristallisées étudiées dans ce travail (chap.7). Dans le cas où les couches sont moins bien cristallisées (chap.5), les effets liés à la porosité des couches masquent les propriétés intrinsèques des cristallites;
- deuxièmement, l'utilisation d'un formalisme tensoriel apporterait avant tout une complication des formules, qui n'est pas nécessaire à la discussion des résultats.



**Fig. 4.6** Faisceaux incidents et réfractés sur une surface basale de  $\text{WS}_2$

L'accès direct à  $n$  et  $k$  (ou  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ ) est non trivial. Quelles que soient les mesures optiques effectuées, il est nécessaire d'avoir un modèle pour pouvoir estimer  $n$  et  $k$  à partir des grandeurs physiques mesurées ( $I_R$  et  $I_T$  en réflexion-transmission,  $\Delta$  et  $\psi$  en ellipsométrie). Généralement ces modèles font intervenir des équations non-linéaires qui donnent par exemple  $\Delta(n,k)$  et  $\psi(n,k)$ . L'inversion de ces équations est souvent délicate. L'approche usuelle consiste à insérer dans le modèle proposé des valeurs de  $n$  et  $k$  qui donnent des valeurs aussi proches que possible de celles mesurées. Des routines informatisées procèdent par itération pour optimiser l'adéquation entre constantes optiques et grandeurs mesurées.

Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été réalisées principalement par réflexion et transmission optiques. Entre 1.15 et 3 eV, cette technique est bien adaptée pour les couches minces de  $\text{WS}_2$  d'épaisseur 0.1 à 1  $\mu\text{m}$ , déposées sur substrats transparents. La gamme d'énergie de 1 à 3 eV est la plus intéressante puisqu'y apparaissent les bandes interdites directes ainsi que les pics excitoniques associés à ces transitions.

L'ellipsométrie a été utilisée pour la détermination des propriétés optiques des monocristaux de  $\text{WS}_2$ , dont l'épaisseur substantielle empêche la transmission de lumière. Les mesures d'ellipsométrie effectuée sur les couches minces entre 1.5 et 3 eV, donnent des informations similaires à celles obtenues par mesures de réflexion-transmission.

#### 4.2.4.1 Mesures de réflexion transmission

Lorsqu'un faisceau incident d'intensité  $I_0$  frappe un échantillon, une fraction  $I_r$  de la lumière est réfléchi (réflectance), une fraction  $I_t$  est transmise (transmittance) et une fraction  $I_a$  est absorbée (absorbance).  $I_r$  et  $I_t$  sont les deux grandeurs mesurées expérimentalement.

Les conditions de continuité aux interfaces des composantes  $x$  et  $y$  des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ , imposées par les équations de Maxwell, permettent de calculer les relations liant  $n$  et  $k$  à la réflectance et à la transmittance [136].

En incidence normale, en tenant compte des interférences liées aux réflexions multiples aux interfaces de la couche mince, les formules pour  $I_t$  et  $I_r$  sont :

$$I_t = \frac{e^{-\alpha w} [(1-R)^2 + 4R \sin^2 \theta]}{(1-R \cdot e^{-\alpha w})^2 + 4R \cdot e^{-\alpha w} \sin^2(\theta + l)} \quad (4.17)$$

$$I_r = R \frac{[(1 - e^{-\alpha w})^2 + 4e \cdot e^{-\alpha w} \sin^2 l]}{(1 - R \cdot e^{-\alpha w})^2 + 4R \cdot e^{-\alpha w} \sin^2(\theta + l)} \quad (4.18)$$

Dans (4.17) et (4.18),  $R$ ,  $\theta$  et  $l$  sont des fonctions de  $n$  et  $k$  données respectivement par



$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4.19)$$

$$\tan\theta = 2k/(n^2+k^2-1), \quad (4.20)$$

$$l=2\pi nW/\lambda. \quad (4.21)$$

$R$  est aussi appelé coefficient de réflexion puisque, dans le cas d'une réflexion par un échantillon infiniment épais ou absorbant totalement la lumière,  $R$  est égal à  $I_r$ .  $\theta$  est la phase de l'amplitude complexe du champ réfléchi et  $l$  correspond au changement de phase de l'onde lumineuse à travers l'échantillon.

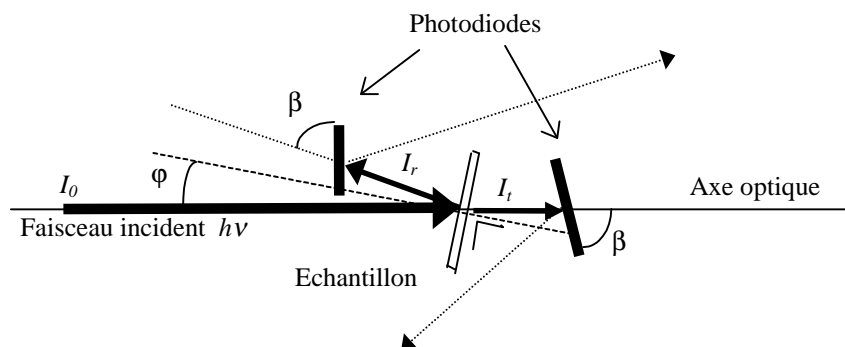
### Système expérimental

La figure 4.7 illustre la géométrie adoptée lors des mesures des intensités transmises et réfléchies. Cette configuration a été choisie afin d'éviter les réflexions parasites entre l'échantillon et les photodiodes qui peuvent fausser les résultats.

La normale à l'échantillon forme un angle  $\varphi$  de  $10^\circ$  avec le rayon incident. Les deux photodiodes sont placées en face et à l'arrière de l'échantillon, avec des angles identiques  $\beta$  par rapport aux faisceaux spéculaires<sup>(12)</sup> réfléchis et transmis. Les angles doivent être identiques car les réponses des photodiodes sont sensibles à l'angle d'incidence du faisceau qui les frappe. L'angle de  $10^\circ$ , qui est un écart à l'incidence normale, n'a que peu d'influence sur les résultats [136]. Les corrections sont de l'ordre de  $(\sin 10^\circ)^2$ , soit quelques pour-cent.

Certains échantillons de  $\text{WS}_2$  ont une microstructure prononcée (porosité, orientation aléatoire de gros cristallites). Cela peut entraîner une diffusion de la lumière et il arrive, dans les cas extrêmes, qu'une partie de l'intensité lumineuse transmise et réfléchie ne soit pas captée par les photodiodes, ce qui entraîne une erreur sur le coefficient d'absorption. Pour les échantillons les plus intéressants cependant, la quasi-totalité du signal est contenue dans les faisceaux spéculaires transmis et réfléchis.

Le faisceau incident sur l'échantillon est obtenu grâce au même système d'illumination que pour les mesures de photoconduction, avec une résolution en énergie



**Fig. 4.7** Géométrie de l'expérience pour les mesures de réflexion-transmission optiques.

<sup>(12)</sup> Spéculaires = faisceaux directs, par opposition à la lumière diffusée par l'échantillon

de l'ordre de 5 meV. Pour les mesures optique à basse température, la résolution du monochromateur est affinée à 2 meV. La lumière qui frappe l'échantillon est hachée et les faisceaux réfléchis et transmis frappent deux photodiodes en silicium de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ayant la même réponse spectrale (Hamatsu S1337-1010BR). Deux amplificateurs à double détecteur synchrone Princeton 5210 permettent de déterminer l'amplitude des réponses des photodiodes. Les deux signaux sont divisés par un signal de référence obtenu en transmission, sans échantillon.

#### 4.2.4.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie mesure le changement de polarisation d'un faisceau frappant une surface avec un angle  $\phi$  par rapport à la normale à la surface. En admettant que  $r_p$  est le coefficient de réflexion d'une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence et que  $r_n$  est son équivalent pour une onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, les deux paramètres mesurés en ellipsométrie sont le rapport des amplitudes  $\tan \psi$  et le déphasage  $\Delta$ <sup>(13)</sup> entre  $r_p$  et  $r_n$ :

$$\tan \psi e^{i\Delta} = r_p/r_n = \rho_{el} \quad (4.22)$$

La détermination de  $\rho_{el}$  permet, avec un modèle approprié, de remonter aux constantes optiques du matériau. Pour les monocristaux de  $\text{WS}_2$ , le modèle dit semi-infini est appliqué. Celui-ci considère une interface abrupte entre l'air et le matériau à mesurer (supposé infiniment épais pour la lumière) et donne la relation

$$(n + ik)^2 = \varepsilon = \sin^2 \phi \left( 1 + \tan^2 \phi \frac{(1 - \rho_{el})^2}{(1 + \rho_{el})^2} \right). \quad (4.23)$$

#### Appareillage expérimental

Un ellipsomètre à Modulation de phase UIVSL (Jobin Yvon Instrument SA) est utilisé dans la gamme de 1.5 à 4 eV, avec un angle d'incidence  $\phi$  de  $70^\circ$ .

### 4.3 Microscopies à sonde locale

Ce sous-chapitre décrit les techniques de microscopie à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) et de microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy). Pour les besoins du travail, un certain nombre de modifications ont été apportées, afin d'avoir accès aux propriétés électroniques des couches minces, aussi bien dans l'obscurité que sous illumination.

<sup>(13)</sup> Il y a en fait déjà une étape de calcul pour arriver à ces grandeurs. Par souci de simplification, elles sont considérées comme les grandeurs mesurées.

### 4.3.1 Introduction

En 1981, la mise au point du premier STM par Binnig et Rohrer [137], a été le signal de départ au développement de toute une série de techniques de mesure permettant d'obtenir des informations locales sur les échantillons. Ces techniques de microscopie sont connues en anglais sous le nom de “*scanning probe microscopy*” (littéralement : microscopie à sonde balayante), dont les traductions françaises admises les plus proches sont microscopie à champ proche ou microscopie à sonde locale. Ces nouveaux moyens d'investigation rendent possible, par exemple, l'étude de la surface de certains matériaux avec une résolution atomique ou la détermination des variations des propriétés optiques sur des distances beaucoup plus courtes que celles permises par la microscopie optique classique. Quelques unes de ces techniques, généralement identifiées par leurs acronymes anglais, sont brièvement présentées dans le tableau IV.1. Il existe un grand nombre de combinaisons ou de variations de ces différents types de microscopie comme, par exemple, le travail dans des solutions liquides, la structuration de matériaux, le déplacement de molécules ou d'atomes sur une surface, la combinaison du STM et de l'AFM, du STM et du NSOM (= SNOM), etc...

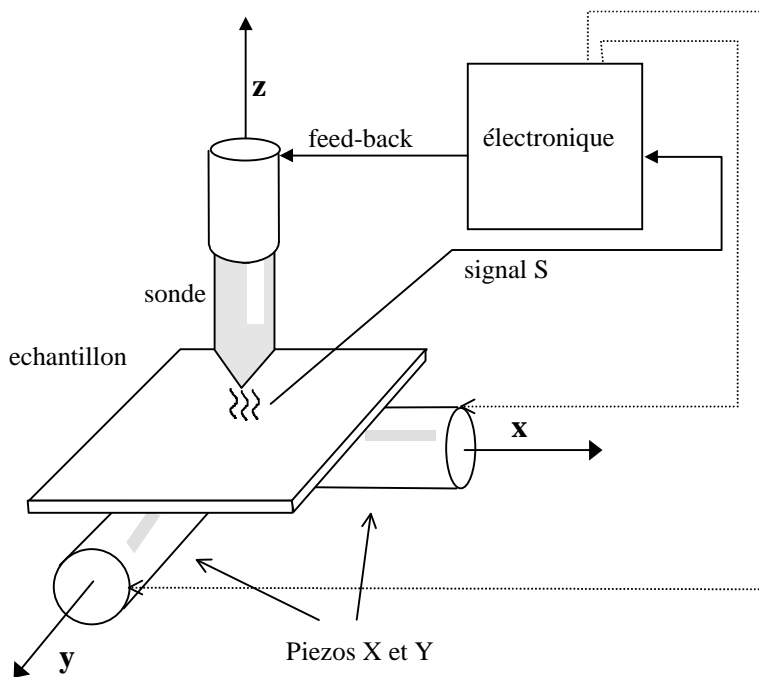
**Tableau IV.1** Diverses techniques de microscopie à champ proche, identifiées par leurs acronymes et leurs noms anglais. La plupart des modes de fonctionnement sont décrits et discutés par Bai dans [138]

Principe de base Modification		Donne des informations sur	Références	Remarques
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscopy	Topographie, structure électronique des métaux et semiconducteurs	[137]	Meilleures résolutions atomiques. Inadapté aux matériaux isolants.
BEEM	Balistic Electron-Emission Microscopy	Propriétés électroniques sous la surface	[139]	Nécessite une barrière de Schottky déposée sur l'échantillon.
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy	Topographie, pour tout matériaux, propriétés élastiques	[140]	Système le plus répandu. Peut remplacer le microscope électronique à balayage.
NC and Tapping Mode	Non-contact mode, tapping mode			Tapping = terme déposé par Digital Instrument.
LFM	Lateral Force Microscopy	Coefficients de friction		
MFM	Magnetic force Microscopy	Propriétés magnétiques		
EFM	Electrostatic Force Microscopy	Propriétés électriques, concentrations de dopant		
<b>NSOM (SNOM)</b>	Nier-Field Scanning Optical Microscope	Propriétés optiques	[141]	Données difficiles à interpréter (convolution de la topographie et des propriétés optiques).
Thermal Microscope	Scanning Thermal Microscope	Topographie, variation de température	[138]	Permet de visualiser les parties critiques de circuits intégrés.
SLAM	Scanning Local Acceleration Microscopy	Propriétés élastiques, en profondeur	[142]	Développé à l'EPFL.

Les principes de base de toutes ces techniques sont semblables:

- ◆ un échantillon est monté sur des céramiques piézo-électriques. Le contrôle par une électronique précise des tensions appliquées à ces céramiques permet de déplacer l'échantillon dans les directions  $x$  et  $y$  (cf figure 4.8). Des déplacements précis à quelques fractions d'Angström sont possibles;
- ◆ une sonde est approchée de la surface de l'échantillon;
- ◆ l'interaction entre la sonde et la surface produit un signal  $S$ , qui peut être un courant électrique ou l'atténuation d'une amplitude d'oscillation;
- ◆ un circuit de retour (*feedback loop*) analyse  $S$  et ajuste le déplacement selon  $z$  pour que  $S$  atteigne ou maintienne une valeur de consigne  $S_0$  pré-définie;
- ◆ lors du balayage de la surface selon  $x$  et  $y$  (*scanning mode*), afin de conserver  $S$  aussi proche que possible de  $S_0$ , le piézo selon  $z$  définit une fonction  $z(x,y)$  qui est appelée topographie;
- ◆ d'autres signaux peuvent être acquis simultanément lors du balayage de la surface.

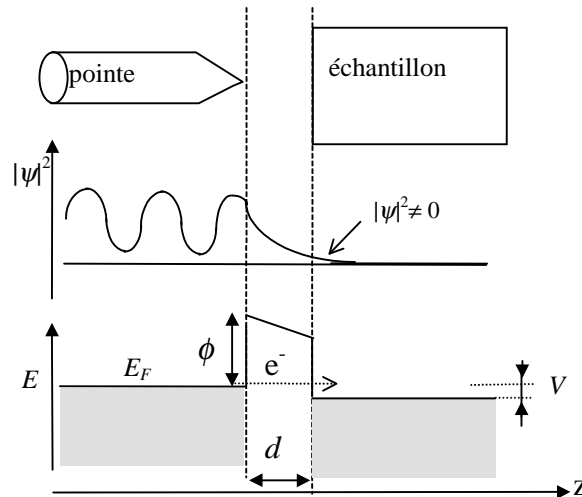
La résolution spatiale obtenue dépend, d'une part, de la géométrie de la pointe et, d'autre part, de la nature des interactions en jeu.



**Fig. 4.8** Schéma simplifié d'un système à sonde locale. Le déplacement de l'échantillon selon  $x$  et  $y$  est assuré par deux piézo céramiques asservis par l'électronique. La hauteur de la sonde selon  $z$  est contrôlée par un signal  $S$  résultant de l'interaction entre la sonde et l'échantillon.

### 4.3.2 Le microscope à effet tunnel

Le principe de l'effet tunnel est illustré sur la figure 4.9. Lorsqu'une pointe métallique est approchée suffisamment près d'un échantillon, les électrons ont la possibilité de passer de la pointe à l'échantillon par effet tunnel. Cet effet est lié à l'extension spatiale des fonctions d'onde électroniques. Si les fonctions d'ondes  $\psi$  des électrons s'étendent jusque dans l'échantillon et que des états électroniques y sont libres à l'énergie de l'électron, celui-ci peut passer par effet tunnel. Ce dernier effet est un exemple typique d'un phénomène explicable par la mécanique quantique, mais considéré comme impossible dans le cadre classique. En effet, selon la physique de Newton, seuls les électrons ayant une énergie supérieure à la hauteur de la barrière de potentiel  $\phi$  peuvent passer dans l'échantillon.



**Fig. 4.9** Illustration du principe de la microscopie à effet tunnel. Lorsque la pointe est approchée de l'échantillon, la probabilité de présence d'un électron de la pointe, donnée par  $|\psi|^2$ , est non nulle dans l'échantillon. S'il existe des états électroniques non-occupés dans l'échantillon, l'électron peut passer de la pointe à l'échantillon.

Entre une pointe et un échantillon métallique, à faible tension et petite distance  $d$ , le courant tunnel est lié à la tension  $V$  par la relation

$$I \propto (V/d) \exp(-A\phi^{1/2}d) \quad (4.24)$$

où  $A = 1.025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ , et  $\phi$  est la barrière de potentiel moyenne entre les deux métaux, de l'ordre de 4eV dans le vide. Le terme  $\exp(-A\phi^{1/2}d)$  est lié à la probabilité de passer une barrière de hauteur  $\phi$  de largeur  $d$  par effet tunnel. Une élévation de la tension  $V$  appliquée à l'échantillon<sup>(14)</sup> se traduit par une augmentation du nombre d'électrons dans la pointe qui occupent des états suffisamment énergétiques pour trouver une place dans les états libres de l'échantillon. Il en résulte donc un

<sup>(14)</sup> dans la discussion, les tensions positives se réfèrent toujours à une polarisation positive de l'échantillon.

accroissement du courant tunnel. Sous polarisation négative, les électrons provenant d'états occupés de l'échantillon peuvent de manière similaire passer vers les états inoccupés de la pointe. L'extrême sensibilité du courant en fonction de la distance à la surface ( $I$  varie d'un ordre de grandeur pour  $d$  qui change de 1 Å, selon (4.24)) explique les hautes résolutions atteignables avec le STM (typiquement mieux que 0.1Å verticalement et 1Å latéralement).

Lors d'un balayage de la surface de l'échantillon par la pointe STM, une tension  $V_{tun}$  est imposée. Le signal de contrôle de la hauteur est le courant tunnel  $I$  que la boucle de feed-back s'efforce de maintenir à une valeur de référence  $I_{tun}$  en ajustant la hauteur de la pointe. Il est possible, à un point donné sur la surface de l'échantillon, de couper le feed-back qui contrôle la hauteur de la pointe et d'effectuer l'acquisition de courbes courant-tension. La terminologie associée parle de spectroscopie  $I$ - $V$ .

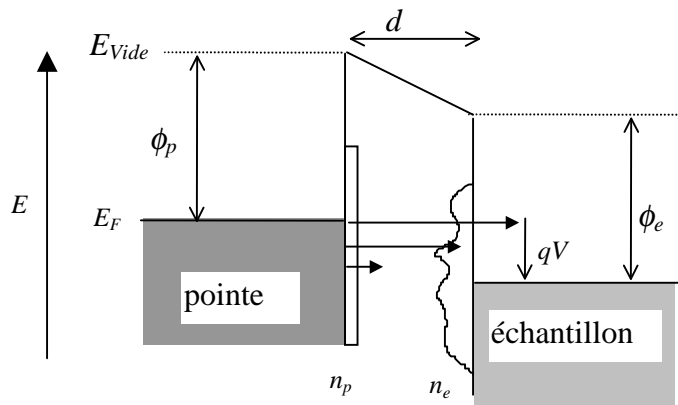
L'interprétation des courbes  $I$ - $V$  n'est pas directe. Le formalisme de base du courant tunnel introduit par Bardeen [143] est à l'origine de nombreuses approximations. La formule 4.24, tirée de l'approximation de Tersoff et Hamman [144], considère une forme simple pour la fonction d'onde de la pointe. Dans le cadre d'une approximation WKB [145] unidimensionnelle plus élaborée, le courant tunnel vaut [146]

$$I \propto \int_0^{qV} n_p(E - qV) n_e(E) T(E, qV) dE \quad (4.25)$$

avec le coefficient de transmission  $T(E, qV)$  donné par

$$T(E, qV) = \exp \left\{ -2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\phi_p + \phi_e + qV}{2} - E \right)} \right\}. \quad (4.26)$$

$\phi_p$  et  $\phi_e$  sont les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon,  $n_p(E)$  et  $n_e(E)$  sont les densités d'états de la pointe et de l'échantillon et  $d$  est la distance entre la pointe et l'échantillon. La figure 4.10 illustre la situation.



**Fig. 4.10** Passage des  $e^-$  par effet tunnel entre une pointe et un échantillon métallique, avec l'échantillon polarisé positivement.

La formule (4.25) peut, moyennant quelques hypothèses très simplificatrices se mettre sous la forme

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \propto n_e(qV) \quad (4.27)$$

Dans ce cas, la spectroscopie courant-tension est directement liée à la densité d'état locale de l'échantillon. Pour des semiconducteurs dont le niveau de Fermi est ancré, une corrélation entre les spectres  $I$ - $V$  et la densité d'états de surface est effectivement observée [146]. En revanche, dans le cas des semiconducteurs avec peu d'états de surface ( $\text{WS}_2$  par exemple, cf. chap. 8), la pointe peut induire un pliage de bande dans le semiconducteur, ce qui invalide (4.25) et par conséquent (4.27)

Lors de l'acquisition de données avec un STM, les images topographiques sont une convolution entre les propriétés géométriques de la couche et de la pointe ainsi qu'entre les densités électroniques en surface de la pointe et de l'échantillon. En résolution atomique, il n'y a pas forcément une correspondance biunivoque entre les positions atomiques et les maxima de hauteur de la topographie. Selon les valeurs  $V_{tun}$  et  $I_{tun}$ , les mêmes atomes peuvent donner des maxima ou des minima de la topographie STM. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des simulations numériques pour pouvoir établir, le lien entre les topographies STM et les positions atomiques. Les composés lamellaires  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$  ont fait l'objet de nombreux travaux en ce qui concerne la corrélation de la structure électronique de surface et l'interprétation des images STM [113-115].

### 4.3.2.1 Appareillage expérimental

La topographie des échantillons pulvérisés est examinée dans un STM à ultra haut vide (UHV, Ultra-High Vacuum) Omicron, avec un vide de base de  $10^{-7}$  Pa. Un contact ohmique est formé sur les échantillons avec de la laque d'argent. Les images sont acquises en mode courant constant. Les paramètres d'acquisition typiques sont de l'ordre de  $V_{tun} = -1.5$  V (échantillon polarisé négativement) et  $I_{tun} = 1$  nA pour les couches pulvérisées et de +1.5V pour les couches recuites. La fréquence de balayage est aux alentours de 0.5 à 2 Hz

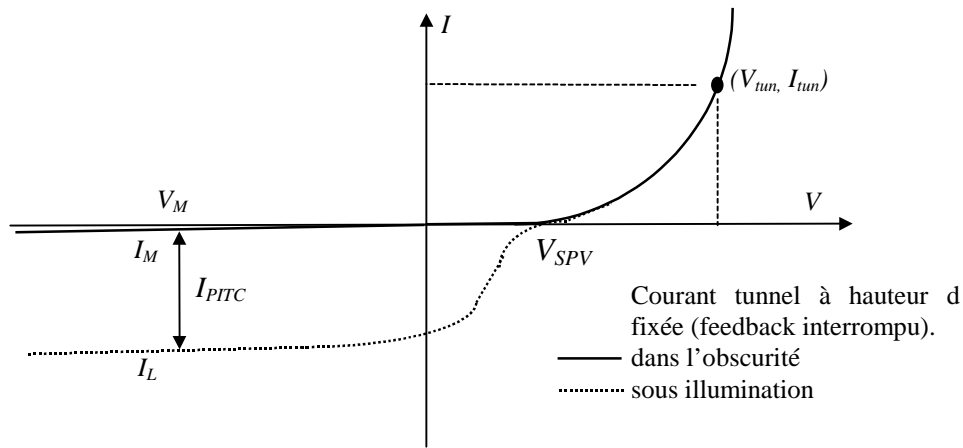
Les pointes STM sont préparées par attaque électrochimique de tiges en tungstène ( $\varnothing 0.5$  mm). Avant l'introduction dans le sas du microscope, les pointes sont trempées dans une solution à 10% de HF afin d'attaquer l'oxyde de surface.

### 4.3.2.2 Mesures de courant tunnel photo-induit

Sous illumination, la génération de paires électron-trou entraîne l'apparition d'un courant tunnel supplémentaire appelé courant tunnel photo-induit. (PITC, Photo-Induced Tunnelling Current). Ce courant est principalement lié à la zone de charge

d'espace induite par la pointe (ou à la densité d'états de surface) qui attire les porteurs minoritaires vers la surface du semiconducteur. Ces porteurs peuvent alors passer par effet tunnel vers la pointe (cf. § 8.3).

Une technique de mesure de courant tunnel photo-induit à été développée à l'université de Constance (D) par Th. Matthes et Ch. Sommerhalter [41, 147-148]. La figure 4.11 montre les résultats obtenus lors de spectroscopie  $I$ - $V$  sur la surface d'un semiconducteur de type p avec peu d'états de surface. Dans l'obscurité, une caractéristique de type redresseur est observée, alors que sous illumination, un courant tunnel photo-induit  $I_{PITC}$  est observé en polarisation inverse, ainsi qu'une tension de court-circuit  $V_{SPV}$  non nulle appelée photo-tension de surface. En première approximation,  $I_{PITC}$  et  $V_{SPV}$  sont les analogues des courant de court-circuit et tension en circuit ouvert d'une cellule solaire (cf. §1.4).



**Fig. 4.11** Spectroscopie  $I$ - $V$  sur un semiconducteur de type-p, dans l'obscurité et sous illumination

Le but de la technique développée à Constance est de pouvoir effectuer non seulement de la spectroscopie  $I$ - $V$  sous illumination en différents endroits d'une surface, mais aussi de pouvoir obtenir des cartes de  $I_{PITC}$  et de  $V_{SPV}$  qui couvrent une surface donnée de l'échantillon.

Plusieurs difficultés inhérentes à la réalisation de telles mesures apparaissent:

- sur un semiconducteur de type p, le déplacement sur la surface impose de travailler avec une tension de référence  $V_{tun}$  positive de l'ordre de 1 V à 1.5 V, sans quoi le courant tunnel de contrôle  $I_{tun}$  est difficilement mesurable et la hauteur incontrôlable. Or, le courant PITC doit être mesuré en polarisation inverse, situation dans laquelle aucun courant ne passe en l'absence d'illumination. Il est donc nécessaire d'introduire des coupures du feed-back en chaque point de la surface;
- sous illumination, la pointe du STM se dilate, entraînant une diminution de la distance  $d$  pointe-échantillon.  $d$  est justement un paramètre auquel le courant  $I_{tun}$  est très sensible [formule (4.24)]. Afin d'éviter cet effet parasite, il est donc nécessaire de mesurer la valeur de  $I_{PITC}$  avant que les effets de la dilatation n'entrent en jeu, et donc de travailler sur des temps de l'ordre de la milliseconde.



Afin de parer à ces problèmes, une procédure spéciale a été mise au point [41, 147-148]. Une source lumineuse travaillant à une fréquence de 500 Hz synchronise avec son horloge une séquence qui autorise l'acquisition de cartes de courant  $I_{PITC}$  (et le cas échéant de  $V_{SPV}$ ):

1. interruption du feed-back;
2. application d'une tension négative  $V_M$  et mesure du courant d'obscurité  $I_M$ ;
3. allumage de la lumière, mesure du courant  $I_L$ . Le courant  $I_{PITC}=I_L-I_M$ ;
4. extinction de la lumière;
5. application de la tension  $V_{tun}$  et de la consigne de courant  $I_{tun}$ ;
6. rétablissement du feed-back,  $I$  retrouvant la valeur de consigne  $I_{tun}$ ;
7. déplacement au prochain point x,y.

Les courbes de spectroscopie  $I-V$ , s'obtiennent selon un processus semblable, chaque courbe nécessitant environ 500 illuminations et réajustements des valeurs de consigne.

Les mesures sont effectuées par Th. Matthes et Ch. Sommerhalter à l'université de Constance, dans un STM de laboratoire sous un vide de  $10^{-4}$  Pa. La source d'illumination est un laser He-Ne à 633 nm,  $500 \text{ W/m}^2$ , frappant la surface de l'échantillon avec un angle de  $50^\circ$  par rapport à la normale. L'irradiance sur l'échantillon est d'environ  $500 \text{ W/m}^2$ . Les pointes, coupées mécaniquement, sont en PtIr.

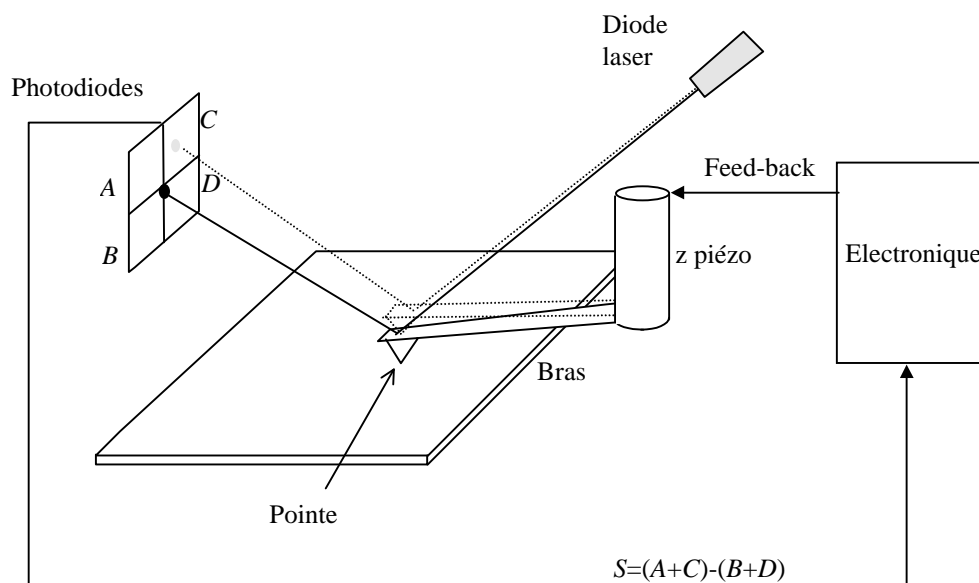
### 4.3.3 Le microscope à force atomique

Lorsqu'une pointe montée sur un bras de levier est approchée de la surface, le bras de levier se plie sous l'effet des forces répulsives entre la pointe et l'échantillon. Dans un AFM conventionnel <sup>(15)</sup>, un faisceau laser incident sur le bras de levier est réfléchi vers un cadran de photodiode (Figure 4.12) et la déflexion du bras de levier induit une variation du signal sur les photodiodes. Le signal de contrôle de la hauteur,  $S$ , est la différence entre les signaux des photodiodes supérieures et inférieures du quadrant (i.e  $S \sim (A+C) - (B+D)$ ).  $S$  est transmis à l'électronique qui instantanément corrige la hauteur  $z$  du piézo pour que  $S$  retourne à sa valeur de consigne  $S_0$ . Lors de l'acquisition d'une image, il est également possible d'acquérir le signal de force latérale (LFM, Lateral Force Mode) qui est donné par la différence des signaux entre les photodiodes gauche et droite du quadrant (i.e  $S_{LFM} = (A+B) - (C+D)$ ). Le signal LFM est particulièrement sensible aux marches sur une surface, qui induisent une légère torsion de la pointe AFM <sup>(16)</sup>.

<sup>(15)</sup> Dans les premiers AFM, un STM contrôlait la déflexion du bras AFM, en faisant passer un courant entre sa propre pointe et le dos du bras AFM.

<sup>(16)</sup> Usuellement le terme pointe désigne l'ensemble bras de levier et pointe sous le bras de levier.

L'utilisation de l'AFM en mode *contact* signifie qu'une force constante  $F$  est appliquée avec la pointe sur l'échantillon lors du balayage. Cette force de l'ordre de 1 à 100 nN est due à l'interaction répulsive entre les électrons de la pointe et ceux de l'échantillon. Contrairement au STM sensible à la densité électronique proche du niveau de Fermi, la force répulsive  $F$  est sensible à la densité électronique totale de l'échantillon à la position  $r$  de la pointe. Une image AFM à force appliquée constante est donc une carte des variations nécessaires selon  $z$  pour que la densité électronique soit toujours la même au niveau de la pointe [117].



**Fig. 4.12** Schéma de principe du fonctionnement du microscope à force atomique.

Il est également possible d'appliquer une tension oscillante sur le piézo  $z$ . Si la fréquence oscillatoire  $f_0$  imposée est proche d'une fréquence de résonance de la pointe, celle-ci se met également à vibrer avec une amplitude  $A$ . Lorsque la pointe est approchée de l'échantillon, sous l'effet des interactions entre la pointe et l'échantillon, l'amplitude  $A$  de l'oscillation est réduite, de même que la phase est modifiée. Il est alors possible de contrôler la hauteur  $z$  du piézo en demandant une atténuation d'amplitude ou de phase constante. Ce mode d'opération est qualifié de mode non-contact. Le terme "*tapping mode*" souvent aperçu dans la littérature indique que l'amplitude de l'oscillation de la pointe est suffisante pour pouvoir pénétrer la couche d'absorbant (vapeur) à la surface de l'échantillon, être en contact avec la surface pendant quelques instants, et ressortir totalement à chaque oscillation. Dans la pratique, les paramètres d'acquisitions (atténuation de l'amplitude, tension appliquée au piézo) sont optimisés afin d'obtenir la meilleure résolution sur un échantillon donné. Il est difficile de définir clairement le passage d'un mode véritablement non-contact à un mode tapping. Dans ce travail, seul le terme non-contact sera utilisé.

### 4.3.3.1 Appareillage expérimental

Un microscope Topometrix Explorer opérant à l'air est utilisé pour l'acquisition des images AFM en mode contact, force latérale et non-contact.

Les caractéristiques des pointes utilisées pour l'acquisition des images sur les couches minces sont données dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2** Caractéristiques des pointes AFM utilisées dans ce travail.

Type de mesures	Pointes	Rayons de courbure	Constante de ressort	Fréquence de résonance	Force appliquée
AFM contact	Si	5-10 nm	0.2 N/m	25kHz	1-10 nN
AFM non-contact	Si	5-10 nm	30 N/m	260 Khz	
AFM contact pointes conductrices	Si, recouvert de diamant dopé	50-100 nm	4N/m		50-100 nN

### 4.3.3.2 Courant AFM

L'électronique intégrée à l'équipement AFM permet l'acquisition, pendant le balayage de la surface, d'un autre signal grâce à un convertisseur A/D à 16 bits. Cette possibilité est utilisée pour créer une carte du courant passant entre une pointe AFM conductrice et la couche mince. Il est également possible de se positionner à des endroits précis sur la couche mince et d'effectuer des mesures courant-tension.

La tension  $V$  est appliquée à l'aide d'un générateur intégré à l'électronique entre la pointe et une seconde électrode en pâte d'argent déposée latéralement sur la couche. Les polarisations positives se réfèrent à une tension positive de l'échantillon. Le courant est mesuré à l'aide d'un amplificateur de courant Keithley K428 à haute bande passante ( $> 10^4$  Hz). Un soin particulier est accordé au câblage électrique qui permet d'avoir un bruit de mesure plus petit que 10 picoampères.

Lors des chapitres 8 et 9, les dispositifs expérimentaux et les modifications apportées à l'AFM seront décrits plus précisément. Le choix de pointes AFM conductrices et suffisamment robustes (en diamant dopé, cf. tableau IV.2) sera également discuté dans le § 8.4.1.

## 4.4 Autres mesures

Des informations complémentaires sur les propriétés des couches minces de  $WS_x$  sont obtenues par XPS et par photoélectrochimie.

### 4.4.1 XPS

La composition chimique et la densité d'états de la bande de valence de plusieurs échantillons sont mesurées par spectroscopie de photo-électrons X (XPS), avec un rayonnement  $AlK\alpha$  à 1486.6 eV. A cette énergie, les électrons proviennent d'une profondeur maximale de 4 nm. L'angle d'envol des électrons analysés est de  $90^\circ$  par rapport au plan du substrat.

Avant l'introduction dans la chambre UHV du XPS, les échantillons sont en contact avec l'air ambiant, ce qui ne permet pas d'exclure l'influence sur les résultats d'une couche de contamination en surface.

### 4.4.2 Photoélectrochimie

En collaboration avec l'Université de Rome (I) dans le cadre du projet EURO-TMDC (§ 1.7), des mesures électrochimiques sont effectuées par D. Tonti et F. Decker sur les couches de  $WS_x$  [102]. Suite à l'impossibilité de préparer un contact arrière métallique (cf. § 7.9), de l'or est évaporé sur les bords de la couche, laissant une surface de  $10\text{ mm}^2$  en contact avec l'électrolyte. Une seconde électrode et une contre-électrode en platine sont utilisées.

## CHAPITRE 5

### PROPRIÉTÉS DES COUCHES PULVÉRISÉES

---

Ce chapitre passe en revue les propriétés des couches de  $WS_x$  obtenues par pulvérisation cathodique réactive. Dans un premier temps est décrite l'influence des paramètres de déposition sur la structure, la morphologie et la composition (§ 5.1). Les couches cristallisées de  $WS_x$  sont sous-stoechiométriques ( $x = 1.95$  au maximum). Les plus grandes tailles de grains (20-30 nm) et une orientation homogène sur  $\sim 60$  nm (plans (002) parallèles au substrat) sont obtenues pour des dépositions à haute température (600°C), à basse puissance RF (20 W), à haute pression de plasma (6 Pa) et en présence de  $H_2S$ .

Une étude STM de la croissance des 10 premiers nanomètres de telles couches est présentée dans le paragraphe 5.2, mettant en évidence des formes de croissance en spirales triangulaires accompagnées de nombreux défauts structuraux.

Le paragraphe 5.3 décrit les propriétés électriques et optiques des couches minces. Les spectres optiques ne révèlent que faiblement les structures excitoniques caractéristiques des composés lamellaires. Les couches les mieux cristallisées sont caractérisées par une conductivité activée thermiquement ( $E_{act} = 90$  meV) typique d'un semiconducteur. Le nombre de porteurs de charge est élevé ( $> 10^{25} m^{-3}$ ) et la mobilité faible ( $\mu_{Hall} < 0.1 \times 10^{-4} m^2/Vs$ ). Les mesures STM de spectroscopie  $I-V$  indiquent une densité élevée d'états de surface et la photosensibilité des couches est insignifiante. Les couches de  $WS_x$  ne conviennent donc pas à la réalisation de dispositifs photovoltaïques. Il est possible de préparer des couches pulvérisées de  $MoS_x$  stoechiométriques ( $x = 2$ ) ou de recuire les couches pulvérisées de  $WS_{1.7}$  sous atmosphère de soufre, mais les tailles de grains restent petites et les propriétés semiconductrices sont insuffisantes pour la réalisation de jonctions.

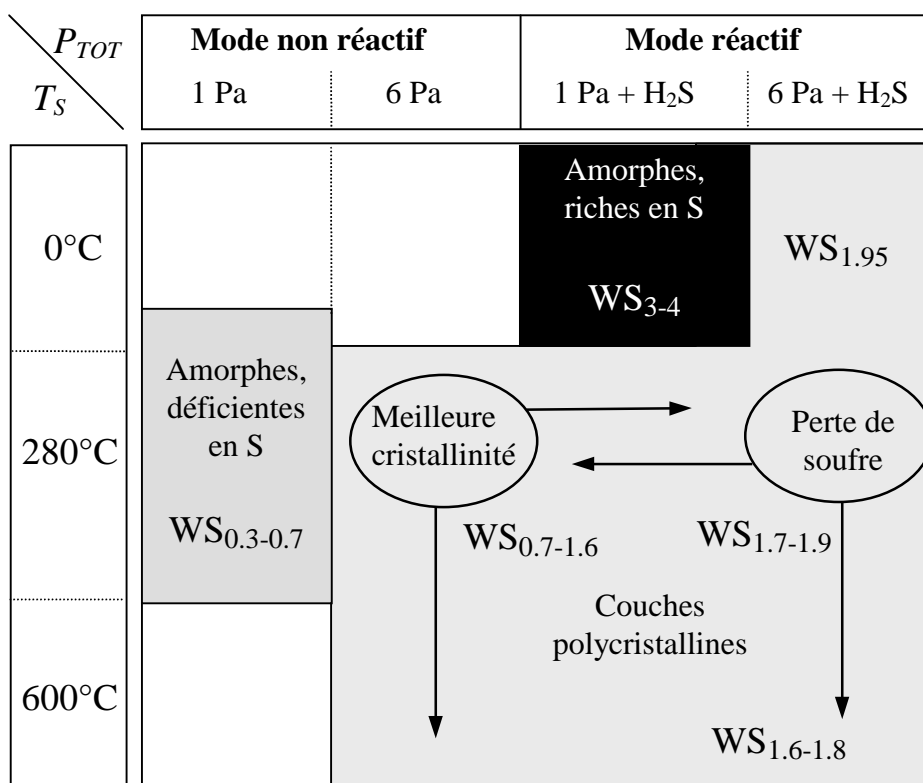
Les mécanismes de conduction sont discutés dans le paragraphe 5.4, d'où il ressort que le passage des porteurs entre les grains s'effectue par effet tunnel ou par émission thermoionique selon la densité d'états aux joints de grains.

#### 5.1 Composition, structure, morphologie

La figure 5.1 décrit schématiquement l'influence qu'ont les paramètres de déposition sur les propriétés des couches minces. La pression totale du plasma  $P_{TOT}$ , la présence ou non de gaz réactif  $H_2S$ , et la température du substrat  $T_S$  sont principalement considérés. Bien qu'elle n'apparaisse pas explicitement dans la figure 5.1, la puissance

RF joue également un rôle. Les compositions des couches sont déterminées par microsonde électronique (WDS) et les résultats sont confirmés par spectroscopie d'ions rétrodiffusés (RBS). Les propriétés structurales sont mesurées par diffraction de rayons X (XRD) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

La pulvérisation cathodique réactive en mode magnétron RF permet d'obtenir des couches minces de  $WS_x$  avec  $0.3 < x < 4$ . Des couches cristallisées sont obtenues pour  $0.7 < x < 1.95$ . La cristallinité est améliorée lorsque la pression de plasma est augmentée (bombardement réduit sur la couche en croissance), lorsque du gaz réactif  $H_2S$  est introduit dans l'enceinte (tend à favoriser une composition plus proche de la stoechiométrie), et lorsque la température du substrat est élevée (mobilité accrue des atomes arrivant sur la surface). L'augmentation de la température du substrat se traduit aussi par une légère perte du contenu en soufre, attribuée à une sublimation des atomes de soufre, elle-même favorisée par la haute température et le bombardement du substrat. Ce combat entre bonne cristallisation et composition proche de la stoechiométrie rend apparemment délicate la préparation par pulvérisation de couches de  $WS_2$  à la fois stoechiométriques ( $x = 2$ ) et bien cristallisées. La déficience en soufre est liée à la repulvérisation préférentielle des atomes de soufre, dont la masse atomique est petite comparée à celle du tungstène et dont l'énergie de liaison dans le composé  $WS_2$  est plus faible que celle du W [149]. Il est intéressant de noter que dans le cas du  $MoS_2$  (Mo plus léger que W), il est possible d'obtenir des couches stoechiométriques cristallisées



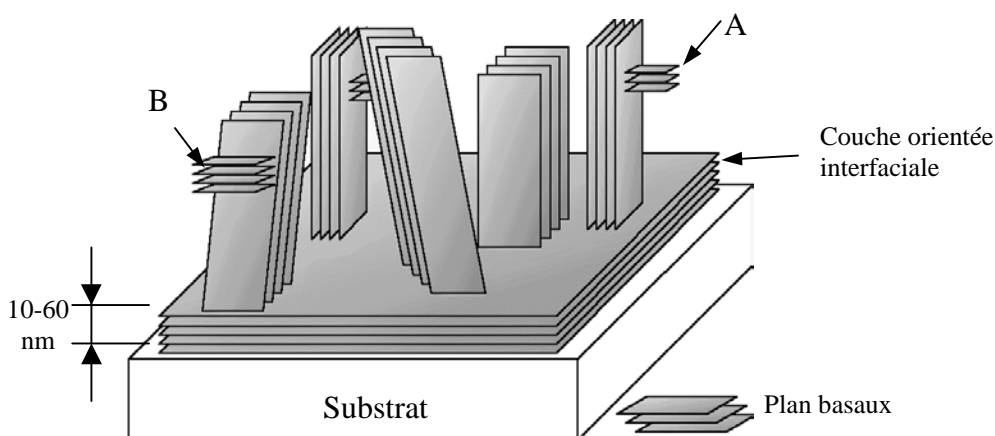
**Fig. 5.1** Influence des principaux paramètres de déposition sur la structure et la composition des couches minces de  $WS_x$ . Cette figure peut être vue comme une sorte de diagramme de phase de la pulvérisation cathodique du  $WS_2$ , même s'il faut garder à l'esprit que la croissance des couches minces est essentiellement un processus hors-équilibre.

en atmosphère réactive [72], alors que dans le cas du  $\text{MoSe}_2$  (Se plus lourd que S), il n'y a pas besoin de recourir à une atmosphère réactive [150]. Dans le cas du  $\text{WS}_2$ , les couches cristallisées les plus proches de la stoechiométrie ( $x = 1.95$ ) sont obtenues à puissance RF réduite (20 W au lieu de 200), avec  $T_S = 280^\circ\text{C}$ ,  $P_{TOT} = 6$  Pa et 10% de  $\text{H}_2\text{S}$ . Les spectres de rayons X indiquant la meilleure cristallinité sont obtenus, dans les mêmes conditions, à  $T_S = 600^\circ\text{C}$ . L'utilisation d'une puissance RF de 20 W au lieu de 200 W, entraîne généralement, avec les autres paramètres de déposition semblables, une légère amélioration de la cristallinité. Les tailles de grains maximales (champ sombre TEM) sont de l'ordre de 20 nm.

Les couches déposées à basse pression en atmosphère neutre sont fortement sous-stoechiométriques ( $x < 0.7$ ), suite à la repulvérisation préférentielle du soufre provoquée par le bombardement de particules énergétiques non thermalisées par le plasma.

Il est possible d'obtenir des couches sur-stoechiométriques ( $x = 3-4$ ), par pulvérisation à basse température ( $0^\circ\text{C}$  et en dessous) et en atmosphère réactive (10% de  $\text{H}_2\text{S}$ ). La basse température améliore le coefficient de collage des atomes de soufre arrivant sur la surface, et la présence d'une atmosphère riche en soufre permet de compenser la perte de soufre par repulvérisation. Les couches obtenues dans de telles conditions sont amorphes: aussi bien en XRD, qu'en TEM, aucun pic de diffraction n'est observé.

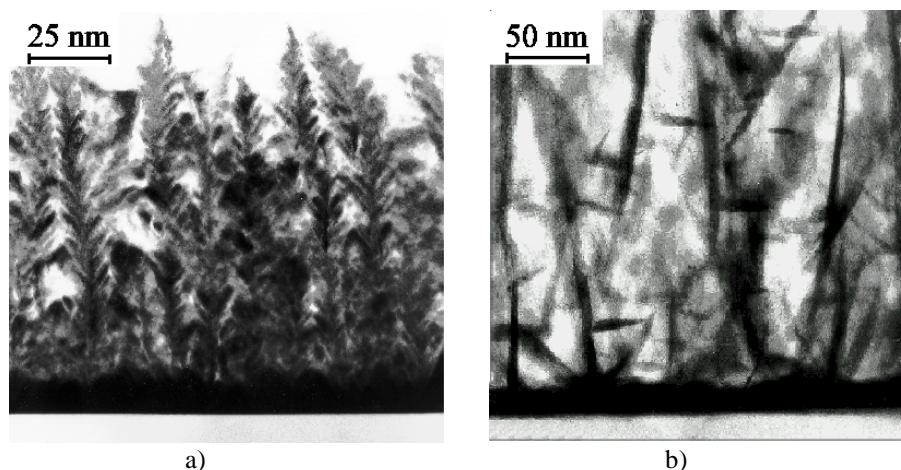
Toutes les couches pulvérisées contiennent de l'oxygène en impureté, probablement à cause de l'eau résiduelle dans la chambre de déposition. Sous atmosphère  $\text{H}_2\text{S}$ , la concentration d'oxygène s'abaisse pour être de l'ordre de 1 à 5 % dans les couches cristallisées.



**Fig. 5.2** Représentation schématique de la morphologie des couches minces pulvérisées de  $\text{WS}_x$ .

Les couches cristallisées présentent toutes une morphologie similaire, illustrée de manière simplifiée dans la figure 5.2. A l'interface film-substrat, une couche dense de 10-60 nm croît avec les plans basaux parallèles au substrat. Une telle interface est également observée pour les couches minces de  $\text{MoS}_2$  préparées en vue d'applications tribologiques (lubrification) [72]. Au-delà de l'épaisseur critique de 10-60 nm, la croissance s'effectue sous forme de cristallites en lamelles avec des plans basaux orientés plutôt perpendiculairement au substrat. Ces cristallites sont fines, de l'ordre de

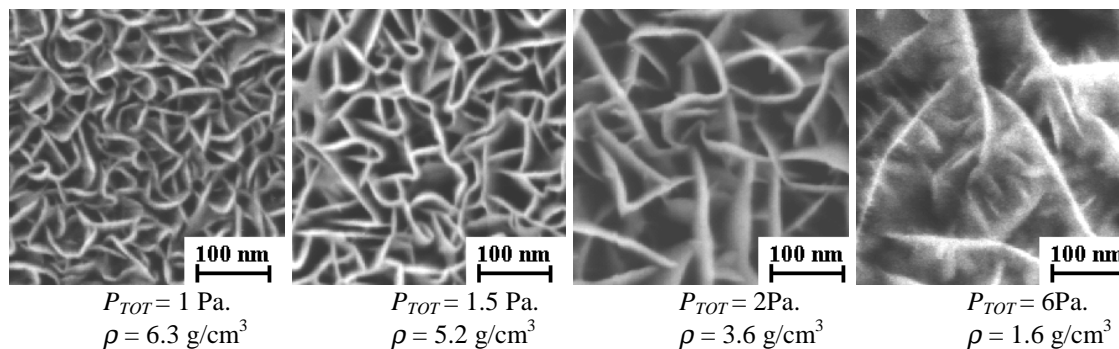
2 à 10 nm. Leur taille latérale, ainsi que leur degré d'orientation et la porosité de la couche sont fortement influencés par la pression totale de déposition  $P_{TOT}$ . Lors des dépositions à basse pression, le bombardement empêche le développement de ramification telles que les cristallites A et B dans la figure 5.2 et les couches restent denses. La figure 5.3a est une coupe transverse TEM d'un film déposé à basse pression qui montre une zone interfaciale sombre, suivie d'une texture dense, avec l'axe c des cristallites principaux orientés parallèlement au plan. A haute pression (fig. 5.3b), le bombardement moindre facilite le développement de nombreuses ramifications et l'orientation des cristallites est plus aléatoire. Les couches sont alors poreuses.



**Fig. 5.3** Coupes transverses TEM de couches minces de  $WS_x$ . Dans les deux images, la partie sombre au bas de l'image est la zone interfaciale bien orientée.

a) Déposition à basse pression,  $P_{TOT} = 1\text{ Pa}$ . b) Déposition à haute pression  $P_{TOT} = 6\text{ Pa}$ .

La figure 5.4 montre des vues planes de microscopie électronique à balayage (SEM) de couches de  $WS_x$  déposées dans des conditions similaires (1%  $H_2S$ ,  $T_S = 280^\circ\text{C}$ ), à l'exception de la pression  $P_{TOT}$  qui varie de 1 à 6 Pa. La densité des couches estimées à partir de comparaisons entre les mesures WDS et RBS est également indiquée. A basse pression, les couches sont denses ( $6.3\text{ g/cm}^3$ , contre  $7.73\text{ g/cm}^3$  pour le  $WS_2$  massif). A pression élevée la taille des cristallites et leur degré de cristallisation augmente. La porosité devient importante et la densité chute pour atteindre  $1.6\text{ g/cm}^3$ . De nombreuses bifurcations sur les cristallites croissant perpendiculairement au substrat sont visibles.



**Fig. 5.4** vues planes en SEM pour des couches déposées à différentes pressions totales  $P_{TOT}$  ( $T_S = 280^\circ\text{C}$ , 1%  $H_2S$ ).



## 5.2 Etude par STM des premiers stades de croissance<sup>(17)</sup>

Des images originales de microscopie à effet tunnel des premiers stades de croissance de couches minces de  $WS_x$  ( $x = 1.6-1.8$ ) sont présentées. Dans les premiers 10 à 20 nm d'épaisseur, le film croît sous la forme de pyramides trigonales dont la taille latérale typique est de l'ordre de 20 nm. Les hauteurs de marche de 0.6 nm indiquent que le film croît feuillet par feuillet, plutôt que par cellule unité complète de  $c = 1.2$  et 1.8 nm des polytypes 2H et 3R du  $WS_2$ . Les formes triangulaires traduisent la symétrie sous-jacente de la cellule trigonale prismatique et l'arrangement pyramidal indique un empilement rhomboédrique des feuillets. Le processus de croissance est tridimensionnel, avec l'apparition de croissance en spirale.

### 5.2.1 Introduction

La plupart des études structurales sur la couche interfaciale formée par les plans basaux parallèles au substrat se sont concentrées sur des vues transverses obtenues par SEM ou par microscopie électronique en haute résolution (HR-TEM) [106, 151, 68-69]. Par contre les premiers stades de croissance des couches minces pulvérisées de TMDC n'ont fait l'objet que de peu de caractérisations par STM. La présente étude vise principalement à étudier la topographie de l'interface, afin de mettre en évidence les mécanismes de croissance de la couche. Les informations spatiales contenues dans les images STM apportent des résultats nouveaux, que les images de coupe transverses par HR-TEM ne laissent pas entrevoir. Ainsi, un mode de croissance tridimensionnel est mis en évidence avec la formation de pyramides trigonales de dimensions nanométriques. Un modèle simple montre que l'empilement des feuillets de  $WS_2$  est de nature rhomboédrique.

### 5.2.2 Préparation

Les paramètres de déposition pour la préparation des échantillons étudiés dans ce sous-chapitre sont donnés dans le tableau V.1. Ces paramètres assurent la déposition de couches bien cristallisées et texturées avec des plans basaux parallèles au substrat. Pour les études STM, la croissance de la couche est interrompue lorsque l'épaisseur atteint environ 10 nm. Après la déposition, les films sont fixés et contactés électriquement à un porte substrat, à atmosphère ambiante. L'échantillon est ensuite introduit dans le sas d'entrée du STM à ultra-haut vide (UHV) (§4.3.2.1). Au total les échantillons passent environ 20 minutes à l'air avant d'être à nouveau sous vide, ce qui ne permet pas d'exclure une certaine contamination de surface. L'acquisition d'images dans un STM

---

<sup>(17)</sup>Les résultats originaux font l'objet de l'article "Nanoscope trigonal pyramidal crystallites in  $WS_{2-x}$  sputtered thin films: a scanning tunnelling microscopy study of initial growth", C. Ballif, M. Regula, M. Remškar, R. Sanjinés and F. Lévy, Surface Science **366**, 703 (1996).

**Tableau V.1** Conditions de préparation des couches de WS<sub>x</sub> étudiées dans le paragraphe 5.2.

Substrat	Si [1,0,0] avec oxyde natif
$T_S$	550°C
$P_{TOT}$	6 Pa
Gaz réactif	10% H <sub>2</sub> S (% vol)
Taux de déposition	100-1000 nm/h

UHV s'avère nécessaire pour deux raisons: premièrement, en présence d'oxygène, différents auteurs [152, 153] ont montré que le passage répété d'une pointe STM sur les défauts d'un TMDC (une marche, par exemple) peut entraîner des modifications de la surface suite à une réaction d'oxydation entre la pointe et le semiconducteur. Or, les tensions utilisées pour cette étude (~1.5 V) sont suffisantes pour produire de telles réactions et les échantillons présentent un grand nombre de défauts structuraux qui peuvent servir de source à l'érosion de la couche en présence d'oxygène. Deuxièmement, les dimensions critiques à résoudre (véritable résolution atomique et détails de l'ordre du nm) nécessitent un instrument capable de la meilleure résolution. A ce jour, le STM UHV reste l'instrument de référence pour des surfaces conductrices ou semiconductrices. Dans le STM à l'air, la couche de vapeur d'eau qui se forme en surface peut rendre le signal STM très instable et la pointe peut s'oxyder. Il est alors nécessaire d'appliquer des forces importantes entre la pointe et l'échantillon pour réussir à obtenir un effet tunnel. Dans de telles conditions, la pointe et la couche sont soumis à de fortes contraintes ce qui peut entraîner une usure de la pointe ou une modification de la surface. Comparé au microscope à force atomique, le STM sous vide permet d'obtenir des résolutions plus élevées grâce à la sensibilité extrême du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon (cf.§ 4.3.2, formule 4.24) et grâce au petit rayon de courbure de la pointe métallique obtenu par attaque électrochimique. Dans les meilleures situations, un à deux atomes peuvent former l'extrémité de la pointe, alors que dans le cas du microscope à force atomique, le rayon de courbure des meilleurs pointes est typiquement de l'ordre de 5-10 nm (cf. tableau IV.2).

### 5.2.3 Résultats

La figure 5.5 montre une vue en coupe transverse TEM d'une couche représentative. Les couches sont cristallines et orientées uniformément : les plans basaux (ou de manière équivalente les feuillets S-W-S) sont parallèles au substrat. Le paramètre de réseau mesuré par la distance entre les franges d'interférence est de 0.6 nm. De nombreux défauts d'empilement sont présents. Des couches préparées dans des conditions identiques sont observées par STM, mais cette fois en vue plane.

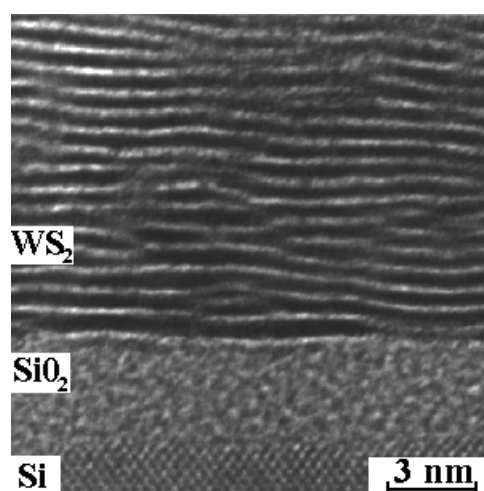


Fig. 5.5 Vue HR-TEM en coupe transverse d'une couche mince de  $WS_x$ .

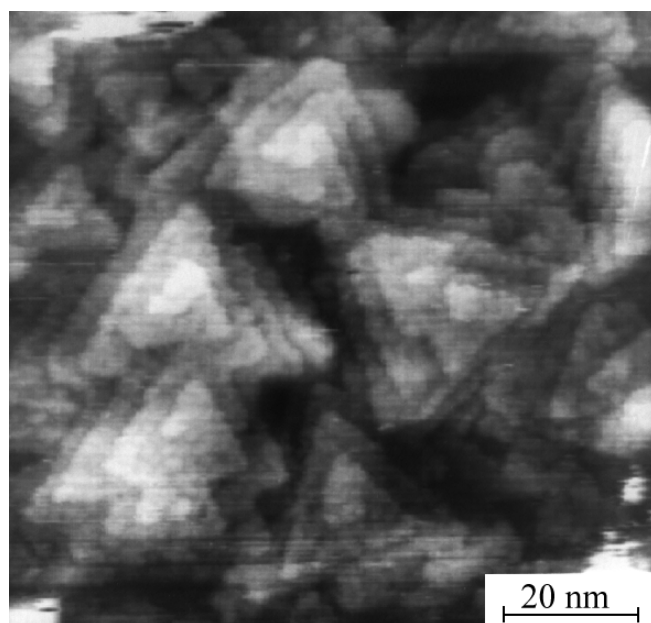
La figure 5.6a montre une image typique obtenue par STM sur les couches de  $WS_x$ . Les traits les plus marquants sont la forme trigonale des grains et la croissance apparemment en spirale de chaque grain, ce qui ne peut être déduit des coupes transverses observées en TEM. La taille latérale des grains est d'environ 20 à 30 nm. Les grains sont formés par des couches triangulaires qui sont parallèles au substrat. Les plans ont des bords bien définis qui s'intersectent généralement à  $60^\circ$ . Les marches sont parallèles et la largeur des terrasses est de  $\sim 5$  nm. La hauteur de marche est dans la plupart des cas 0.6 nm, bien que parfois des marches de 0.3, 0.9 et 1.2 nm soient aussi observées. Les couches triangulaires sont identifiées comme formant les plans basaux de la figure 5.5. Les cristallites n'ont pas d'orientation azimutale préférentielle.

La figure 5.6b montre une image STM à plus haute résolution d'une cristallite de la figure 5.6a. L'image révèle que les feuillets S-W-S ne sont pas plats mais composés d'agrégats dont la taille latérale varie entre 1.5 et 2.0 nm. Des trous ou des agrégats manquants sont aussi observés (flèches A). Une explication possible pour cette structure granulaire est le regroupement d'agrégats ou la réévaporation préférentielle du soufre suivie d'un réarrangement des atomes en surface.

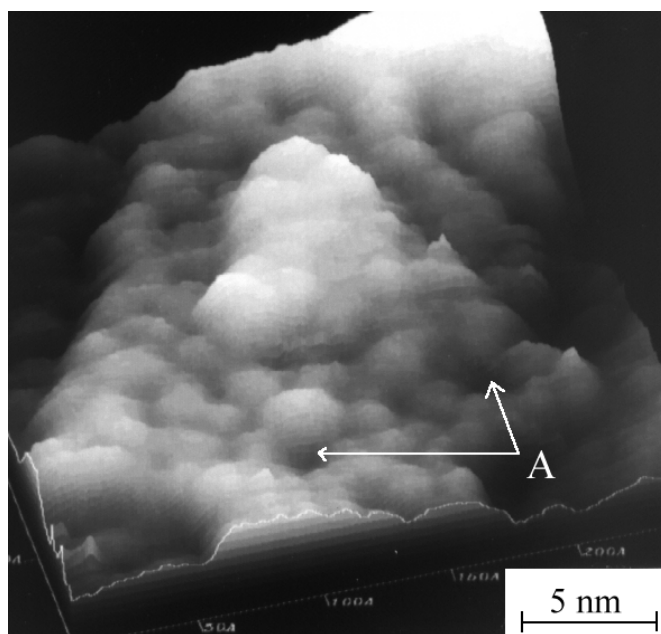
Dans la figure 5.7, la cristallite A montre des couches inférieures avec une symétrie hexagonale. Elle semble croître en double spirale. La cristallite B croît en spirale simple. Il est aussi possible d'observer des cristallites dont les plans basaux ne sont pas parallèles au substrat. Ces cristallites ont des bords abrupts d'un côté et de nombreuses marches avec des terrasses étroites du côté opposé. L'angle de rotation par rapport à la normale au substrat atteint jusqu'à  $30^\circ$  dans certains cas.

Afin d'avoir un aperçu du processus de nucléation, les stades initiaux de la croissance d'une couche de  $WS_x$  déposée sur un substrat atomiquement plat (HOPG<sup>(18)</sup>) sont étudiés. Afin d'augmenter le coefficient de collage des atomes sur le substrat la déposition est effectuée à basse température ( $10^\circ\text{C}$ ). Le recouvrement est inférieur à trois couches moléculaires (1.8 nm). La figure 5.8 montre une image avec résolution

<sup>(18)</sup> Highly Oriented Pyrolytic Graphite



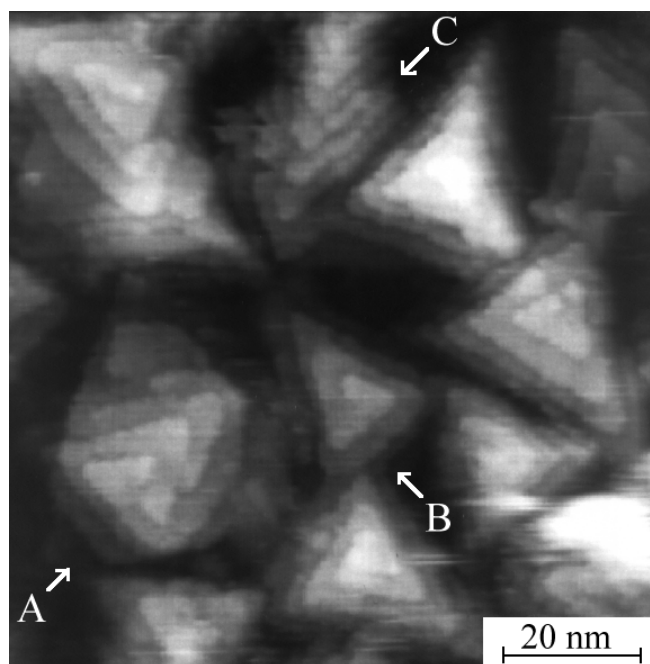
a)



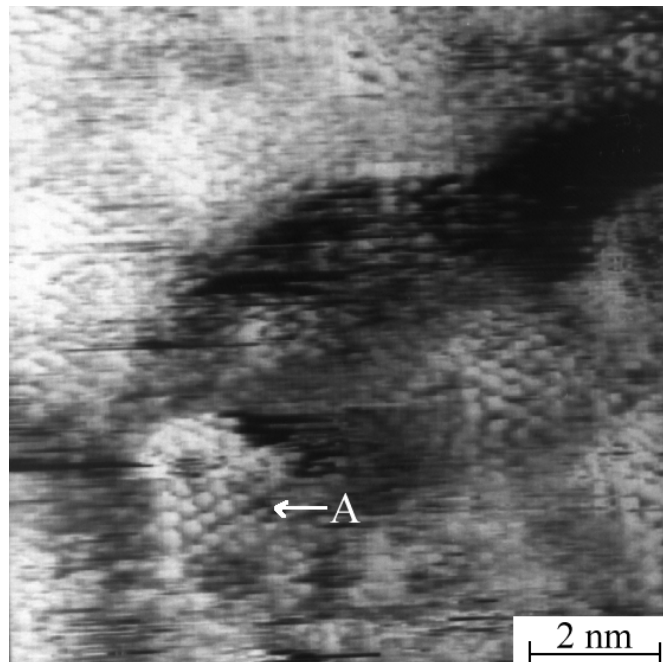
b)

**Fig. 5.6** a) Vue plane typique d'une couche mince pulvérisée de  $WS_x$  observée par STM en mode courant constant. La plupart des marches ont une hauteur de 0.6 nm. Le contraste noir-blanc couvre au total une hauteur de 4.0 nm. Les paramètres d'acquisition sont  $V_{tun} = -1.5V$ ,  $I_{tun} = 0.5$  nA (échantillon polarisé négativement).

b) Balayage à meilleure résolution d'une cristallite de a). Les mêmes paramètres d'acquisition sont utilisés.



**Fig. 5.7** Image STM d'une couche mince de  $WS_x$ . L'échelle de gris couvre une hauteur de 5.2 nm. ( $V_{tun} = -1.5V$ ,  $I_{tun} = 0.5$  nA).



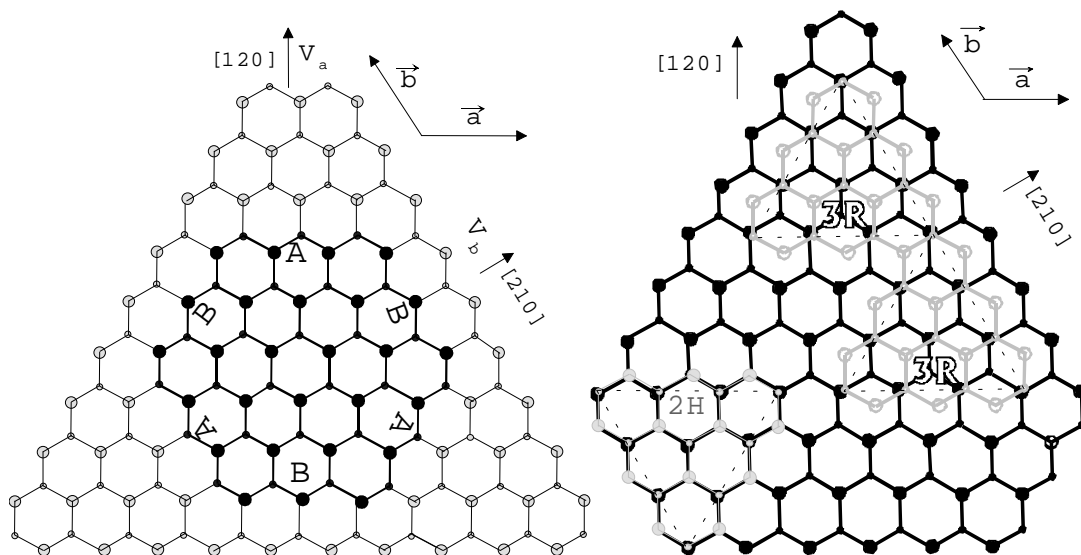
**Fig. 5.8** Résolution atomique des stades initiaux de croissance d'une couche mince de  $WS_x$  déposée sur un substrat HOPG. L'image est acquise en mode courant constant. ( $V_{tun} = -0.1$  V,  $I_{tun} = 18$  nA).

atomique de ces stades initiaux de croissance. Des adatoms isolés et des nano-agrégats (2-3 nm) souvent désordonnés y apparaissent. Les maxima topographiques (en blanc) sont identifiés comme étant des atomes de soufre [113]. Quelques nano-cristallites (flèche A) ont une structure triangulaire bien ordonnée avec une hauteur de 0.65 nm correspondant à celle d'un feuillet complet de  $WS_2$ .

### 5.2.4 Discussion

Les hauteurs de marche de 0.6 nm observées dans les images STM indiquent que les couches minces de  $WS_x$  croissent par couche moléculaire (ou 1 feuillet à la fois) plutôt que par cellule unité complète 2H ou 3R (cf. §2.1.1 pour la structure cristalline).

La forme triangulaire des pyramides est associée à la symétrie d'ordre 3 des feuillets de  $WS_2$ . Il est important de savoir quels sont les côtés stables des couches moléculaires. Comme la figure 5.9a l'indique, sur un hexagone formé de molécules de  $WS_2$ , deux types de bord A et B non équivalents sont attendus. Leur mécanisme de croissance sont différents. Dans le cas de cette étude, il est supposé que les triangles avec des côtés de type B sont les plus probables puisque la déposition a lieu en atmosphère de soufre. En fait, dans ce cas, la vitesse de croissance  $V_A$  des faces de type A devrait être plus élevée que celles des faces de type B à cause de l'incorporation facilitée des atomes de soufre. Si  $V_A$  est plus grand que  $V_B$ , alors les bords qui resteront stables sont les bords B (ceux qui progressent trop vite disparaissent). Cette idée est renforcée par des considérations sur la coordination chimique du W [154, 155] qui suggèrent que les bords de  $WS_2$  sont stabilisés chimiquement par les atomes de soufre [156].



**Fig. 5.9** a) Projection schématique selon  $[001]$  d'une couche moléculaire de  $WS_2$ . Les gros atomes sont les chalcogènes S et les petits sont les atomes de tungstène W. La projection montre les deux côtés non équivalents A et B d'un hexagone (en noir). Si la vitesse de croissance  $V_A$  des bords de type A est plus grande que la vitesse  $V_B$  des bords B, les bords A tendent à disparaître et à laisser les côtés B stables. b) Exemple d'empilement 2H et 3R. Dans l'empilement 3R tous les feuillets ont la même orientation, alors que dans le 2H, la croissance d'un triangle serait tournée de  $60^\circ$  par rapport au feuillet précédent.

L'empilement du second feuillet peut se faire de deux manières. La figure 5.9b illustre la situation (voir aussi § 2.1.1). Dans l'empilement 2H, le second feuillet est tourné de  $60^\circ$  par rapport au feuillet précédent. Cette situation conduit à un empilement hexagonal semblable à celui observé pour la couche inférieure de la cristallite A de la figure 5.7. Dans l'empilement 3R, les feuillets supérieurs ont la même orientation que le feuillet inférieur. Cela permet de rendre compte de la formation des différentes formes de croissances observées, comme celle des cristallites en forme de flèche ou de double flèche de la figure 5.6, ou comme les spirales lorsque des défauts sont présents. Il faut mentionner que la croissance en spirales hexagonales et trigonales de monocristaux de  $WS_2$  a été observée [157].

Deux mécanismes complémentaires décrivent la croissance du film et rendent compte de la nature tridimensionnelle de la croissance. Un premier mécanisme est simplement l'empilement des feuillets les uns sur les autres. La croissance selon l'axe  $c$  est rapide pour autant que le taux de nucléation soit suffisamment élevé pour permettre la croissance sur un feuillet encore en train de s'étendre latéralement. Dans le cas de la pulvérisation, la création de sites de nucléation peut être favorisée par les dommages de radiation. Ces derniers sont causés par les particules chargées accélérées par la chute de potentiel près du substrat ( $\sim 20-30$  eV) ou par les électrons accélérés dans le potentiel de la cible.

Un autre mécanisme est la croissance en spirale qui, une fois entamé, permet une croissance rapide en liant des atomes aux bords réactifs des surfaces basales. La croissance en spirale peut-être initiée par une dislocation vis. Il est aussi possible, comme le prouvent les images TEM, que les couches moléculaires se plient. Dans ce cas, la rencontre de deux bords en désaccord de maille peut aussi engendrer une croissance en spirale. Comme mentionné précédemment, la croissance en spirale a été observée en microscopie optique pour des monocristaux obtenus par transport direct en phase vapeur [157].

Dans le cas présent, le processus de croissance semble être un mélange de ces deux mécanismes. Pour la plupart des cristallites, la nucléation prenant place sur une spirale en train de grandir empêche la formation de spirales simples bien définies. La croissance peut être décrite comme étant à la frontière entre les modes Vollmer-Weber (croissance purement tridimensionnelle) et Stranski-Krastanov (mélange de croissance couche par couche et 3D), même si ces termes sont généralement utilisés pour des conditions de croissance plus proches de l'équilibre (épitaxie, par exemple).

Les coupes transverses TEM de la figure 5.3 montrent qu'il y a, dès une certaine épaisseur, croissance des cristallites avec les feuillets perpendiculaires au substrat. Lorsque les feuillets de deux cristallites ne possèdent pas la même orientation azimutale ou qu'il y a désaccord de maille, il règne au joint de grains des conditions particulières qui peuvent initier une croissance dans une autre direction. Ceci peut en partie être responsable des bifurcations observées à partir d'un stade critique d'épaisseur. Dans ce cas, il est probable que les plans (002) du cristallite, croissant perpendiculairement au substrat, contiennent les bords stables [100] des triangles inférieurs, confirmant ainsi l'hypothèse développée par J. Moser dans [73].

Dans le cas de la pulvérisation, les taux de dépositions et de nucléation élevés entraînent l'apparition de nombreux grains, dont l'orientation azimutale est sans relation avec l'orientation cristalline du substrat (Si, recouvert d'oxyde natif.). Pour les couches pulvérisées, les facteurs permettant une nucléation moindre, et donc la croissance de plus grosses cristallites, sont avant tout une température élevée du substrat et une puissance RF réduite (cf. § 5.1). Cependant, même à 600 °C et avec un taux de déposition de 200 nm/h, la taille latérale des grains ne dépasse pas 20 nm. Dans la croissance épitaxiale de WS<sub>2</sub> [85], des grains beaucoup plus gros ont été observés, avec cependant toujours une croissance en spirale [158]. Quelle que soit la technique de croissance de couches minces choisie (cf. § 2.2), il semble difficile, sans avoir recours à des recuits à haute température, d'obtenir des couches de WS<sub>2</sub> avec un nombre restreint de marches et de défauts en surface.

### 5.2.5 Conclusion

L'étude de couches ultra-minces de WS<sub>x</sub> par STM met en exergue le caractère tridimensionnel de la croissance initiale, qui est une conséquence de taux élevés de nucléation et de la croissance en spirale d'îlots isolés. Les formes de croissance, principalement des pyramides trigonales de 20 nm de côté et de plusieurs feuillets d'épaisseur, reflètent la symétrie des molécules de WS<sub>2</sub>. La surface des couches pulvérisées de WS<sub>x</sub> présente de nombreux défauts structuraux. Les cristallites de WS<sub>2</sub> exposent à la surface des plans non (002).

## 5.3 Propriétés électriques et optiques

### 5.3.1 Résistivité<sup>(19)</sup>, effet Hall

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus pour des couches déposées sur verre et sur Si recouvert de 100 nm de SiO<sub>2</sub>. Les valeurs de la résistivité et de l'énergie d'activation sont liées au WS<sub>2</sub> et non à un quelconque court-circuit par le substrat Si. A l'exception de quelques cas particuliers (couches fortement sous-stoechiométriques de type n), aucun effet Hall n'est détectable et il est par conséquent difficile d'établir le type de porteur dans les couches pulvérisées.

Pour tous les échantillons de WS<sub>x</sub> cristallisés avec  $x > 1.6$ , une décroissance exponentielle de la résistivité en fonction de la température inverse est observée, avec une courbure caractéristique pour les composés polycristallins des courbes d'Arrhenius

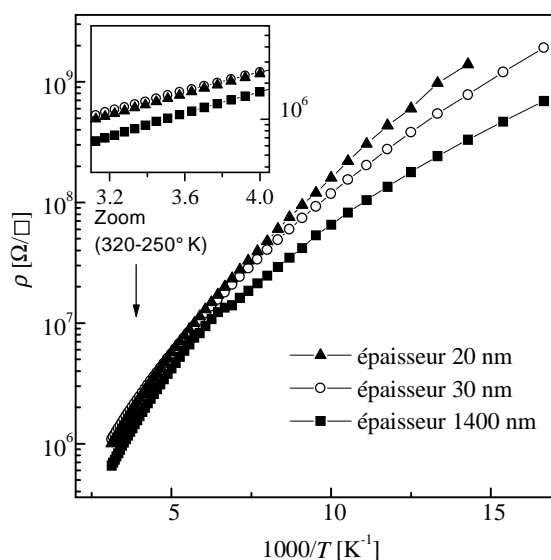
---

<sup>(19)</sup> Dans ce chapitre le choix a été fait de parler de résistivité plutôt que de conductivité, pour pouvoir parler sans ambiguïté de résistance par carré.



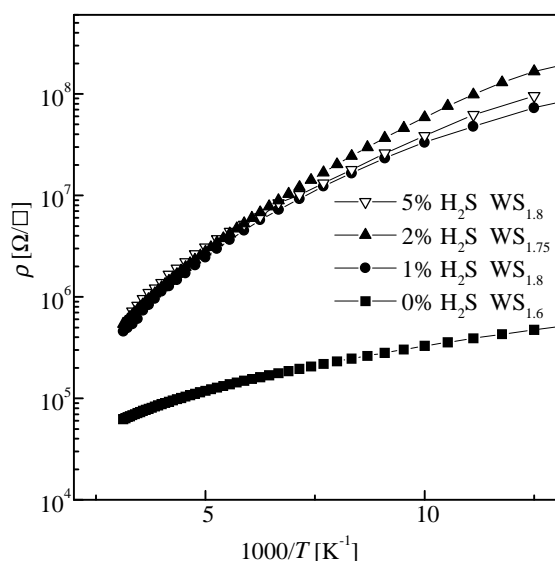
aux basses températures (cf. § 5.4). La valeur des résistivités et de leur énergie d'activation déterminées à partir de la pente des courbes d'Arrhenius à température ambiante (RT, Room Temperature) dépend des paramètres de déposition, et particulièrement de la pression de déposition  $P_{TOT}$ . Sauf pour les couches fortement déficientes en soufre ( $WS_{0.3-1.5}$ ), à caractère métallique ( $\rho \approx 10^{-5} \Omega m$ ), et pour les couches amorphes sur-stoechiométriques ( $WS_{3.4}$ ), à caractère plus isolant ( $\rho \approx 10^2 \Omega m$  à RT), il n'y a pas de corrélation claire entre les propriétés électriques et les compositions mesurées.

La détermination de la valeur véritable de la conductivité des couches cristallisées est compliquée par la morphologie inhomogène des couches. Comme le § 5.1 le décrit, la plupart des films comportent deux parties: une couche interfaciale dense, surmontée par un réseau de cristallites partiellement connectées. A partir de mesures effectuées sur des échantillons de différentes épaisseurs mais déposés dans des conditions identiques, il apparaît que le courant coule principalement dans la région interfaciale dense. Ceci est illustré dans la figure 5.10 où la résistance par carré est représentée en fonction de la température inverse pour trois échantillons d'épaisseur 20, 30 et 1400 nm <sup>(20)</sup>. Les trois films ont été pulvérisés dans les mêmes conditions ( $T_S = 600^\circ C$ ,  $P_{TOT} = 6$  Pa, 10%  $H_2S$ ,  $WS_{1.7}$ ). Pour des couches parfaitement homogènes, la résistance par carré de la couche de 1400 nm devrait être environ 50 fois inférieure à celle de la couche de 20 nm, alors que ce facteur n'est que de 1.5. Par conséquent, le courant s'écoule principalement dans les 20 premiers nanomètres de la couche. Dans le cas de la figure 5.11 en prenant 20 nm d'épaisseur, la résistivité de la couche interfaciale est estimée à  $0.02 \Omega m$  à RT (conductivité  $\sigma = 50 \text{ Sm}^{-1}$ ). Le courant passe aussi principalement dans la partie inférieure du film pour des couches déposées dans des conditions différentes ( $T_S = 280^\circ C$ ,  $P_{TOT} = 1$  Pa, 2%  $H_2S$ ,  $WS_{1.8}$ ). Pour de tels paramètres de déposition, la résistivité de la couche interfaciale est estimée à  $10^{-4} \Omega m$  ( $\sigma = 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ ).



**Fig. 5.10** Résistance par carré de couches minces de  $WS_x$  d'épaisseurs différentes représentées en fonction de l'inverse de la température. Dans la gamme d'épaisseur mesurée, la résistance par carré est quasiment indépendante de l'épaisseur. Les trois couches montrent la même énergie d'activation.. (Conditions de déposition:  $T_S = 600^\circ C$ ,  $P_{TOT} = 6$  Pa, 10%  $H_2S$ ,  $WS_{1.7}$ ).

<sup>(20)</sup> même échantillon que la couche poreuse de la figure 5.4



**Fig. 5.11** Résistances par carré de couches minces de  $WS_x$  déposées, avec différentes concentrations de  $H_2S$  ( $T_S = 280^\circ C$ ,  $P_{TOT} = 6 Pa$ ). Les compositions sont indiquées sur la figure.

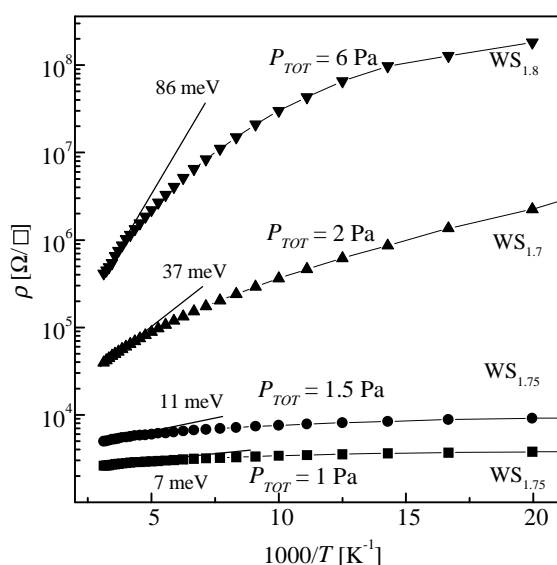
L'épaisseur de la couche conductrice n'est pas déterminée pour chaque condition de déposition. Il est certain, que pour les couches plus denses (couches déposées à basse pression, avec moins de 1% de  $H_2S$ ) une partie du courant passe également dans la partie supérieure. Pour la simplicité de la discussion, les résistances par carré des couches minces sont considérées dans la suite de la discussion.

Les couches déposées à **haute pression** de plasma ( $P_{TOT} = 6 Pa$ ) deviennent résistives avec une énergie d'activation importante ( $\sim 90 meV$ ) dès que 1% ou plus de  $H_2S$  est ajouté (figure 5.11). Pour de telles couches, des résistances par carré de l'ordre de  $10^5$ - $10^6 \Omega/\square$  sont mesurées à RT (fig. 5.10 et 5.11). La résistance par carré des couches déposées à haute température est trois fois plus importante que celle des couches déposées à  $280^\circ C$ , malgré une couche interfaciale plus épaisse dans les images TEM. L'énergie d'activation de la conductivité varie faiblement avec la température de déposition et vaut de 83-95 meV. Lors des mesures d'effet Hall, le signal est au-dessous du niveau de bruit pour un champ magnétique de 1 Tesla. Cela met une limite inférieure à la concentration de porteurs à  $\sim 5 \times 10^{25} m^{-3}$  et une limite supérieure à la mobilité à environ  $0.05 \times 10^{-4} m^2/Vs$ .

Les films déposés à **basse pression** de travail ( $P_{TOT} \sim 1 Pa$ ) sont plus conducteurs, avec des valeurs typiques pour la résistance par carré de l'ordre de  $10$  à  $10^3 \Omega/\square$ . Les énergies d'activations bien définies entre 270 et 320K valent de 6 à 22 meV, la dernière valeur étant obtenue avec 2-5%  $H_2S$ . Les films déposés à basse pression à  $600^\circ C$  ont une énergie d'activation négligeable. Un film déposé à  $P_{TOT} = 0.5 Pa$  montre un effet Hall de type n, avec une mobilité de l'ordre de  $0.5 \times 10^{-4} m^2/Vs$  et une concentration de porteur de l'ordre de  $10^{28} m^{-3}$ , c'est-à-dire quasiment un porteur par molécule de  $WS_2$  (densité de molécules de  $WS_2$  cristallin:  $2.16 \times 10^{28} m^{-3}$ )

La figure 5.12 met en évidence l'influence de la pression de plasma sur la résistance par carré et l'énergie d'activation pour des couches déposées à différentes pression  $P_{TOT}$ , en gardant les autres paramètres identiques ( $T_S = 280^\circ C$ , 1%  $H_2S$ ). Une croissance d'un facteur  $10^3$  à RT et  $10^5$  à 50K de la résistance par carré est observée lorsque  $P_{TOT}$  augmente, accompagnée d'une augmentation de l'énergie d'activation de 7 meV à

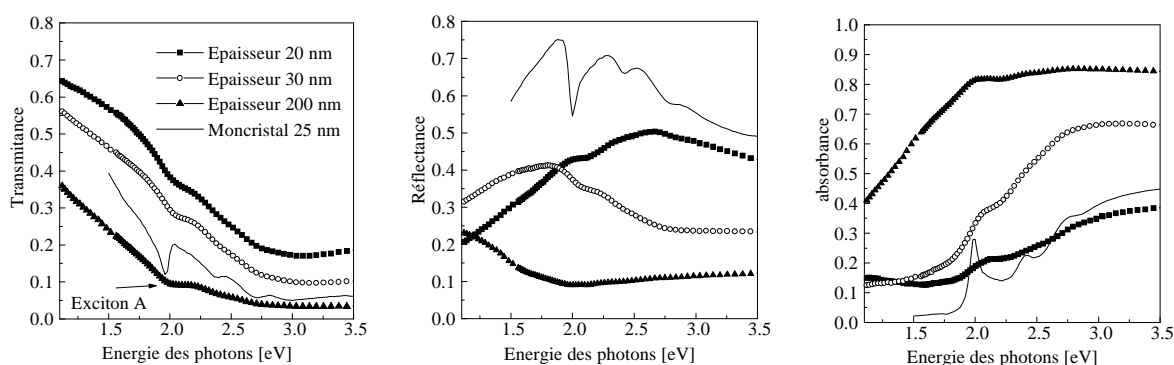
86 meV. Au niveau cristallin, l'effet principal de la pression croissante est l'augmentation de la taille de grains et l'amélioration de l'empilement (§ 5.1).



**Fig. 5.12** Résistances par carré de couches minces de  $WS_x$  déposées à différentes pressions de plasma  $P_{TOT}$ . Les autres paramètres de déposition sont  $T_S = 280^\circ\text{C}$ , 1%  $H_2S$ . Les films déposés à basse pression de plasma sont plus conducteurs et ont une énergie d'activation plus faible. Les compositions sont aussi indiquées sur la figure. Avec des concentrations de 1% et plus de  $H_2S$ , la composition reste dans une gamme de  $WS_{1.7-1.8}$ .

### 5.3.2 Propriétés optiques

La réflectance, la transmittance et l'absorbance de trois couches d'épaisseurs différentes sont représentées dans la figure 5.13. Les couches sont pulvérisées dans des conditions identiques ( $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $P_{TOT} = 6\text{ Pa}$ , 10%  $H_2S$ ,  $WS_{1.8}$ ), conditions qui assurent (cf § 5.1) la meilleure cristallinité pour des couches pulvérisées (les couches de l'étude du § 5.2 sont déposées dans les mêmes conditions). De manière prévisible, la transmittance diminue lorsque l'épaisseur augmente et l'absorbance augmente. Les trois courbes de transmittance montrent un faible pic excitonique A. Dans les mesures de réflexion, l'augmentation de l'épaisseur se traduit par une diminution de la réflectance.



**Fig. 5.13** Spectres de transmittance, réflectance et absorbance de couches minces de  $WS_x$  pulvérisées d'épaisseurs différentes (conditions de dépositions :  $T_S = 600^\circ\text{C}$ ,  $P_{TOT} = 6\text{ Pa}$ , 10%  $H_2S$ ,  $WS_{1.7}$ ). Une simulation pour une couche de 25 nm avec les constantes optiques d'un monocristal de  $WS_2$  figure sur chaque graphe.

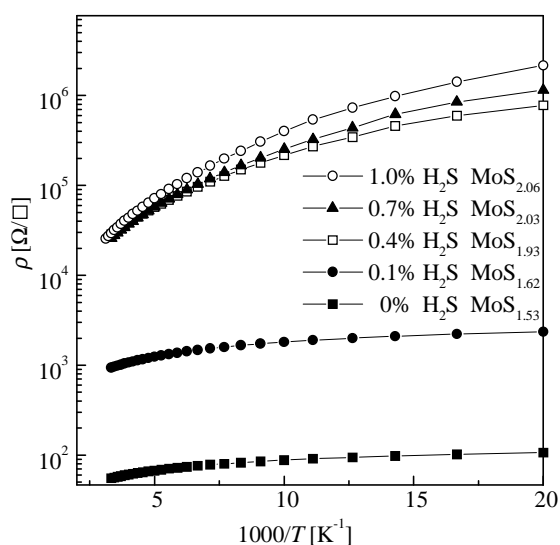
Ceci est à mettre sur le compte des effets de diffusion multiples liés à la morphologie des couches qui, dès 30-60 nm d'épaisseur, changent de mode de croissance et deviennent poreuses. De fait, les couches poreuses de plus de 200 nm apparaissent totalement noires.

Dans les trois images figurent également les spectres optiques attendus pour une couche mince monocristalline de  $\text{WS}_2$  de 25 nm. Ces spectres sont calculés en utilisant les formules (4.17) et (4.18) pour la transmission et la réflexion, avec les constantes optiques d'un monocristal de  $\text{WS}_2$  (cf. aussi § 7.5). La simulation montre des structures excitoniques bien plus prononcées, ainsi qu'une absorption beaucoup plus faible aux basses énergies. La prise en compte d'une rugosité de surface de l'ordre de 5 nm pour la couche de 20 nm (déterminée par l'étude STM du § 5.2) ne suffit pas pour expliquer la différence entre les propriétés optiques des couches minces et celles des monocristaux.

### 5.3.3 Couches minces de $\text{MoS}_2$

Des couches sont pulvérisées à partir d'une cible de Mo en atmosphère réactive. Il est possible d'obtenir des couches stoechiométriques cristallisées ( $\text{MoS}_x$ ,  $x=2$ ). Qualitativement les propriétés structurales et électriques sont semblables à celles des couches de  $\text{WS}_2$ .

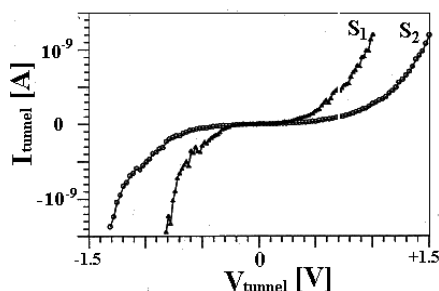
Le comportement de la résistance par carré en fonction des paramètres de déposition est comparable à celui décrit dans le § 5.3.1 dans le cas du  $\text{WS}_2$ . L'obtention de couches avec des énergies d'activation de plus de 20 meV est cependant possible avec une pression de plasma plus faible et un pourcentage moins élevé de  $\text{H}_2\text{S}$  que dans le cas du  $\text{WS}_2$ . La figure 5.14 illustre l'effet de l'introduction de  $\text{H}_2\text{S}$  sur la résistance par carré de cinq couches déposées à  $300^\circ\text{C}$  et à  $P_{TOT}=1.5$  Pa. La composition est aussi indiquée et montre que, même à basse pression,  $\text{MoS}_2$  est obtenu dès qu'environ 0.7% de  $\text{H}_2\text{S}$  est ajouté.



**Fig. 5.14** Résistances par carré de couches minces de  $\text{MoS}_x$  déposées avec différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{S}$ . ( $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $P_{TOT}=1.5$  Pa). Les compositions sont aussi indiquées sur la figure.

### 5.3.4 Jonctions

La figure 5.15 montre des courbes de spectroscopie  $I$ - $V$  obtenues par STM sur une couche mince de  $\text{MoS}_2$  cristallisée. Les courbes  $S_1$  et  $S_2$  sont mesurées pour deux espacements  $S_1 < S_2$  entre la pointe et l'échantillon. Elles sont caractéristiques d'un semiconducteur dégénéré<sup>(21)</sup> ou d'une haute densité d'états proche du niveau de Fermi. Sous illumination, aucun courant tunnel photo-induit n'est détecté.



**Fig. 5.15** Spectroscopie  $I$ - $V$  par STM sur une couche mince pulvérisée de  $\text{MoS}_2$ .

Dans la gamme des paramètres de déposition des couches minces de  $\text{WS}_2$  et de  $\text{MoS}_2$ , aucune réponse significative n'a été observée dans les expériences de photoconduction. De faibles photocourants sont observés dans une cellule photoélectrochimique, mais le rapport photocourant/courant d'obscurité reste de l'ordre de  $10^{-5}$  sous illumination de  $1000\text{W/m}^2$ . La réalisation de jonctions photosensibles n'est pas réalisable sur les couches pulvérisées, aussi bien pour le  $\text{WS}_2$  que pour le  $\text{MoS}_2$ .

### 5.3.5 Recuit en atmosphère de soufre

Une couche mince pulvérisée polycristalline de  $\text{WS}_{1.9}$  est recuite pendant 24 heures à  $700^\circ\text{C}$  en présence de soufre, dans une ampoule scellée en quartz. Après recuit, les transitions excitoniques apparaissent plus affinées sur les spectres de transmission optique, sans pour autant être aussi marquées que celles des couches bien cristallisées du chapitre 7. La taille des grains reste petite et la photoconduction négligeable. Cette expérience confirme par ailleurs que le manque de soufre dans les couches pulvérisées n'est pas l'unique responsable des propriétés semiconductrices insuffisantes pour des applications photovoltaïques.

## 5.4 Discussion

Les valeurs élevées de la conductivité et les faibles signaux de Hall indiquent une grande concentration de porteurs avec une petite mobilité. Les paramètres de transport

<sup>(21)</sup> En admettant que le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction, alors la situation pour la spectroscopie  $I$ - $V$  redevient comparable à celle d'un métal

mesurés ou estimés dans ce travail sont comparables à ceux obtenus dans le cadre d'une étude semblable sur les couches pulvérisées de  $WS_2$  réalisée par Olivier Lignier [98]. Les concentrations de porteurs qui y sont déterminées par effet Hall sont aussi dans la gamme de  $10^{25}$ - $10^{26}/m^3$  et la conductivité est également activée thermiquement.

L'origine du grand nombre de porteurs et l'interprétation des mesures de conductivité dans les couches pulvérisées sont discutées dans la première partie de ce sous-chapitre. La photosensibilité insignifiante des couches dans les mesures de photoconduction, courant tunnel photo-induit PITC et photoélectrochimie est discutée en deuxième partie.

La densité élevée de porteurs ( $>10^{25}/m^3$ ) trouve plusieurs explications. Le manque de soufre est une source pour la création d'états électroniques dans le semiconducteur. En première approximation, les lacunes de soufre, ou les cations métalliques excédentaires, entraînent l'apparition d'états donneurs [54]. Il faut cependant noter que, bien que les couches de  $MoS_2$  pulvérisées soient stoechiométriques, les concentrations de porteurs y sont aussi extrêmement élevées. Une deuxième source de défauts provient des impuretés (oxygène, carbone) détectées dans les couches minces. Enfin, une dernière cause d'états dans la bande interdite est la présence de nombreux défauts d'empilement à l'intérieur même des grains, mis en évidence par STM et par TEM. Par conséquent, il n'est pas étonnant de mesurer des hautes concentrations de porteurs dans les couches pulvérisées de  $WS_x$ . Afin de faciliter la suite de la discussion, une conduction de type n est assumée <sup>(22)</sup>, même si le type de porteur est difficilement déterminable pour les couches bien cristallisées de  $WS_x$  étudiées dans ce chapitre. Les considérations qui suivent peuvent par ailleurs aisément être adaptées au cas d'un semiconducteur de type p.

Il peut paraître étonnant de mesurer des énergies d'activation de la conductivité proches de 90 meV. En effet, dans le cas d'un monocristal semiconducteur avec de telles concentrations de porteurs, à la limite de la dégénérescence [159], la variation de la conductivité en fonction de la température devrait être faible. L'énergie d'activation non négligeable (90 meV) peut néanmoins être expliquée dans le cadre des modèles de conduction dans les couches polycristallines semiconductrices. Ces modèles considèrent généralement des barrières de potentiel aux joints de grains [160-161, 135]. En effet, lorsque des états électroniques dans la bande interdite du semiconducteur sont présents à l'interface entre les grains [161], une partie des porteurs libres dans les cristallites y sont capturés. Il y a alors une charge électronique à l'interface entre les grains et un pliage des bandes à l'intérieur des grains. Les processus de transport sont, à ce moment, principalement dominés par l'émission thermoionique par dessus ces barrières à haute température, alors qu'à plus basse température, le passage des porteurs par effet tunnel à travers les barrières peut devenir le mécanisme principal de conduction [162, 163]. Les paramètres clés qui contrôlent la formation de ces barrières de potentiel sont la densité de pièges occupés à l'interface  $N_t$ , leur position dans la

---

<sup>(22)</sup> Dans [98], une conductivité de type p est déterminée. Il apparaît cependant que dans leur cas des concentrations beaucoup plus importantes d'oxygène sont présentes.

bande interdite, la concentration de dopant dans le grain  $N$  et la longueur de Debye  $L_D$  qui y est associée, ainsi que la taille des grains  $L$  dans la direction du transport.

Une condition nécessaire pour assurer la validité des modèles est que le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons soit plus petit que la taille  $L$  des cristallites [135]. Dans le cas d'un monocristal de  $\text{WS}_2$ , en prenant  $\mu = 200 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $\lambda$  vaut approximativement 10 nm [135]. Il est probable que la mobilité à l'intérieur des cristallites des couches pulvérisées est plus faible que dans les monocristaux, à cause de la diffusion par les nombreux défauts.

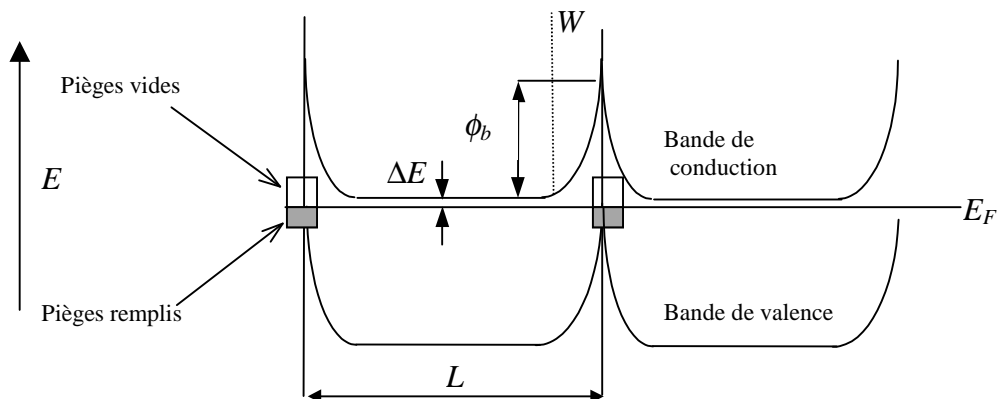
Sans prétendre donner une explication complète des mécanismes de conduction dans les couches pulvérisées de  $\text{WS}_2$ , il est possible de faire quelques estimations des grandeurs typiques en jeu. En admettant une concentration de dopant de  $10^{26}/\text{m}^3$ , la longueur de Debye typique est de l'ordre de 1 nm. La taille  $L$  des cristallites dans le plan du substrat est de l'ordre de 20 nm. Comme les joints de grains sont constitués de faces non (002), de nombreux états d'interface sont présents (§ 2.1.3). Leur distribution en énergie et leur densité  $N_t$  se traduit par une densité d'états d'interfaces occupés  $n_t$ . Dans le cas de pièges profonds, tous les états sont occupés et  $n_t = N_t$ . Si les pièges sont peu profonds, dès qu'il y a un léger pliage de bande le niveau de Fermi passe au dessus des niveaux pièges qui cessent de se remplir et à ce moment  $n_t < N_t$ . Deux cas limites peuvent se présenter selon la valeur de  $n_t$ .

#### Cas 1. $n_t < NL$ .

Le nombre d'états de surface occupés est de l'ordre de  $10^{16}$ - $10^{17}/\text{m}^2$  (CdS polycristallin [163], Si polycristallin [161]). Pour des grains de  $\text{WS}_2$  de 20 nm avec  $N = 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , la condition  $n_t < NL$  est vérifiée ( $10^{17} < 2 \cdot 10^{18}$ ). Les bandes de valence et de conduction prennent les aspects décrits dans la figure 5.16. La longueur de la zone de déplétion vaut  $W = n_t/N$  et le pliage de bande  $\phi_b$  est donné par [135]

$$\phi_b = q^2 n_t^2 / (8N\epsilon). \quad (5.1)$$

Avec les valeurs proposées,  $W \sim 1$  nm, et  $\phi_b \sim 30$  meV.



**Fig. 5.16** Pliage des bandes dans un grain semiconducteur avec des états d'interface au joints de grains, dans la situation où  $n_t < NL$ . Quand l'énergie des pièges devient supérieure au niveau de Fermi, le remplissage s'arrête.  $\Delta E$  est différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction.

La conductance  $G_{jg}$  à travers le joint de grains est donnée par [164]

$$G_{jg} = \frac{A^* T}{k/q} e^{-(\Delta E + q\phi_b)/kT}. \quad (5.2)$$

Avec des grains de longueur  $L$ , de conductivité infinie, connectés en parallèle et en série, la conductivité de la couche est donnée par

$$\sigma = \frac{A^* TL}{k/q} e^{-(\Delta E + q\phi_b)/kT}. \quad (5.3)$$

Pour une concentration de porteurs de  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ , le semiconducteur est quasiment dégénéré et  $\Delta E \cong 0$ . La variation de la conductivité avec la température est donc essentiellement attribuée à la barrière de potentiel au joints de grains, et son énergie d'activation vaut

$$E_{act} = \Delta E + q\phi_b = q\phi_b. \quad (5.4)$$

Avec les valeurs proposées,  $\phi_b$  vaut 30 meV, ce qui est tout à fait compatible avec les énergies d'activations mesurées expérimentalement (de 6 à 90 meV).

Pour des barrières de potentiel aussi étroites que 1 nm, les courants tunnels sont importants. En particulier à basse température [1,163], la statistique de Fermi-Dirac entraîne des densités d'électrons non négligeables seulement près du minimum de la bande de conduction. Ces électrons peuvent toujours passer par effet tunnel, alors que l'émission thermoionique qui requiert des porteurs de plus haute énergie devient insignifiante. Un des effets des courants tunnels est donc d'impliquer [163] une courbure caractéristique des graphes d'Arrhenius de la conductivité à basse température, telle qu'elle est observée dans les figures 5.10, 5.11, 5.12 et 5.14 <sup>(23)</sup>.

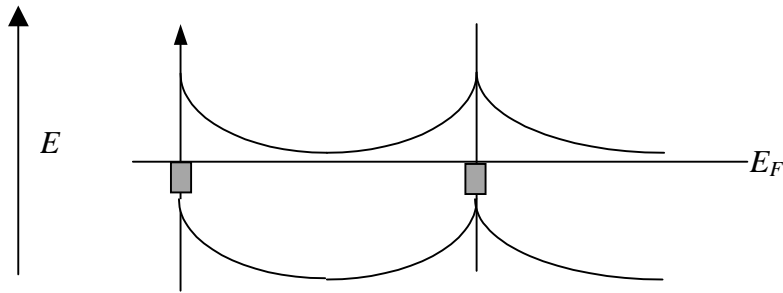
Il est à noter que dans la situation décrite par la figure 5.16, les mesures d'effets Hall au travers des formules 4.7 et 4.8 donnent la concentration  $n \cong N$  de porteurs dans le grain [135]. En revanche, la mobilité donnée par la formule 4.8 ne correspond pas à la mobilité à l'intérieur des grains, mais à une mobilité effective qui est activée thermiquement avec une énergie d'activation  $\phi_b$ .

### Cas 2. $n_t \approx L \times N$ .

Ce cas est réaliste en admettant que chaque molécule de  $\text{WS}_2$  au bord des feuillets donne un état électronique profond dans la bande interdite. A ce moment, la densité d'états d'interface vaut  $\sim 5 \times 10^{18} / \text{m}^2$ , (densité de molécule estimée sur une face (120), cf. fig. 5.9) et l'on est dans la situation où  $n_t \approx L \times N$  ( $5 \times 10^{18} / \text{m}^2 \approx 10^{26} \times 20 \times 10^{-9} / \text{m}^2$ ). Les bandes sont pliées dans tout le grain et le niveau de Fermi n'est proche de son niveau initial par rapport à la bande de conduction qu'au centre du grain (figure 5.17). Le

<sup>(23)</sup> Aucune simulation n'est présentée ici. En tenant compte des divers effets mentionnés, il y a toujours suffisamment de paramètres pour reproduire les courbes monotones de conductivité





**Fig. 5.17** Pliage de bande dans un grain semiconducteur avec des états d'interface au bord, dans la situation où  $n_t \approx NL$ .

transport entre les grains est assuré essentiellement par émission thermionique d'un grain à l'autre. Il est difficile dans cette situation d'interpréter correctement les mesures d'effet Hall.

Si le nombre de porteurs est encore réduit ( $n_t > L \times N$ ), alors les bandes peuvent s'aplatir et le grain devenir totalement dépeuplé.

Pour les couches pulvérisées de  $WS_2$ , le peu de données à disposition ne permet pas de trancher à coup sûr entre les cas 1 et 2. La situation véritable est probablement intermédiaire aux deux cas proposés, avec en plus des hauteurs de barrière variables entre les grains et éventuellement des sauts entre états localisés (Hopping). L'augmentation de la pression de plasma (ou de la concentration de  $H_2S$ ) lors de la pulvérisation des couches a pour principal effet de diminuer le nombre de défauts et donc de porteurs. Cela entraîne, selon la formule 5.1, une augmentation du pliage de bande  $\phi_b$ . Les couches deviennent résistives en même temps que l'énergie d'activation  $E_{act} = \Delta E + q\phi_b$  de la résistivité augmente. Ainsi, la variation de la conductivité avec les paramètres de déposition, observée dans les figures 5.10, 5.11, 5.12 et 5.14, peut être qualitativement comprise.

Dans le cas 1 décrit précédemment, la courbure des courbes de conductivité dans les diagrammes d'Arrhenius à basse température est imputable aux passages des porteurs par effet tunnel à travers les joints de grains. Dans le second cas, il est possible d'appliquer le modèle de Werner [164]: dans les couches polycristallines, les grains ne sont pas tous uniformément dopés et les barrières de potentiel peuvent varier d'un grain à l'autre. Les fluctuations des hauteurs de barrière aux joints de grains entraînent (tout comme le passage par effet tunnel aux basses températures) des courbures des diagrammes d'Arrhenius de la conductivité [164].

Il faut encore noter que des phénomènes de percolation peuvent intervenir si des zones sont plus conductrices que d'autres [135]. Dans le cas de grains très petits (1-5 nm) et de matériaux semiconducteurs hautement dégénérés, les approches en structure de bandes adoptées dans ce § 5.4 ne font plus sens et il est nécessaire d'avoir recours à des théories de diffusion plus élaborées [165].

Les faibles réponses aux excitations optiques sont facilement compréhensibles. En photoconduction, le rapport entre les concentrations de porteurs injectés optiquement et

la concentration de porteurs à l'équilibre reste faible, ce qui rend la détection d'un photocourant difficile sous des conditions standards d'illumination (100-1000 W/m<sup>2</sup>).

Comme le révèlent les images STM, de nombreux défauts de surface sont présents, même pour les couches les mieux cristallisées (nano-agrégats de la fig. 5.6b). Les images 5.6 à 5.7 ne sont en rien comparables à celles que l'on obtient sur des monocristaux, lisses à l'échelle moléculaire avec une faible densité de défauts ponctuels. Ces défauts structuraux se traduisent par la présence d'états de surface et de centres de recombinaison. Lors de la réalisation de jonctions (PITC, photo-électrochimie, diodes macroscopiques), la quasi-dégénérescence des couches et les nombreux défauts de surface entraînent des zones de déplétions très étroites (quelques nm) et les paires électron-trou créées se recombinent avant d'atteindre la zone de champ électrique. De fait, pour des densités d'état de surfaces importantes, aucun pliage supplémentaire des bandes n'est généré lorsque le métal est approché de la surface semiconductrice. Le courant passe directement par effet tunnel à travers l'étroite zone de déplétion, ce qui rend le contact ohmique.

## 5.5 Conclusion

La pulvérisation cathodique réactive permet la préparation de couches cristallisées de WS<sub>x</sub> et MoS<sub>x</sub>. La structure, la morphologie et les propriétés électroniques des couches dépendent fortement des paramètres de déposition. Les couches les mieux cristallisées sont obtenues par pulvérisation à haute température (600°C), à haute pression de plasma et en présence de H<sub>2</sub>S. Pour de telles couches, un accroissement de l'absorption optique dans la région de 1 à 2 eV est observé, caractéristique de transitions interbandes, ainsi qu'une conductivité activée thermiquement, typique d'un semiconducteur. Les propriétés de transport sont décrites dans un modèle de conduction où les barrières de potentiel aux joints de grains diminuent la conductivité des couches.

Les défauts d'empilement, les petites tailles de grains et les surfaces non basales, mises en évidence par STM, sont une conséquence du processus de pulvérisation cathodique et se traduisent par un potentiel photovoltaïque restreint des couches pulvérisées. L'obtention de couches photosensibles nécessite donc le recours à des processus de croissances différents de ceux décrits dans ce chapitre.

## CHAPITRE 6

### RECUITS DE COUCHES AMORPHES

---

Les analyses de composition et de structure des couches pulvérisées (chapitre 5) montrent qu'il est possible de préparer des couches amorphes riches en soufre ( $WS_{3.4}$ ,  $MoS_{3.4}$ ) par pulvérisation réactive à basse température ( $T_S = -30-0^\circ C$ , 10%  $H_2S$ ,  $P_{TOT} = 1$  Pa). Il est donc envisageable de recuire ces couches sur-stoechiométriques afin d'obtenir du  $WS_2$ , par décomposition thermique du  $WS_3$  (cf. chap. 3).

Ce chapitre 6 décrit donc les propriétés des couches obtenues par recuit de couches amorphes de  $WS_{3.4}$  sous un flux d'argon. Leurs propriétés cristallines et optiques, comparées à celle des couches pulvérisées, se rapprochent plus de celles des monocristaux de  $WS_2$ . Les tailles de grains restent toutefois petites (5-16 nm) et les échantillons réalisés ne sont pas photosensibles.

Le présent chapitre est succinct et sert avant tout d'introduction au chapitre suivant, où l'introduction de « promoteurs de cristallisation » lors du recuit permettra d'obtenir des échantillons de meilleure qualité semiconductrice.

#### 6.1 Structure

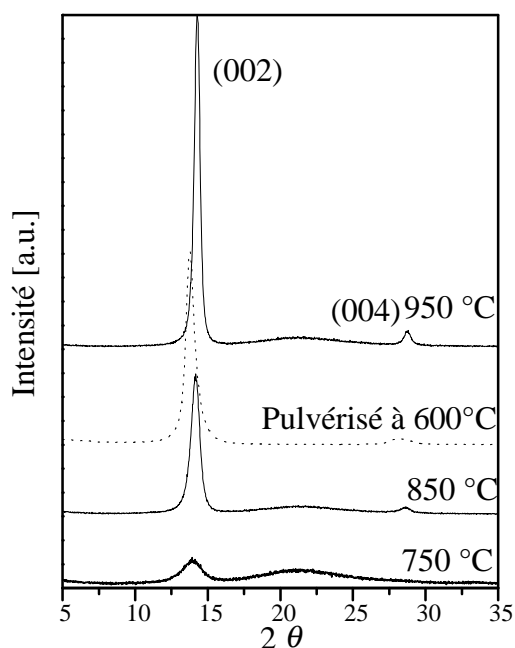
La dissociation du  $WS_3$  en  $WS_2$  est possible à température ambiante, mais extrêmement lente. Margulis *et al.* [166] ont observé l'évolution d'échantillon de  $WS_3$  sur une période de 4 ans. Il ont finalement détecté des cristallites nanométriques de  $WS_2$ . Afin d'accélérer le processus de cristallisation et d'augmenter la taille des cristallites, il est cependant nécessaire d'effectuer des recuits à des températures élevées [167]. Il faut typiquement dépasser les  $500^\circ C$  pour que les pics du  $WS_2$  soient visibles sur les spectres XRD.

La figure 6.1 illustre l'influence de la température de recuit sur les spectres XRD de couches de  $WS_{3.4}$  d'épaisseurs initiales de 150 nm. A  $750^\circ C$ , les pics de XRD ont une faible intensité et une largeur à mi-hauteur (FWHM) importante. Le FWHM de la réflexion (002) passe de  $\Delta 2\theta = 1.57^\circ$  à  $750^\circ C$  à  $\Delta 2\theta = 0.52^\circ$  à  $950^\circ$ , ce qui correspond à une augmentation de la taille de grains de 5 à 16 nm dans la direction de l'axe  $c$ . Seuls les pics (00 2n) du  $WS_2$  apparaissent, bien que des images planes TEM montrent aussi des cristallites dont les plans basaux sont perpendiculaires au substrat. Le spectre XRD d'une couche mince pulvérisée à  $600^\circ C$  (cf. chapitre 5) est aussi représenté dans la figure 6.1. Sa largeur à mi-hauteur est de  $0.75^\circ$ , semblable à celle obtenue pour la couche recuite à  $850^\circ C$ ; par contre son pic (002) est déplacé de  $0.4^\circ$  vers la gauche

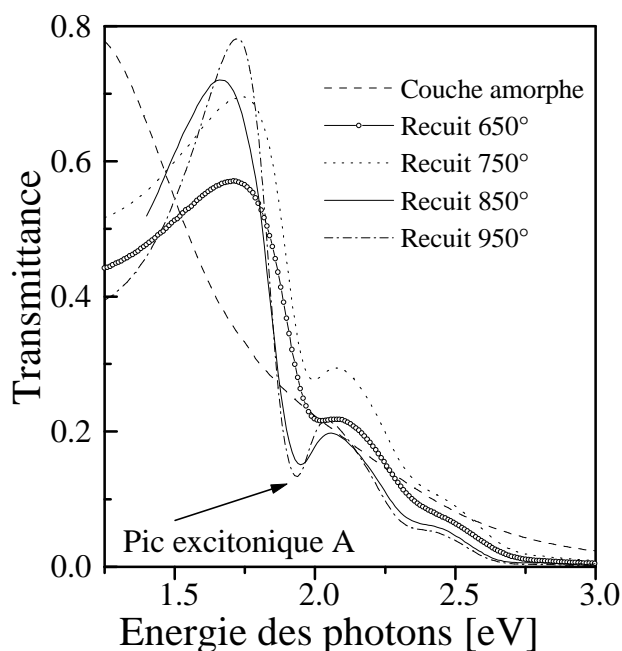
( $2\theta = 13.9^\circ$ ) par rapport à celui des monocristaux et des couches recuites à  $850^\circ$  et  $950^\circ\text{C}$ . De fait, malgré des tailles de grains plus grandes (20 nm), les nombreux défauts d'empilement et les contraintes internes dans les couches pulvérisées se traduisent par un élargissement des pics XRD et par le déplacement des pics (00 2n) vers les petits angles.

## 6.2 Propriétés optiques et électriques

Les spectres de transmission optique de couches recuites de  $650$  à  $950^\circ\text{C}$  sont montrés dans la figure 6.2 <sup>(24)</sup>. Le spectre d'une couche amorphe (i.e non-recuite) y figure aussi et ne présente pas les structures excitoniques caractéristiques des monocristaux de  $\text{WS}_2$ . Ces structures apparaissent pour des recuits effectués à  $650^\circ\text{C}$  et deviennent bien définies sur les spectres des couches recuites à  $850^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Le pic d'absorption excitonique A (flèche fig. 6.2) se déplace vers les basses énergies, lorsque



**Fig. 6.1** Couches minces de  $\text{WS}_2$ . Spectres XRD de couches recuites à  $750$ ,  $850^\circ$  et  $950^\circ$ . Le spectre d'une couche mince pulvérisée à  $600^\circ\text{C}$  est aussi représenté en traitillé.



**Fig. 6.2** Spectres de transmission optique de couches minces de  $\text{WS}_2$  recuites à différentes températures.

<sup>(24)</sup> Pour des couches de 150 nm, les courbes de transmission sont plus facilement comparables d'un échantillon à l'autre que les courbes de réflexion, dans la région des pics excitoniques. Ceci est lié aux effets d'interférence et peut être compris en analysant les fonction  $R(n,k)$  et  $\alpha(E)$  (§ 4.2.4.1). Lorsque le coefficient d'absorption  $\alpha$  est élevé, les interférences se font peu sentir, et lorsque  $\alpha$  est faible,  $R$  est de l'ordre de 0.4 pour le  $\text{WS}_2$ . Dans ce cas, un calcul simple montre que les effets des premières interférences se font sentir sur les intensités transmises et réfléchies dans un rapport de  $R^2/(1-R)^2 = 0.44$  pour  $R = 0.4$ , soit un effet des interférences moins marqué dans le cas de la transmission.

la température de recuit augmente, pour atteindre  $1.93 \pm 0.01$  eV (recuit à  $950^\circ\text{C}$ ). L'absorption excitonique est cependant moins marquée que celle des monocristaux et des couches recuites avec un promoteur de cristallisation (§ 7.5). En revanche, les structures excitoniques des couches recuites à plus de  $700^\circ$  et au-delà sont nettement plus marquées que celles des couches pulvérisées (cf § 5.3.2, fig. 5.13).

Du point de vue électrique, les couches recuites à  $850^\circ\text{C}$  sont caractérisées par une valeur de la conductivité à température ambiante (RT) de l'ordre de  $0.2 \text{ Sm}^{-1}$  et une énergie d'activation de l'ordre de 180 meV. L'effet Hall n'est pas mesurable. Les mécanismes de conduction dans les couches recuites peuvent être compris dans le cadre du modèle présenté dans le § 5.4: la faible conductivité et sa haute énergie d'activation s'expliquent par des barrières de potentiel plus importantes aux joints de grains. Cependant, la bonne cristallisation des grains de  $\text{WS}_2$  jointe à leur petite taille (5-16 nm) implique que  $\lambda$  (libre parcours moyen des électrons,  $\approx 10\text{-}20$  nm dans le  $\text{WS}_2$ ) est de l'ordre de la taille de grains, à la limite de la validité des modèles proposés dans le § 5.4. Comme dans le cas des couches pulvérisées, les réponses de photoconduction sont inexistantes ou à la limite du détectable et ne sont pas comparables à celles obtenues sur des monocristaux ou sur les couches recuites avec un promoteur de cristallisation (§ 7.8).

## 6.3 Conclusion

Le recuit de couches de  $\text{WS}_{3-4}$  entre  $700^\circ$  et  $950^\circ\text{C}$  permet d'obtenir des grains de meilleure qualité cristalline et avec des propriétés optiques améliorées par rapport à celles des couches pulvérisées. En revanche, les tailles de grains restent dans la gamme du nanomètre.

La petite taille des cristallites obtenue lors du recuit peut se comprendre; dès que la température de recuit s'élève, il y a un taux élevé de nucléation. De nombreuses petites cristallites de  $\text{WS}_2$  se forment, sans orientation préférentielle les unes par rapport aux autres. Malgré les températures relativement élevées (jusqu'à  $950^\circ\text{C}$ ), il n'y a pas suffisamment d'énergie en jeu dans le système pour que ces cristallites puissent se réordonner les unes par rapport aux autres et ainsi créer des grains plus gros. La préparation de couches avec un potentiel photovoltaïque nécessite donc la mise en oeuvre d'un mécanisme de cristallisation différent, qui puisse générer de plus grandes cristallites. C'est justement l'objet du chapitre 7.



## CHAPITRE 7

# COUCHES RECUTES AVEC UN PROMOTEUR DE CRISTALLISATION

---

Dans le chapitre 5, les résultats expérimentaux montrent que les couches minces pulvérisées de  $WS_2$  et  $MoS_2$  n'ont pas les qualités requises pour une application photovoltaïque. Le recuit de couches amorphes, discuté dans le chapitre 6, favorise la préparation de couches dont les propriétés électriques et optiques se rapprochent des monocristaux. Les grains restent cependant de petites tailles de l'ordre de 10 nm.

Ce chapitre 7 décrit l'exploration d'une nouvelle méthode qui permet la préparation de films minces avec des propriétés semiconductrices infiniment supérieures. Cette méthode est toujours basée sur le recuit de couches amorphes riches en soufre ( $WS_{3-4}$ ,  $MoS_{3-4}$ ). Le point nouveau et crucial est la possibilité d'obtenir des couches minces semiconductrices avec des propriétés optiques et électriques proches de celles des monocristaux, pour autant que soient ajoutés, avant le recuit, des éléments tels le nickel, le cobalt ou le sodium. Ces éléments, dénommés par la suite promoteurs de cristallisation, permettent d'abaisser la température nécessaire pour obtenir une bonne cristallisation et favorisent la préparation de couches texturées à gros grains (typiquement  $1 \times 1 \times 0.1 \mu m^3$ ). Le fait que les couches possèdent des propriétés semiconductrices, malgré la présence initiale de hautes concentrations d'éléments étrangers est à priori surprenant. Les conséquences de l'introduction de promoteurs de cristallisation sur le potentiel photovoltaïque des couches minces seront étudiées dans les chapitres 8 et 9.

Le chapitre 7 est structuré comme suit: après une courte introduction (§ 7.1), quelques résultats généraux sont annoncés, ce qui permet d'alléger la suite du chapitre.

Dans le paragraphe 7.3, les couches minces sont recuites **avec** différents promoteurs de cristallisation. Une amélioration de la cristallinité est observée par diffraction de rayons X, lorsque du nickel, du cobalt, du fer, du sodium et dans une moindre mesure du manganèse et du fluorure de césium sont ajoutés avant le recuit. Les études structurales et morphologiques mettent en évidence la possibilité d'obtenir des couches hautement orientées de  $WS_2$  (plans basaux parallèles au substrat) avec des tailles latérales de grains de 1-5  $\mu m$ . Après recuit entre 750° et 950°C, l'élément promoteur (Co ou Ni) est concentré dans des grains de  $CoS_x$  ou  $NiS_x$ .

Les mécanismes de cristallisation sont discutés dans le paragraphe 7.4. Un modèle développé par M. Regula [20] explique l'amélioration de la cristallisation observée lors de l'addition de promoteurs. Il est basé sur la formation de gouttelettes liquides de  $NiS_x$  ou  $CoS_x$  qui dissolvent le tungstène pour le restituer à des cristallites de  $WS_2$  en croissance.

Les propriétés optiques sont discutées dans le § 7.5. Les coefficients de transmission et de réflexion des films orientés, recuits avec du nickel ou du cobalt, sont caractéristiques du WS<sub>2</sub> monocristallin, avec des pics d'absorption excitonique de même intensité à 1.94 et 2.36 eV. La variation de la valeur de la bande interdite directe, observée lors de mesures optiques à basse température, est typique d'un semiconducteur.

La structure de la bande de valence (§ 7.6), déterminée par XPS, est proche de celle des monocristaux, excepté pour la présence d'une haute densité d'états près du niveau de Fermi. Cette densité d'états excédentaire est attribuée à la présence de phases métalliques dans la couche.

Les résultats des mesures électriques, décrits dans le paragraphe 7.7, indiquent que les films de WS<sub>2</sub> sont de type p. A température ambiante, les valeurs de la concentration de porteurs et de la mobilité de Hall sont respectivement de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  et de  $5 \cdot 10 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ . Les mesures de conductivité et d'effet Hall en fonction de la température montrent que la mobilité est activée thermiquement, contrairement au cas des monocristaux. Le paragraphe 7.8 s'intéresse à la photoconductivité des couches minces. La réponse spectrale du photocourant révèle les structures excitoniques ainsi que la bande interdite indirecte du WS<sub>2</sub> vers 1.35 eV. Des longueurs de diffusion de l'ordre de plusieurs  $\mu\text{m}$  sont mesurées. Les longs temps de réponse caractérisant les signaux transitoires de photocourant sont associés au piégeage et à la réémission thermique de porteurs piégés.

Enfin, les résultats concernant les propriétés électriques sont synthétisés et discutés dans la partie 7.9, d'où il ressort que la mobilité est limitée par les barrières de potentiel aux joints de grains.

## 7.1 Introduction

Que les couches soient pulvérisées ou recuites, les tailles de grains restent petites. Afin d'obtenir des cristallites de taille latérale et d'épaisseur appréciables, il est nécessaire soit de procéder à des recuits à plus haute température ( $> 950^\circ\text{C}$ ) en atmosphère de soufre, soit d'introduire des éléments qui favorisent la cristallisation. Un aperçu de l'historique de l'utilisation des promoteurs de cristallisation pour les composés lamellaires de chalcogénures de métaux de transition est donné dans le chapitre 2.2. L'apport du présent travail dans le cadre de la recherche sur le WS<sub>2</sub> a été, d'une part, de combiner la décomposition thermique du WS<sub>3</sub> avec l'utilisation d'une couche intermédiaire de Ni et, d'autre part, de montrer que les films préparés par cette technique sont photoconducteurs. Un des avantages de cette technique est que le recuit s'effectue sous vide ou sous atmosphère neutre, évitant ainsi un recuit à température élevée en atmosphère de soufre. La couche de WS<sub>3</sub> étant déposée par pulvérisation à basse température, il serait donc en principe possible de transposer le procédé de fabrication à grande échelle.

Afin d'alléger l'écriture, des notations du style WS<sub>2</sub>/Ni(850°C) ou WS<sub>2</sub>/Co (950°C) seront parfois utilisées. Dans le cadre de ce travail, elles signifient respectivement couche recuite avec du Ni à 850°C et couches recuite avec du Co à 950°C.



## 7.2 Résultats généraux

Dès que la température de recuit atteint  $750^{\circ}$ , des couches bien cristallisées sont obtenues avec les éléments promoteurs Ni, Co, Fe et  $\text{Na}_2\text{S}$ . Pour une couche de  $\text{WS}_{3-4}$  de 150 nm, l'évaporation de environ 10 nm du promoteur avant le recuit assure une cristallisation optimale. Les couches préparées sous ces conditions sont photoconductrices et leur conductivité augmente typiquement de quelques pour-cent sous illumination ambiante. Après le recuit, aucune couche métallique ne reste à l'interface film-substrat.

Les résultats des mesures électriques, optiques et de photoconduction sont indépendants de la manière dont le promoteur est ajouté. Le promoteur peut être déposé à l'avance sur le substrat, co-pulvérisé avec le  $\text{WS}_3$  ou évaporé directement au sommet de la couche de  $\text{WS}_3$  avant le recuit.

Dans le cas du  $\text{MoS}_2$ , le Ni joue le même rôle de promoteur et des couches bien cristallisées, photoconductrices, de  $\text{MoS}_2$  sont obtenues par la même technique. A cause de la grande similarité entre les systèmes Ni-W-S et Ni-Mo-S, seuls les résultats sur les couches de  $\text{WS}_2$  sont présentés.

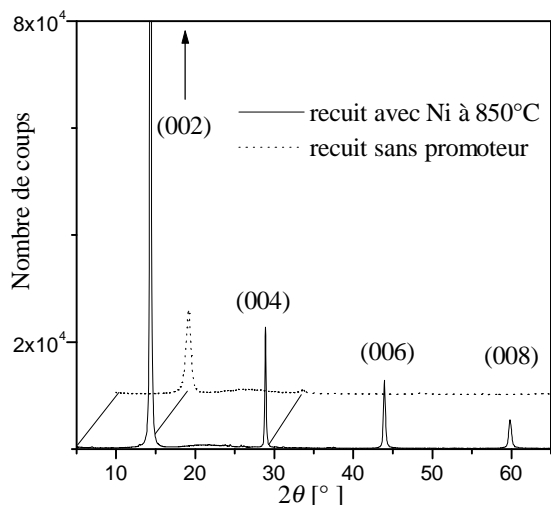
L'essentiel de la discussion sur les mécanismes de cristallisation ainsi que sur les propriétés optiques et électriques concerne des couches  $\text{WS}_2/\text{Ni}(850^{\circ}\text{C})$  et  $\text{WS}_2/\text{Co}(950^{\circ}\text{C})$ . Les premières offrent un bon compromis entre une température de recuit modérée, une texture homogène et des grandes tailles de grains, alors que les couches  $\text{WS}_2/\text{Co}(950^{\circ}\text{C})$  exhibent les plus grandes tailles latérales de grains. Les propriétés électroniques de ces deux types de couches font l'objet d'investigation par microscopie à sonde locale aux chapitres 8 et 9.

Pour rappel, toutes les couches recuites étudiées dans les chapitres 7 et ultérieurs sont déposées sur des substrats de quartz (optiquement transparents). Des propriétés électriques et structurales identiques sont obtenues lorsque les couches sont préparées sur des plaquettes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 7.3 Structure, composition, morphologie

### 7.3.1 Couches recuites avec du Ni

La figure 7.1 compare les spectres de diffraction X de couches recuites avec et sans nickel à  $850^{\circ}\text{C}$  pendant une heure et sous flux d'argon. Le diagramme de diffraction de l'échantillon préparé avec du Ni ne montre que des pics  $(00\ 2n)$  étroits et intenses. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic  $(002)$  est de  $0.2^{\circ}$ , à la limite de résolution du diffractomètre. La légère bosse entre les pics  $(002)$  et  $(004)$  provient du substrat de quartz. La position et l'intensité des pics de diffraction correspondent à la phase 2H du  $\text{WS}_2$  (JCPDS [132]: 8-237). L'intensité des pics de la couche recuite sans promoteur est beaucoup plus faible et le FWHM de son pic  $(002)$  est de  $0.79^{\circ}$  contre  $0.2^{\circ}$  pour l'échantillon préparé avec le promoteur.



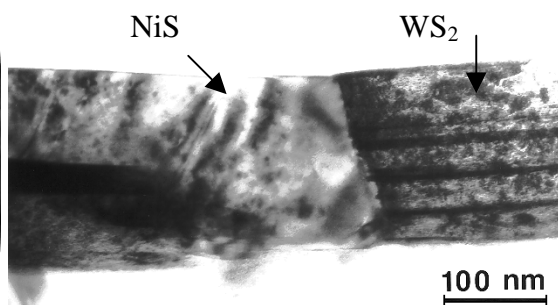
**Fig. 7.1** Spectres XRD de couches minces de  $WS_2$  recuites avec Ni (trait continu) et sans promoteur (pointillé).

Les figures 7.2 et 7.3 montrent deux coupes transverses TEM de couches recuites avec du Ni à 750°C et 850°C. Les cristallites de la couche recuite à 750°C (fig. 7.2) sont orientées de manière aléatoire, alors que les plans (002) de la couche recuite à 850°C (fig. 7.3) sont parallèles au substrat, ce qui confirme les résultats de XRD <sup>(25)</sup>. L'épaisseur des grains de  $WS_2$  est de l'ordre de 50 à 100 nm. La figure 7.3 montre également un grain de sulfure de nickel qui traverse toute la couche. Les phases de sulfure de nickel présentes dans la couche après le recuit sont identifiées par leur diagramme de diffraction électronique comme étant principalement du  $\beta$ -NiS (JCPDS: 2-1273), et plus rarement du  $Ni_3S_4$  et  $Ni_7S_6$  [20].

La composition de la couche, déterminée par XPS, est  $WS_{2\pm 0.05}$ . Des mesures EDS en microscopie électronique à transmission sur des cristallites de  $WS_2$ , indiquent que la composition des cristallites est stoechiométrique dans les limites de résolution de la technique. Les différentes techniques d'analyse TEM (EDS, EELS, GIF), ne permettent pas de déceler de Ni à l'intérieur des cristallites de  $WS_2$  (sensibilité de l'ordre de 1%).



**Fig. 7.2** Coupe transverse TEM d'une couche mince de  $WS_2$  recuite avec du Ni à 750°C.



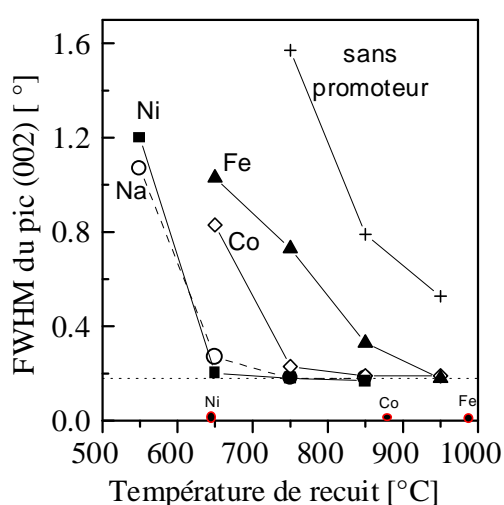
**Fig. 7.3** Comme fig. 7.2, mais pour une couche recuite avec du Ni à 850°C.

<sup>(25)</sup> Il apparaît que pour des couches de faibles épaisseurs de  $WS_2$ , le fait que seuls les pic (002) apparaissent dans les spectres XRD n'est pas suffisant pour établir que la couche est texturée dans toute son épaisseur. Il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse d'image SEM, TEM transverse ou d'AFM pour vérifier qu'une partie des cristallites n'est pas orientée différemment.

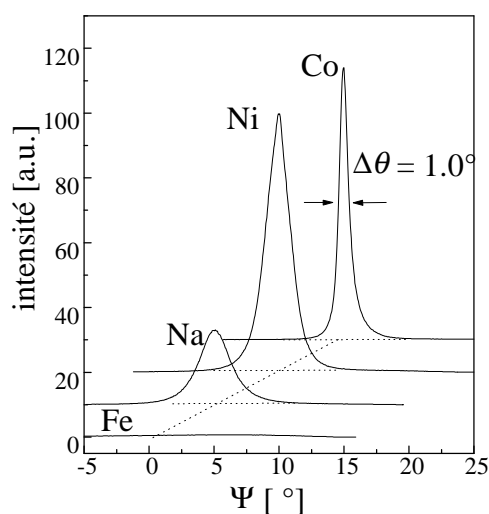
### 7.3.2 Autres promoteurs de cristallisation.

La déposition avant le recuit de nickel, de cobalt, de fer et de sodium améliore également la cristallisation des couches de  $WS_2$ . Les FWHM des pics (002) de films recuits avec ces différents promoteurs sont représentés dans la figure 7.4. Les résultats obtenus pour les couches déposées sans promoteurs et étudiées au chapitre 6 sont aussi représentés. Les points eutectiques des systèmes Ni-S ( $645^\circ\text{C}$ ), Co-S ( $880^\circ\text{C}$ ) et Fe-S ( $988^\circ$ ) figurent sur le graphique. Pour tous les promoteurs, une élévation de la température de recuit se traduit par une amélioration de la cristallisation, d'autant plus marquée que la température est proche de celle du point eutectique. La meilleure cristallisation à basse température est obtenue pour les couches recuites avec du Ni et du Na. A  $950^\circ\text{C}$ , les largeurs de pic sont semblables à celles obtenues sur de la poudre cristalline de  $WS_2$ , à la limite de la résolution du diffractomètre X. Un effet promoteur, non reporté sur la figure, est également observé avec du Mn et du CsF.

La texture des couches, déterminée au moyen de figures de pôle, est aussi améliorée par une température de recuit élevée. Les figures de pôle autour de la réflexion (004) pour des couches recuites avec différents promoteurs à  $850^\circ\text{C}$  (figure 7.5) montrent que la meilleure texture est obtenue avec le Co et le Ni,  $\Delta\theta$  valant respectivement  $1.0^\circ$  et  $2.2^\circ$ . L'orientation des plans (002) est moins bonne pour le Na ( $\Delta\theta = 3.4$ ) et aléatoire pour les couches recuites avec Fe.



**Fig. 7.4** Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) des spectres XRD de couches de  $WS_2$  recuites à différentes températures avec plusieurs promoteurs de cristallisation. La droite pointillée correspond au FWHM mesuré sur de la poudre cristallisée de  $WS_2$ . Sa position est proche de la limite de résolution du diffractomètre.



**Fig. 7.5** Figures de pôle ( $2\theta$  fixé,  $\theta$  variable) pour des couche de  $WS_2$  déposée à  $850^\circ\text{C}$  avec du Fe, du Na, du Ni et du Co.  $2\theta$  est fixé sur la réflexion (004).  $\psi = \theta - \theta_{004}$  ( $\theta_{004} \cong 14.2^\circ$ ).

### 7.3.3 Morphologie

Les images SEM, STM ou AFM permettent de déterminer la morphologie des couches et les tailles latérales de grains, non accessibles par les mesures de rayons X, dont la diffraction est sensible principalement à l'épaisseur des cristallites parallèlement à l'axe c.

La figure 7.6 montre des images AFM planes (gauche) et des vues tridimensionnelles (droites) de couches recuites avec trois promoteurs différents (Ni, Co et Fe). Sur les images de la figure 7.6a [couche  $WS_2/Ni(850^\circ)$ ], des cristallites arrondies de  $WS_2$ , de taille latérale de l'ordre de 1  $\mu m$ , constituent la plus grande partie de la couche. Ces cristallites sont orientées parallèlement au substrat. Certaines zones de la couche montrent également des cristallites plus petites, de 100 à 500 nm. La même image en trois dimensions met en évidence un grain de  $NiS_x$  qui dépasse de la surface.

Les couches recuites avec du cobalt (fig. 7.6b) exhibent les plus grandes cristallites avec des tailles latérales atteignant de 1 à 5  $\mu m$ . Comme dans le cas du Ni, des gros grains de  $CoS_x$  sont visibles sur l'image tridimensionnelle. Leur hauteur peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

Les couches recuites avec du fer (fig. 7.6c) sont faiblement texturées. Les grains sont quasiment circulaires, sont orientés aléatoirement et leur taille est de 0.1 à 1  $\mu m$ .

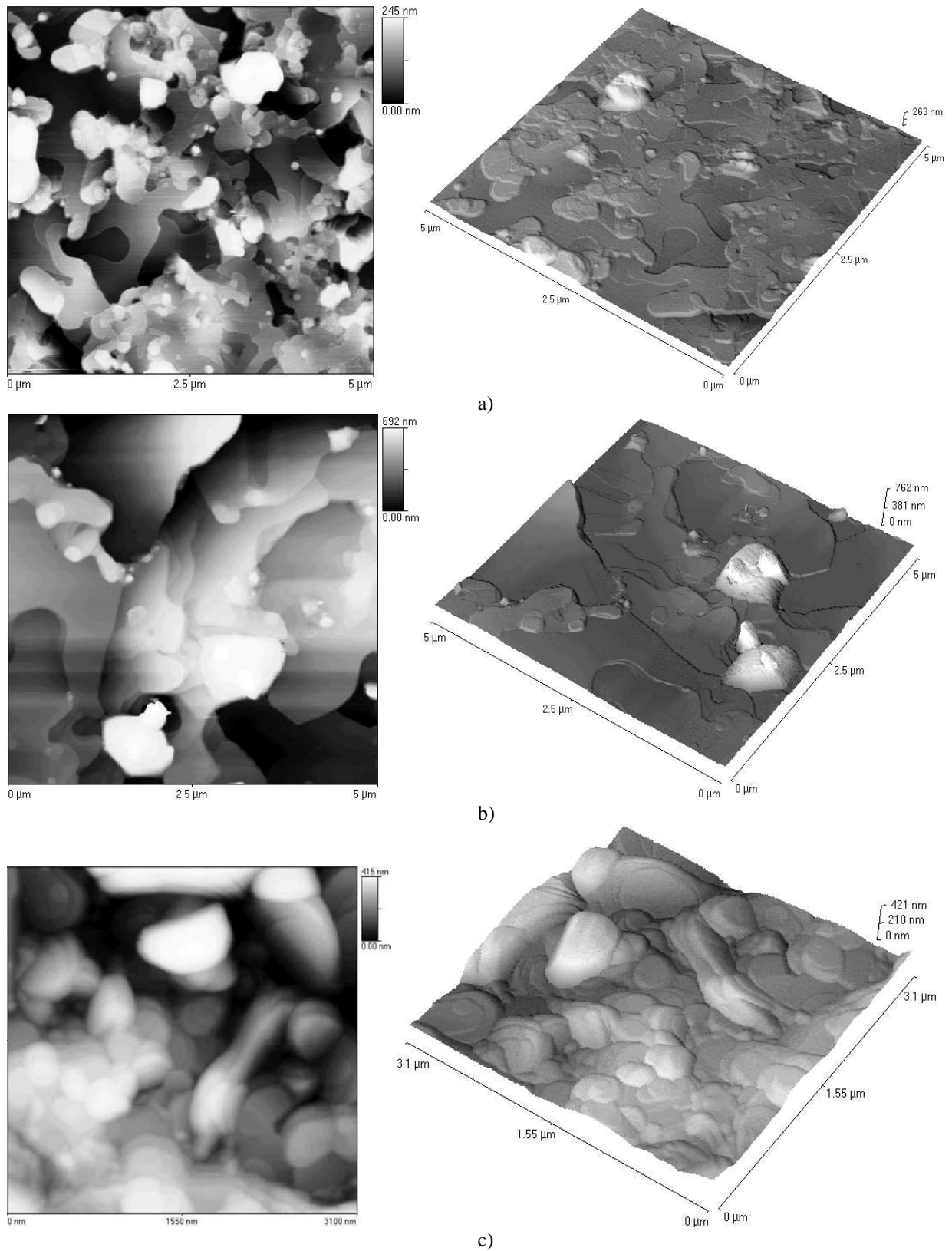
Enfin les images SEM obtenues sur les couches recuites avec du Na, indiquent la présence de nombreux trous ou phases isolantes (pas d'illustration).

Le paragraphe 8.2 (chap. 8) discute plus en détail de la surface des couches recuites avec promoteur de cristallisation. En particulier, les surfaces des cristallites de  $WS_2$  sont semblables à celles des monocristaux et des images à périodicités atomiques y sont réalisables aussi bien en AFM qu'en STM.

Les propriétés des couches recuites avec les différents promoteurs sont résumées dans le tableau VII.1 qui fait une synthèse très qualitative des résultats du § 7.3. La meilleure texture et les plus grosses tailles latérales de grains sont obtenues pour les couches  $WS_2/Co(950^\circ C)$ . Le meilleur compromis entre une bonne texture, une température de recuit modérée et des grandes tailles de grains est obtenue pour les films  $WS_2/Ni(850^\circ C)$ . Ces deux types de couches font l'objet du plus grand nombre d'études dans le cadre de ce travail, en particulier dans les chapitres 8 et 9.

**Tableau VII.1** Résumé des propriétés des couches recuites avec différents promoteurs de cristallisation

Elément promoteur	Cristallisation [FWHM du pic (002)]	orientation [Figure de pôles autour de (004)]	Taille latérale des cristallites [AFM, SEM]	Remarques
Ni	Bonne cristallisation pour $T > 700^\circ$	Couche texturées $T > 800^\circ$	0.5-1 $\mu m$ ( $850^\circ C$ )	Pas d'amélioration des tailles de grains à $950^\circ C$ .
Co	Bonne cristallisation pour $T > 800^\circ$	Couches texturées $T > 800^\circ$	1 à 5 $\mu m$ ( $950^\circ$ )	
Fe	Bonne cristallisation pour $T > 900^\circ$	Couches non texturées	0.1-1 $\mu m$ ( $950^\circ C$ )	
$Na_2S$	Bonne cristallisation pour $T > 650^\circ$	Couches faiblement texturées	1 $\mu m$ ( $850^\circ C$ )	Couches peu homogènes, trous



**Fig. 7.6** Images AFM typiques en mode non contact de couches minces de  $WS_2$  recuites avec différents promoteurs de cristallisation. a) Avec Ni à  $850^\circ C$ . b) avec Co à  $950^\circ C$ . c) avec Fe à  $950^\circ C$ .

## 7.4 Mécanismes de cristallisation

L'amélioration, grâce à l'addition d'agents promoteurs, de la taille latérale et de l'épaisseur des cristallites des couches minces de  $WS_2$  est un fait étonnant. Une vitesse de croissance cristalline plus élevée grâce à l'addition d'impureté a été observée dans de nombreux systèmes et est généralement attribuée à la formation d'îles tridimensionnelles, qui agissent comme centre de nucléation pour la croissance ultérieure. Si de tels concepts permettent de comprendre une vitesse de croissance supérieure dans la direction de l'axe  $c$ , la croissance latérale des cristallites devrait plutôt s'en trouver ralentie, ce qui n'est pas le cas dans ce travail. Lors de la croissance des diamants [168] et dans les processus de graphitisation du carbone [169], une amélioration de la cristallisation est parfois aussi observée lorsque du Ni ou d'autres promoteurs sont ajoutés et il est possible de tirer quelques parallèles entre ces sujets [98].

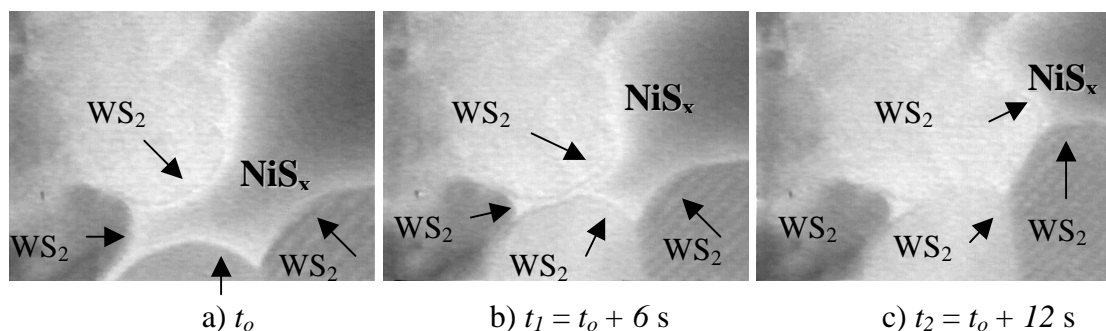
Pour les dichalcogénures de métaux de transition, le mécanisme initialement proposé par Salitra *et al.* [92] et appelé plus tard «Rhéotaxie de Van der Waals (VdWR)» [99, 170] postule l'existence d'une phase liquide  $NiS_x$  au dessus de la température eutectique de la phase Ni-S ( $643^\circ\text{C}$ , 33.4% at. de soufre). Cette phase liquide à l'interface film substrat permettrait aux grains de flotter, de se réarranger et d'accroître ainsi leurs dimensions latérales comme dans les procédés de rhéotaxie [171]. Le modèle VdWR n'est pas consistant avec plusieurs faits expérimentaux, à savoir:

- l'effet du promoteur est quasiment identique, que le Ni ou le Co soit pré-déposés sur le substrat, qu'ils soient copulvérisés avec le  $WS_3$ , ou qu'ils soient déposés au sommet de la couche de  $WS_3$ ;
- aucune couche de  $NiS_x$  ou  $CoS_x$  n'est observée à l'interface film-substrat après les recuits. Le Ni ou le Co se trouvent systématiquement dans des phases séparées (grains sphériques de  $CoS_x$ );
- une amélioration de la cristallisation est observée en dessous de la température eutectique des phases Ni-S et Co-S (et Fe-S).

Deux expériences, réalisées par M. Regula [20], permettent de proposer un modèle différent, valable lorsque la température de recuit est supérieur au point eutectique du Ni-S.

Dans une première expérience, une couche mince de  $WS_3$  contenant du nickel copulvérisé est recuite dans un microscope électronique à transmission, à  $800^\circ\text{C}$  sous vide. La cristallisation des grains de  $WS_2$  peut être visualisée en temps réel et l'image enregistrée sur un magnétoscope <sup>(26)</sup>. Une fois le recuit terminé, des mesures de diffraction électronique et des analyses chimiques sont effectuées (EDS) sur les grains étudiés lors de la croissance, ce qui permet leur identification. Les figures 7.7a, b et c montrent la situation à trois instants différents  $t_0$ ,  $t_1 = t_0 + 6$  s,  $t_2 = t_0 + 12$  s, lors de la cristallisation dans le TEM. Les flèches indiquent la direction de croissance des

<sup>(26)</sup> Un film est disponible sur Internet à l'adresse <http://ipawww.epfl.ch/pub/people/regula/ws2/ws2.htm>



**Fig. 7.7** Vues planes TEM d'une couche mince de  $WS_2$  à différents instants de la croissance. Pour la réalisation de cette expérience, une couche de  $WS_{3-4}$  contenant 20 at.% de Ni, est décollée de son substrat de quartz (bain 10% HF) et récoltée sur une grille en or. Il n'y a donc pas de substrat, et la couche tient grâce aux tensions de surfaces.

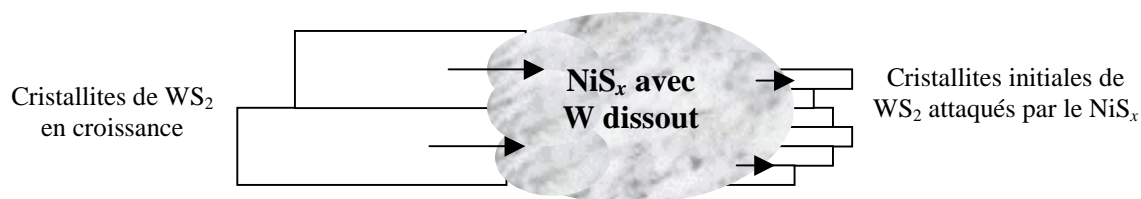
cristallites de  $WS_2$ . Les images montrent que la phase de  $NiS_x$  se retire pour permettre la croissance des cristallites de  $WS_2$ . Le soufre et le tungstène nécessaires à cette croissance proviennent donc de la phase de  $NiS_x$ .

Dans une seconde expérience, du  $NiS$  est porté à  $850^\circ C$  sous flux d'argon dans une nacelle de tungstène. Après recuit pendant une heure, des cristallites de  $WS_2$ , identifiées comme telles dans un SEM par mesure EDS, sont présentes à la surface de la goutte de  $NiS$ . Le tungstène de la nacelle a donc été dissout par le  $NiS$  et transféré à la surface où il se combine avec le soufre pour former du  $WS_2$ .

Ces deux expériences permettent de décrire la croissance des couches minces de  $WS_2$  en présence d'un promoteur de cristallisation par un modèle simple en trois étapes:

- formation de petites cristallites de  $WS_2$  (analogues à celles obtenues lors des recuits sans promoteurs);
- sulfuration du Ni par le soufre excédentaire contenu dans les couches de  $WS_3$  et formation de gouttes de  $NiS$  liquide;
- dissolution des petites cristallites de  $WS_2$  par les phases de  $NiS$  et restitution du tungstène et du soufre à une cristallite en cours de croissance.

La croissance est illustrée schématiquement sur la figure 7.8.



**Fig. 7.8** Explication schématique de la croissance des couches minces de  $WS_2$  en présence d'un promoteur de cristallisation.

Ce modèle de croissance explique en outre plusieurs résultats de ce travail:

- **Point eutectique:** lorsque la température de recuit s'approche du point eutectique du système Ni-S, les phases de  $\text{NiS}_x$  deviennent liquides et par conséquent beaucoup plus mobiles. Elles jouent alors un rôle plus actif dans le processus de cristallisation.
- **Pré-déposition ou co-pulvérisation du promoteur:** lorsque le Ni est co-pulvérisé avec le  $\text{WS}_{3-4}$ , l'expérience montre qu'il faut un rapport  $[\text{Ni}]/[\text{W}]$  plus important que lorsque la couche de Ni est prédéposée, pour atteindre le même effet de promotion. Dans le cas de la co-pulvérisation, les atomes de Ni doivent pouvoir se regrouper dans des gouttes de tailles suffisantes pour permettre la croissance de gros grains.
- **Propriétés semiconductrices:** le Ni a tendance à être expulsé des cristallites de  $\text{WS}_2$ . Le nickel se retrouve donc en premier lieu dans les phases de  $\text{NiS}_x$  (gros grains), voire en bordure des grains de  $\text{WS}_2$ . Les qualités intrinsèques des cristallites des couches minces peuvent donc être proches de celles des monocristaux, alors que les grains de  $\text{NiS}_x$  et les bords de grain possèdent des propriétés différentes. Les propriétés électriques des différentes phases présentes dans les couches après le recuit sont discutées dans les chapitres suivants, et corroborent la vision de cristallites de  $\text{WS}_2$  de haute qualité semiconductrice.
- **Texture:** la texture s'améliore avec la température de recuit. En effet, quand de grosses gouttes de  $\text{NiS}_x$ , plus épaisses que la couche, sont présentes, la seule direction possible de croissance est dans le plan du substrat.

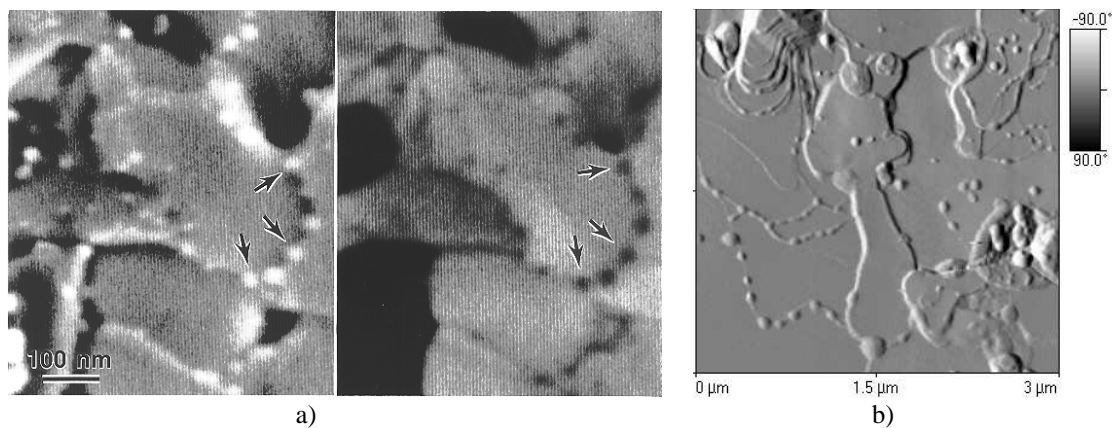
Le groupe qui a introduit le terme vdWR (Rhéotaxie de Van der Waals) [92, 99, 170] prépare des couches beaucoup plus épaisses que dans ce travail, soit typiquement 3-6  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur de la couche de Ni de 5-10 nm. Dans leur cas, il est probable que la cristallisation de la partie supérieure de la couche est déterminée par la cristallisation des couches inférieures en contact avec le sulfure de nickel. De grosses cristallites sont formées selon le modèle proposé en 3 étapes et servent de base pour la croissance des cristallites de surface. De manière très éloignée, un tel processus pourrait s'apparenter à de la rhéotaxie, mais le mécanisme fondamental à l'oeuvre est profondément différent.

Le modèle proposé ne peut cependant pas être appliqué tel quel pour expliquer l'effet positif du Ni, du Co ou encore du Fe à des températures nettement plus basses que celles des points eutectiques. Dans le cadre de la recherche sur l'hydrodésulfuration, une meilleure cristallinité et une activité catalytique plus élevée de Ni-W sulfuré comparé au  $\text{WS}_x$  seul sont observées [172, 173]. Topsøe *et al.* [173] ont proposé un modèle où l'activité catalytique additionnelle est attribuée à des phases ternaires (Co-Mo-S, Ni-Mo-S, Ni-W-S) aux bords des grains. De telles phases ont été observées lors de mesures de spectroscopie Mössbauer à émission [173, 174]. En particulier, des signaux provenant de phases  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ont été déterminés. En fait, pour certaines couches recuites au-dessous du point eutectique du système Co-S, des gouttes de  $\text{CoS}_x$  sont identifiées sur les bords des cristallites. La figure 7.9a montre les images SEM d'électrons secondaires (gauche) et d'électrons rétro-diffusés (droite) pour un couche  $\text{WS}_2/\text{Co}(850^\circ\text{C})$ . Le contraste des cristallites qui ornent les bords des grains est



différent dans les deux images. Ces grains sont identifiés en TEM comme des particules de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , comme celles identifiées dans les systèmes catalytiques. De telles gouttes sont aussi observées sur certaines couches par microscopie à force atomique (fig. 7.9b). Dans le cas des couches minces de  $\text{WS}_2$ , le processus physico-chimique, qui favorise la croissance à l'interface entre la phase de  $\text{WS}_2$  et le promoteur n'est pas déterminé. Par analogie avec les systèmes catalytiques mentionnés, une réduction de l'énergie d'activation pour la cristallisation du  $\text{WS}_2$  à l'interface est supposée. Si les bords des cristallites sont saturés par du soufre qui empêche la croissance (cf. 5.2.4), le remplacement du soufre par des agrégats  $\text{CoS}_x$  ou  $\text{NiS}_x$  peut aider la croissance latérale à continuer. La croissance parallèle à l'axe  $c$  est, elle, favorisée par la nucléation commençant au niveau des agrégats promoteurs.

D'autres mécanismes peuvent être à l'oeuvre en dessous du point eutectique: la diffusion de surface sur le promoteur et la cristallisation à partir d'une solution solide pourraient aussi expliquer l'amélioration de la cristallinité observée.



**Fig. 7.9** a) Images SEM, d'une couche  $\text{WS}_2$  recuite avec du Co à  $850^\circ\text{C}$ , avec les électrons secondaires (gauche) et les électrons rétrodiffusés (droite).  
b) Image AFM contact d'une couche recuite avec du cobalt à  $950^\circ\text{C}$ .

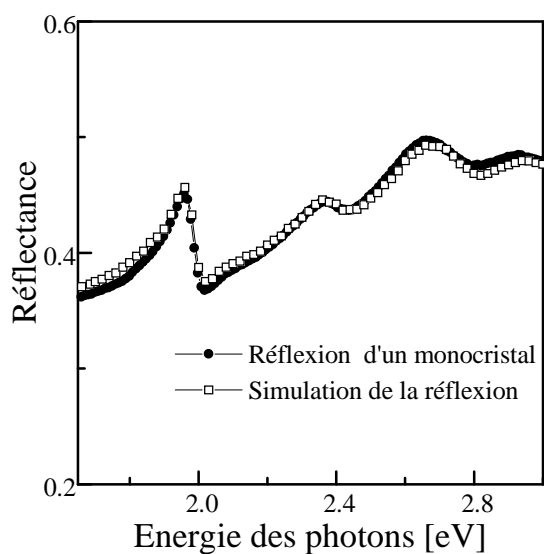
## 7.5 Propriétés optiques

Un rapide calcul montre que pour des couches d'une épaisseur de 100 nm et d'indice de réfraction  $n \cong 4$ , le chemin optique aller et retour à travers la couche est de  $\cong 800$  nm, soit de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde typiques en jeu. Il faut donc s'attendre à ce que les effets d'interférences soient présents et compliquent l'interprétation des spectres optiques.

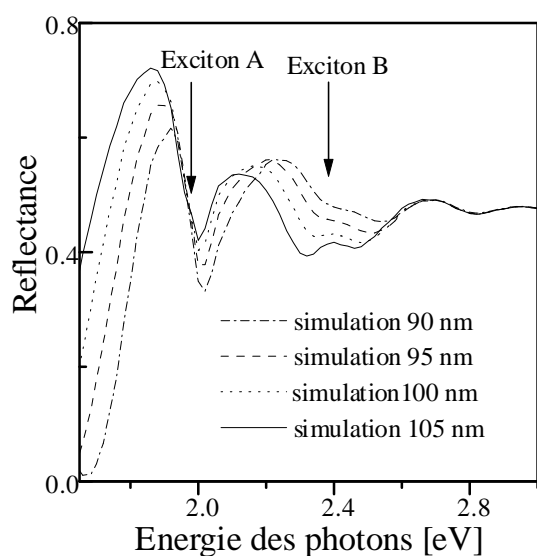
Afin de faciliter la discussion, des comparaisons sont faites avec des simulations de spectre, basées sur les constantes optiques  $n$  et  $k$  d'un monocristal déterminées par ellipsométrie dans le modèle dit semi-infini (4.2.4.2). Ces constantes sont insérées dans les formules (4.17) et (4.18) et permettent, pour une épaisseur  $W$  donnée, de déterminer quelles sont les valeurs de la transmittance et de la réflectance si la couche est un monocristal parfait. Pour rappel, (§ 2.1.2) les pics d'absorption excitonique A et B des monocristaux sont liés à des transitions directes au point K de la zone de Brillouin.

### 7.5.1 Simulations

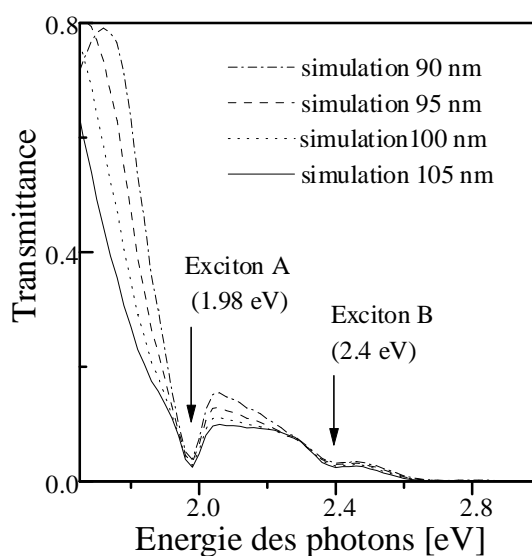
Le cristal mesuré en ellipsométrie est aussi mesuré en réflexion. La figure 7.10, montre le spectre de réflexion expérimental du monocristal, comparé au spectre calculé donné par  $R(n,k)$  (formule 4.19) avec les valeurs de  $n$  et  $k$  déterminées par ellipsométrie. Les deux courbes sont similaires, ce qui indique que les valeurs données par l'ellipsométrie sont valables pour des simulations. En particulier, l'anisotropie des propriétés optiques du monocristal n'est pas critique, comme remarqué dans le § 4.2.4.1.



**Fig. 7.10** Réflexion d'un monocristal en fonction de l'énergie des photons (symboles ronds noirs) et courbe calculée avec les constantes optiques  $n$  et  $k$  déterminées par ellipsométrie (carrés creux)



a)



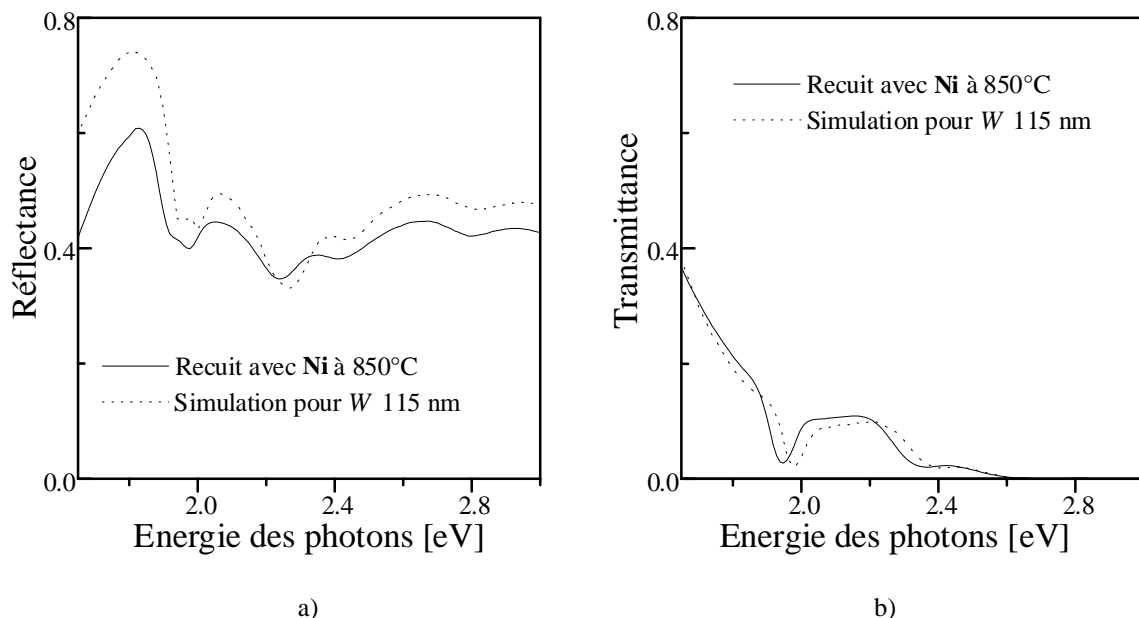
b)

**Fig. 7.11** Courbes de réflectance (a) et transmittance (b), calculées pour des films d'épaisseur de 90 à 105 nm. Les courbes sont calculées avec les formules (4.17) et (4.18).

Des simulations sont effectuées pour des cristaux fins d'épaisseurs  $W$  variables. Les figures 7.11a et b illustrent les variations des courbes de réflexion et de transmission pour des épaisseurs de 90 à 105 nm. Les courbes de réflectance de la figure 7.11a sont très sensibles aux interférences et ne permettent pas de déterminer la position des pics excitoniques A et B avec précision. En revanche, en transmission (fig. 7.11b), la position des pics excitoniques n'est que peu sensible à l'épaisseur et aux effets d'interférences (cf. aussi note de bas de page, page 74). Mais la forme du pic excitonique et l'allure des courbes de transmission **entre** les excitons A et B dépendent de l'épaisseur en raison de la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  avec la longueur d'onde (fig. 2.2).

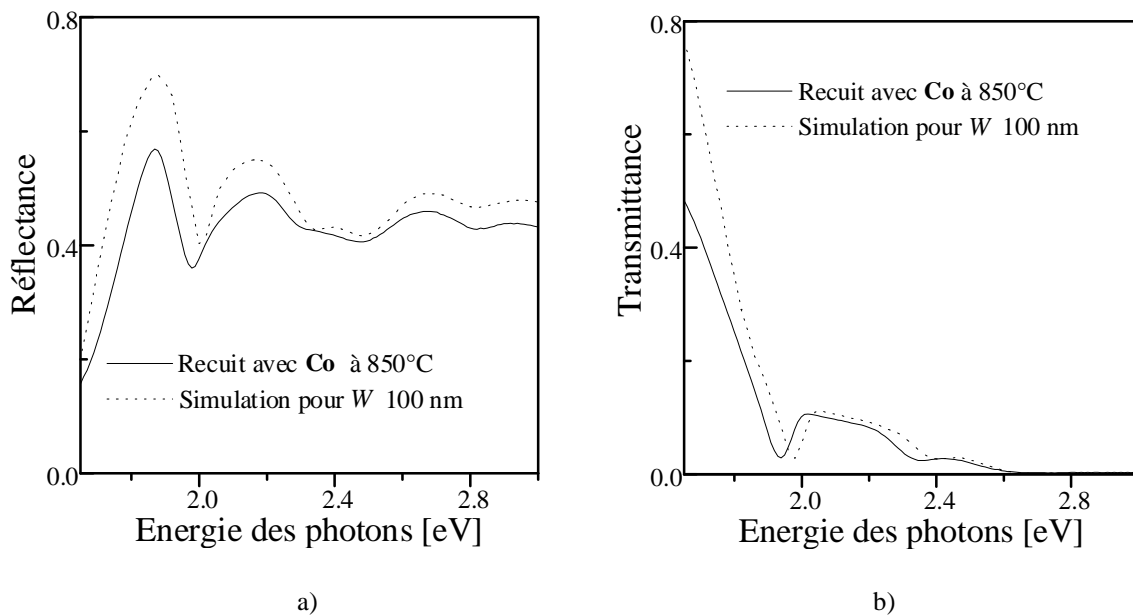
### 7.5.2 Couches minces

Les figures 7.12 et 7.13 présentent les spectres de transmission et de réflexion de couches minces orientées et bien cristallisées, recuites respectivement avec du Ni et du Co à 850°C. Sur ces figures sont également reportées des simulations basées sur les constantes optiques d'un monocristal, avec des épaisseurs  $W$  de 115 nm pour la couche WS<sub>2</sub>/Ni et de 100 nm pour la couche WS<sub>2</sub>/Co<sup>(27)</sup>. Pour les deux couches, le comportement qualitatif des courbes de réflectance est bien reproduit. En dessous de 2.4 eV, les courbes de réflectance sont marquées par la convolution de l'absorption excitonique et des effets d'interférence, alors qu'en dessus de 2.6 eV, la transmission est nulle et la réflectance des couches minces suit le même comportement que celle du monocristal, avec une intensité diminuée de 5 à 10%.



**Fig. 7.12** Réflectance (a) et transmittance (b) d'une couche mince de WS<sub>2</sub>/Ni (850°C). Une simulation calculée pour une épaisseur  $W$  de 115 nm est aussi présentée.

<sup>(27)</sup> L'épaisseur de WS<sub>3</sub> avant recuit est pour ces couches de 140-160 nm. Pour les simulations, l'épaisseur qui donne la meilleure approximation est choisie.



**Fig. 7.13** Réflectance (a) et transmittance (b) d'une couche mince de WS<sub>2</sub>/Co (850°C). Une simulation calculée pour une épaisseur  $W$  de 100 nm est aussi présentée.

Les courbes de transmittance (fig. 7.12b et 7.13b) reproduisent fidèlement la forme des courbes simulées. En particulier, la largeur du pic excitonique A des couches minces est identique à celle du monocristal. En revanche, les pics excitoniques A et B sont décalés vers les basses énergies d'environ 40 meV par rapport au monocristal ( $1.94 \pm 0.01$  eV pour la couche mince, contre 1.98 pour le monocristal). Les simulations de la figure 7.11 montrent que les effets d'épaisseurs ou d'interférence ne sont pas responsables de ce décalage. De plus, il n'est pas explicable par un effet de confinement excitonique lié à la faible épaisseur des cristallites de WS<sub>2</sub>, puisqu'un tel effet conduit à un déplacement vers les hautes énergies du pic excitonique [24, 26]. Une explication possible réside dans une différence de polytype. Les diagrammes de XRD et de diffraction électronique indiquent un polytype 2H pour les couches minces. Il se peut que les différents cristaux mesurés (trois cristaux provenant de sources différentes) en ellipsométrie soient tous des polytypes 3R, comme la plupart de ceux étudiés dans la littérature. Contrairement au cas du MoS<sub>2</sub> où le polytype n'influence pas la position du pic excitonique A, des cristaux de WS<sub>2</sub> de type 2H ont montré un pic excitonique déplacé aux basses énergies jusqu'à 1.90 eV [26, 33].

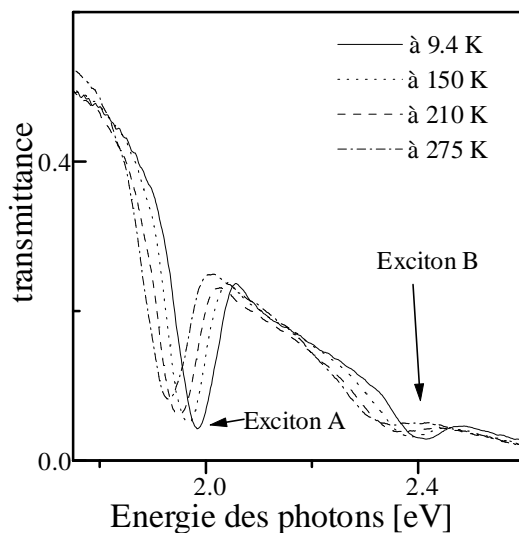
L'approche simple utilisée dans cette section, à savoir la comparaison entre les résultats mesurés sur les couches polycristallines et les résultats attendus pour une couche monocristalline parfaite, met en évidence des propriétés optiques des couches proches de celles des monocristaux. Les légères différences entre les spectres calculés et les spectres mesurés sont attribuées à la morphologie imparfaite des couches: interférences diminuées par des grains d'épaisseurs variables (cf. § 8.2), diffusion de la lumière par les bords des grains ou les agrégats de CoS<sub>x</sub> et éventuelles différences de polytype avec le monocristal de référence.

### 7.5.3 Mesures optiques à basse température

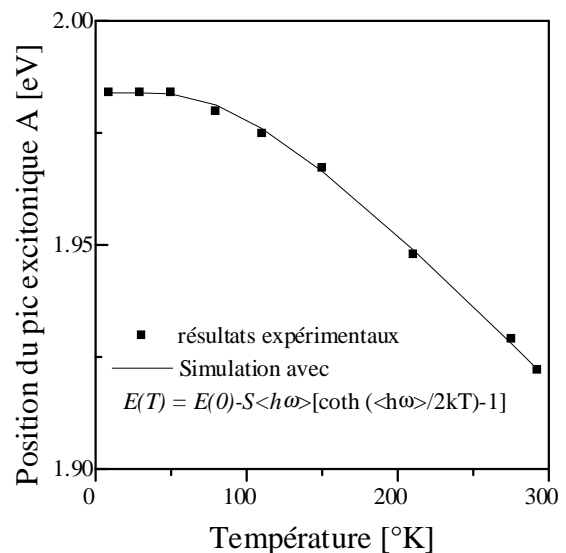
La figure 7.14 montre des courbes de transmittance mesurées à différentes températures sur une couche mince WS<sub>2</sub>/Ni(850°C). Entre 293K et 9 K, le pic d'absorption excitonique A se déplace de quelques 60 meV vers les hautes énergies. Une telle variation est également mesurée pour les monocristaux de WS<sub>2</sub> [26]. A 9K, les structures excitoniques sont mieux marquées, en particulier l'exciton B. La variation en fonction de la température de la position du pic excitonique A est montrée dans la figure 7.15. En admettant que l'énergie de liaison de l'exciton (60 meV, [25]) est indépendante de la température, le déplacement du pic A correspond à l'augmentation de la bande interdite  $E_g$  qui suit la même variation en fonction de la température. Cette variation en fonction de la température, liée à l'expansion thermique du réseau et aux interactions électron-phonon, est avantageusement reproduite selon la formule proposée dans un modèle récent par Donnell *et al.* [175]:

$$E(T) = E(0) - S \langle h\omega \rangle [\coth (\langle h\omega \rangle / 2kT) - 1] \quad (7.1)$$

S est une constante sans dimension reliée au couplage électrons-phonons,  $\langle h\omega \rangle$  est une énergie moyenne des phonons. Cette formule décrit mieux [175, 176] la variation de la bande interdite des semiconducteurs en fonction de la température que la traditionnelle équation de Varshni  $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\beta + T)$ , particulièrement à basse température. Ceci est également vrai pour le WS<sub>2</sub>. Une modélisation, avec  $E(0) = 1.984$ ,  $S = 2$ , et  $\langle h\omega \rangle = 27$  meV introduits dans (7.1), reproduit avec précision les données



**Fig. 7.14** Courbes de transmission à différentes températures d'une couche mince de WS<sub>2</sub> (recuites avec Ni à 850°C).

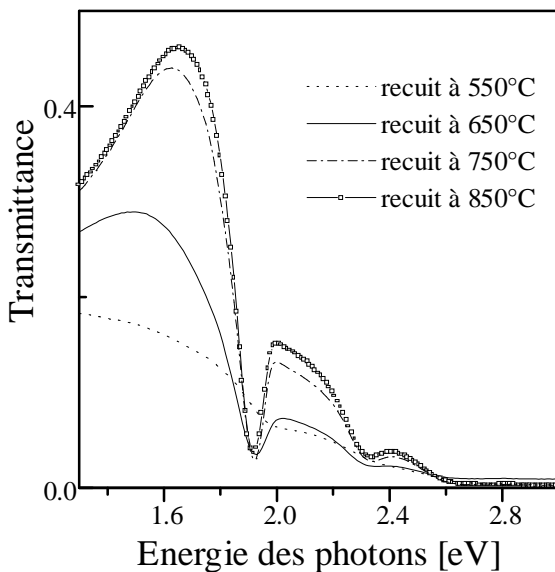


**Fig. 7.15** Position du pic excitonique A en fonction de la température. L'erreur sur les positions du pic est de l'ordre de 2 meV, soit la taille des symboles carrés.

expérimentales de la figure 7.15. Les valeurs de  $S$  et  $\langle h\omega \rangle$  sont dans la gamme des valeurs obtenues pour des semiconducteurs usuels (Si : 1.49 et 25.5 meV. GaAs : 3 et 26.7 meV. GaP : 3.35 et 43.6 meV [175]). Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature pour le  $\text{WS}_2$  monocristallin, et les valeurs de  $E(0)$ ,  $S$  et  $\langle h\omega \rangle$  données dans ce travail peuvent donc servir de référence pour le 2H- $\text{WS}_2$ .

### 7.5.4 Influence de la température de recuit

La figure 7.16 montre la transmittance de quatre couches de même épaisseur recuites avec du Ni à différentes températures. La transmittance de la couche recuite à  $550^\circ$  est moindre pour les photons de basse énergie, à cause de la couche de 10 nm de Ni pré-déposée qui reste à l'interface film-substrat. Dès  $650^\circ\text{C}$ , les structures excitoniques apparaissent. A  $750^\circ$  et  $850^\circ\text{C}$ , les pics A et B s'affinent pour atteindre la largeur et l'intensité des pics mesurés sur un monocristal. Il est intéressant de comparer la figure 7.16 à la figure 7.4 (largeur à mi-hauteur des pics (004) de rayons X des mêmes couches). Dans les spectres XRD, la diminution du FWHM a lieu entre  $550^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  principalement. Les spectres optiques évoluent effectivement entre  $550^\circ$  et  $650^\circ\text{C}$  mais une nette amélioration des propriétés optiques est aussi observée quand la température de recuit passe de  $650^\circ\text{C}$  à  $750^\circ\text{C}$ . De fait, les mesures de photoconductivité révèlent une photosensibilité des couches pour des températures de recuit de  $750^\circ\text{C}$  et plus. Pour des spectres XRD identiques, les mesures optiques s'avèrent donc un moyen puissant pour déterminer les couches avec de bonnes propriétés électroniques.

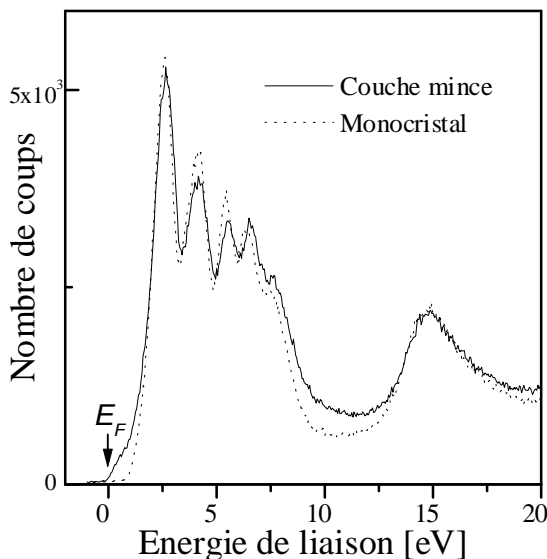


**Fig. 7.16** Transmittance de couches de  $\text{WS}_2$  recuites avec du Ni à différentes températures.

## 7.6 XPS

Des mesures XPS (4.4.1) sont effectuées sur une couche mince  $\text{WS}_2/\text{Ni}$  ( $850^\circ\text{C}$ ). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus sur un monocristal de  $\text{WS}_2$ . L'intensité des pics de coeur  $\text{W}4f$  et  $\text{S}2p$  correspond à une composition de  $\text{WS}_{2\pm 0.05}$ . L'intensité de la ligne de carbone est semblable à celle détectée sur le monocristal. Un faible signal ( $< 2\%$ ) dû au nickel est détecté, provenant des grains de  $\text{NiS}_x$ .

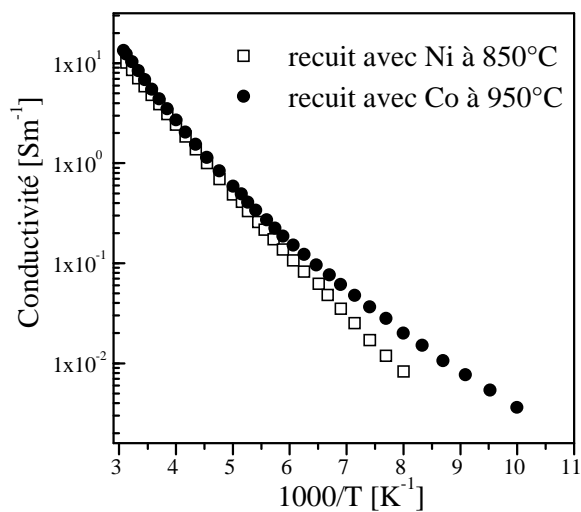
La figure 7.17 compare les spectres des bandes de valence de la couche mince et du monocristal. Les deux spectres sont semblables, à l'exception d'une densité d'états plus élevée près du niveau de Fermi pour la couche mince. Cette densité d'états additionnelle est liée à la présence des phases métalliques de  $\text{NiS}_x$  dans la couche, détectée par TEM et dans les mesures AFM. La nature métallique de ces phases est démontrée par voie directe au chapitre 8, à l'aide des mesures de PITC et d'AFM électrique.



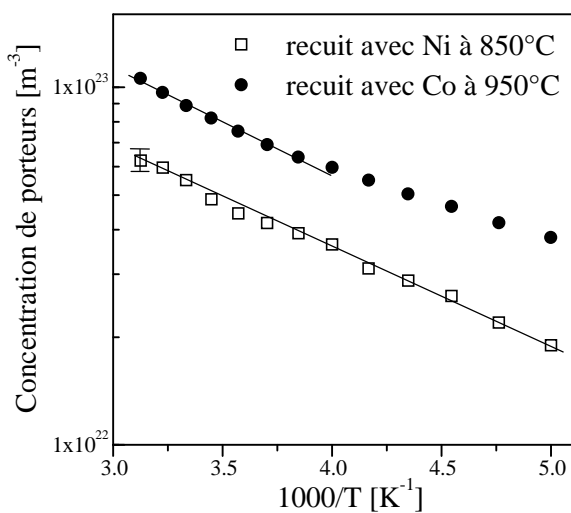
**Fig. 7.17** Spectre XPS de la bande de valence d'une couche mince de  $\text{WS}_2$  recuite avec du Ni à  $850^\circ\text{C}$  et comparaison avec un spectre obtenu sur un monocristal de  $\text{WS}_2$ .

## 7.7 Conductivité et effet Hall

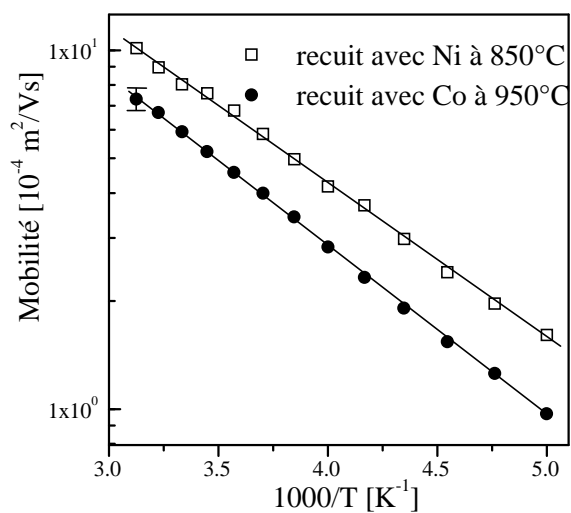
Les paragraphes précédents ont montré que les couches  $\text{WS}_2/\text{Ni}(850^\circ\text{C})$  et  $\text{WS}_2/\text{Co}(950^\circ\text{C})$  sont orientées et bien cristallisées avec des tailles latérales de grains dans la gamme du micromètre. Tous les films préparés dans ces conditions montrent des propriétés électriques similaires et sont de type p. A température ambiante, les conductivités sont de l'ordre de  $10 \text{ Sm}^{-1}$ . Les énergies d'activation de la conductivité varient de 120 à 200 meV selon la déposition et le recuit. La mobilité de Hall vaut de  $3\text{-}10 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$  à RT.



**Fig. 7.18** a) Conductivité en fonction de la température pour deux couches minces de  $\text{WS}_2$  de  $\approx 150$  nm d'épaisseur,  $\text{WS}_2/\text{Ni}$  ( $850^\circ\text{C}$ ) (carrés creux) et  $\text{WS}_2/\text{Co}$  ( $950^\circ\text{C}$ ) (ronds noirs).



**Fig. 7.18** b) Concentration de porteurs en fonction de la température.



**Fig. 7.18** c) Mobilité des porteurs en fonction de la température.



Les figures 7.18a, b, et c montrent la conductivité  $\sigma$ , la concentration de porteurs  $p$  et la mobilité de Hall  $\mu_H$ , déduites des mesures de conductivité et d'effet Hall aux travers des formules (4.7) et (4.8), pour un échantillon recuit avec du Ni à 850°C et un échantillon recuit avec du Co à 950°C. Aux basses températures, les courbes de conductivité montrent une courbure caractéristique des échantillons polycristallins semiconducteurs (cf. discussion du § 5.4) Contrairement au cas des monocristaux de WS<sub>2</sub>, la mobilité est aussi activée thermiquement. Dans la gamme de mesure considérée elle peut être mise sous la forme

$$\mu = \mu_0 \times \exp(-E_b/kT) \quad (7.2)$$

avec  $\mu_0$  de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>/Vs et  $E_b$  de l'ordre de 80 meV. Un tel comportement est caractéristique d'un transport limité par les barrières de potentiel aux joints de grains et il sera discuté au paragraphe 7.9.

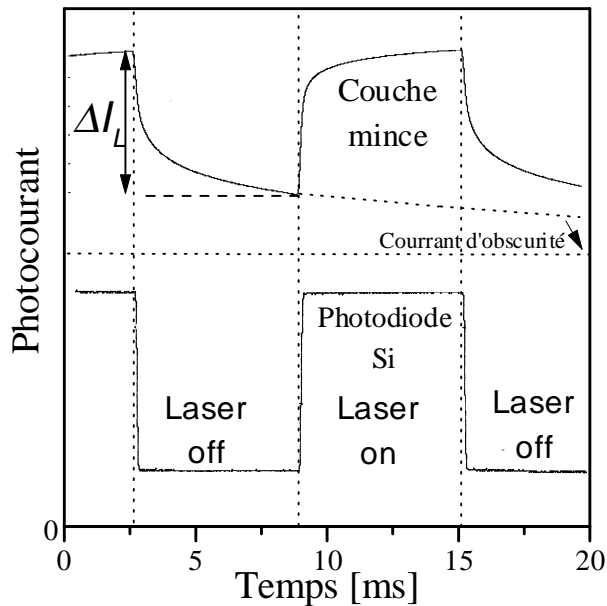
Les valeurs des énergies d'activation pour la conductivité, la concentration de porteurs et la mobilité, ainsi que le coefficient  $\mu_0$  dans la formule (7.2) sont donnés dans le tableau VII.2. Les valeurs pour les deux couches des graphes 7.18 y figurent, ainsi que les résultats pour une couche plus résistive également recuite avec du nickel à 850°C.

**Tableau VII.2** Valeur des différentes énergies d'activation de la conductivité, de la mobilité et de la concentration de porteurs pour des couches minces de WS<sub>2</sub>.

	$E_{act} (\sigma)$ [meV]	$E_b (\mu)$ [meV]	$E_{act} (p)$ [meV]	$\mu_0$ [10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /Vs]
WS <sub>2</sub> /Ni (850°C)	140	87	53	200
WS <sub>2</sub> /Co (950°C)	149	93	56	185
Couche B				
WS <sub>2</sub> /Ni (850°C)	198	74	124	167

## 7.8 Photoconduction

Les couches recuites avec des promoteurs de cristallisation sont photoconductrices pour des températures de recuit égales et supérieures à 750°C. Sous illumination ambiante, leur conductivité augmente typiquement de quelques %. La figure 7.19 montre, à température ambiante et pour une tension V de 5 V appliquée à l'échantillon, la variation temporelle du courant traversant une couche WS<sub>2</sub>/Ni (850°C) lorsque le faisceau lumineux est hâché à 80 Hz (illumination uniforme de l'échantillon à 632 nm, 8 Wm<sup>-2</sup>). Le signal de référence d'une photodiode au Si, proportionnel à l'intensité lumineuse frappant l'échantillon, y est également représenté.

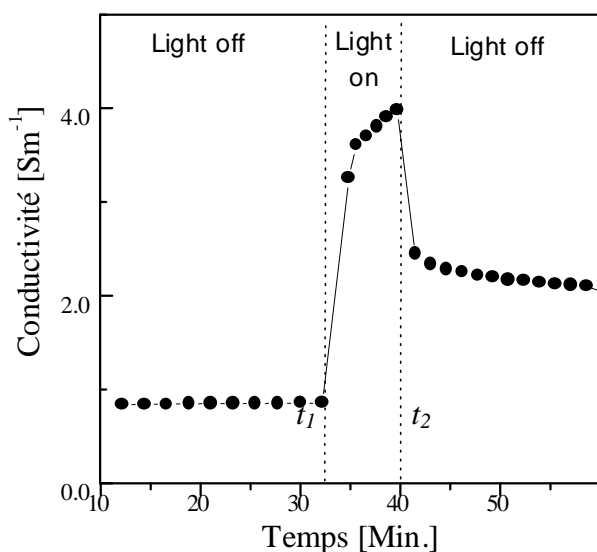


**Fig. 7.19** Réponse de photoconduction à RT d'une couche mince de  $\text{WS}_2/\text{Ni}$  ( $850^\circ\text{C}$ ). L'échantillon est illuminé uniformément par une source laser à 633 nm ( $8 \text{ W/m}^2$ ). La réponse d'une photodiode au silicium est aussi représentée et montre que le temps de montée de la lumière est inférieur au dixième de milliseconde.

Le signal du photocourant montre une première réponse rapide lors de l'excitation suivie d'un temps de réponse plus long. Lors de la désexcitation, la même observation peut être faite avec des temps de réponse encore plus longs, atteignant plusieurs secondes.<sup>(28)</sup> Dans le cas de la figure 7.19, l'amplitude du photocourant  $\Delta I_L$  est de  $0.5 \mu\text{A}$  pour un flux de photons sur l'échantillon qui vaut  $qF_0 = 200 \mu\text{A}$ , un espacement  $l$  entre les électrodes de 6 mm et une largeur  $L$  de 8 mm. Dans ces conditions, le gain du photoconducteur (formule 4.15) vaut  $2.5 \times 10^{-3}$ . Le produit  $\mu\tau$  vaut, en première approximation (formule 4.13) avec  $A = 0.55$  (absorbance à 633 nm),  $\mu\tau \cong 4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V}$ . La longueur de diffusion associée est de l'ordre de grandeur de 30 microns. Le calcul de  $\mu\tau$  effectué à l'aide de la formule 4.13 présuppose cependant que les mécanismes de conduction sont semblables à ceux qui sont à l'oeuvre dans les monocristaux, ce qui est inexact pour les couches étudiées dans ce chapitre (cf. discussion du § 7.10).

Les longs temps de réponse sont associés à la réémission de porteurs piégés. Pour certaines couches recuites avec du Co à  $950^\circ\text{C}$ , une photoconduction quasi-persistante est en fait observée à basse température: la figure 7.20 montre la variation de conductivité à 90K en fonction du temps après illumination d'un tel échantillon. La conductivité initiale de  $0.44 \text{ Sm}^{-1}$  passe à près de  $3 \text{ Sm}^{-1}$  sous illumination. Lorsque l'illumination est coupée, la conductivité n'a toujours pas atteint son niveau initial après plus de 20 minutes, alors que l'équilibre thermique dans le cryostat est atteint en environ 2 minutes. Il est nécessaire de chauffer la couche à 300K pendant plusieurs heures pour que sa conductivité retrouve le niveau d'obscurité initial. Un tel comportement est caractéristique de pièges profonds.

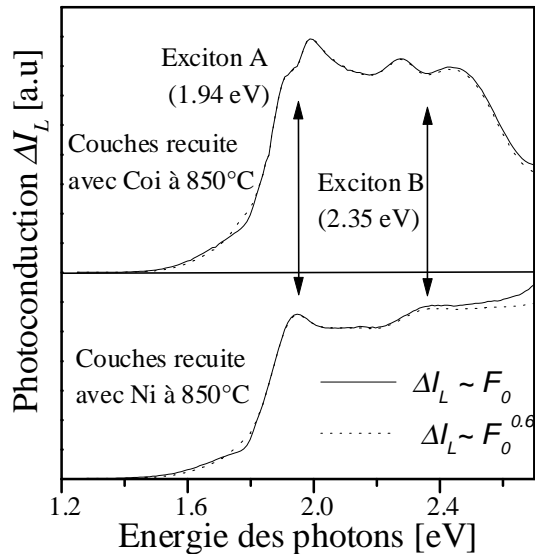
<sup>(28)</sup> Les effets purement thermiques (i.e. variation de  $\sigma$  avec la température) ne sont pas responsables des temps de réponses observés. Entre autres indications, certains échantillons, ayant une absorption optique, une conductivité et un énergie d'activation de la conductivité semblables, sont soit insensibles à la lumière, soit montrent des temps de réponse différents.



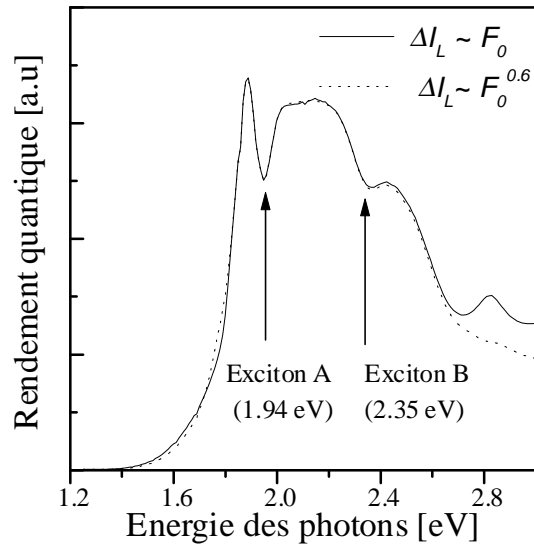
**Fig. 7.20** Conductivité à 90K d'une couche mince de WS<sub>2</sub>/Co (950°C). Au temps  $t_1$  la lumière est enclenchée et au temps  $t_2$  déclenchée. Plus de 20 min après le déclenchement de la lumière, la conductivité n'a toujours pas retrouvé son niveau initial.

Dans les mesures à température ambiante, le photocourant  $\Delta I_L$  est proportionnel à la tension appliquée entre les électrodes. Par contre, il n'est pas proportionnel à l'intensité lumineuse et varie approximativement comme  $\Delta I_L \sim F_0^{0.5-0.7}$  où  $F_0$  est le flux de photons arrivant sur la couche. Cette non-linéarité, ainsi que la forme des courbes de croissance et de décroissance de la photoconduction implique que, lors des mesures de photocourant en fonction de la longueur d'onde, le résultat obtenu dépend de l'intensité spectrale de la lampe et de la fréquence de hachage.

La figure 7.21 montre deux spectres de photoconduction, pour une couche de WS<sub>2</sub>/Ni (850°C) et une couche de WS<sub>2</sub>/Co (850°C), mesurés à une fréquence de hachage de 80 Hz. Les spectres en pointillés sont obtenus en normalisant le photocourant avec le flux lumineux  $F_0^{0.6}$  au lieu de  $F_0$ , afin d'éliminer l'influence de la variation d'intensité de la source lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Dans la gamme de 1.8 eV à 2.5 eV, le flux de photons étant quasiment constant, les formes caractéristiques des spectres sont indépendantes de la normalisation et sont liées aux propriétés du matériau. Les deux spectres montrent un photocourant important au niveau du premier pic excitonique. A basse énergie, les deux spectres montrent un accroissement significatif du photocourant vers 1.35 eV, ce qui correspond aux premières transition indirectes du WS<sub>2</sub> (cf. 2.1.2). Dans la figure 7.22, le rendement quantique interne de la couche recuite au Co est représenté, c'est-à-dire le spectre de la figure 7.21, divisé par l'absorbance de la couche. Le même spectre normalisé par  $F_0^{0.6}$  montre un comportement similaire, excepté pour la disparition du pic à 2.8 eV qui était dû à la faible intensité de la lampe dans cette région du spectre. Les autres caractéristiques du spectre sont donc une signature du matériau. Un élément marquant est la diminution du rendement quantique au niveau des pics excitoniques A et B. Ceci est lié, d'une part, au fait que les excitons doivent être dissociés avant de pouvoir participer à la conduction [26, 52] et, d'autre part, à une éventuelle recombinaison en surface plus importante au niveau du pic excitonique, à cause de la forte absorption dans les premiers nanomètres [27].



**Fig. 7.21** Réponse spectrale de photoconduction en fonction de l'énergie incidente des photons pour une couche de WS<sub>2</sub>/Ni (850°C) (bas) et une couche WS<sub>2</sub>/Co (850°C) (haut). Les spectres en pointillés représentent des courbes normalisées par une puissance nième du flux de photon ( $F_0^{0.6}$ )



**Fig. 7.22** Rendement quantique en tenant de compte de l'absorbance de la couche mince de WS<sub>2</sub>. En pointillé, la même courbe normalisée avec  $F_0^{0.6}$  au lieu de  $F_0$ .

Au chapitre 9 (§ 9.4) l'origine des longs temps de réponse et de la non-linéarité de la photoconduction en fonction de l'intensité lumineuse sera attribuée aux joints de grains.

## 7.9 Préparation de jonctions macroscopiques

Afin d'obtenir un contact arrière métallique et de pouvoir ainsi réaliser des dispositifs en géométrie transverse, plusieurs matériaux sont testés. De l'or, de l'oxyde de ruthénium métallique, de l'aluminium, de l'indium sont déposés sur le substrat avant que le promoteur ne soit déposé. Le promoteur est aussi déposé directement sur des feuilles de molybdène, de nickel ou sur un substrat d'acier. Dans aucun cas, la persistance d'un contact métallique arrière et d'une bonne cristallisation n'est observée. En effet, soit la présence du contact arrière empêche une bonne cristallisation (car le soufre réagit avec ce contact), soit le métal pré-déposé diffuse à travers le film (Au).

La difficulté à réaliser un contact arrière fait que les tests de diodes sont réalisés en géométrie plane. Tous les contacts testés (Au, Al, ITO, ZnO, Hg, pâte d'argent) montrent des caractéristiques courant-tension linéaires et sont non-injectants. Aux chapitres 8 et 9, les phases de NiS<sub>x</sub> et de CoS<sub>x</sub> seront identifiées comme étant, avec les bords de grains, les responsables de la difficulté à préparer des jonctions solides. En revanche, un comportement rectifiant de la couche mince de WS<sub>2</sub> est observé dans les mesures de photoélectrochimie.

### 7.9.1 Photoélectrochimie

Pour les expériences de photoélectrochimie, le couple redox standard  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  est utilisé. Le potentiel de ce couple tombe dans la bande interdite du  $\text{WS}_2$ . Les courbes courant-tension mettent en évidence un comportement de contact redresseur de la jonction couche mince de  $\text{WS}_2$ /électrolyte, caractéristique d'un semiconducteur de type p. Les mesures de capacitance et de photocourant en fonction de la tension indiquent un potentiel de bande plate de 0.45 eV pour le  $\text{WS}_2$  en contact avec l'électrolyte choisi. Une réduction du taux de recombinaison excitonique et une réduction du courant d'obscurité en polarisation inverse de la jonction  $\text{WS}_2$ -électrolyte sont observés après traitement des échantillons dans une solution d'EDTA (Ethylenediamine-tetraacetic acide).

La neutralisation des défauts de surface et des joints de grains est attribuée à une passivation spontanée par l'électrolyte, ainsi qu'à la passivation additionnelle résultant du traitement à l'EDTA. Ces mécanismes, qui ne sont pas à l'oeuvre dans les dispositifs solides, permettent de comprendre la photosensibilité des cellules photoélectrochimiques. Une description plus substantielle des propriétés électrochimiques des couches de  $\text{WS}_2$  préparées à l'Institut de physique appliquée de l'EFPL est donnée par Tonti *et al.* dans la référence [102].

### 7.10 Discussion

Des paragraphes 7.5 à 7.9 se dégagent plusieurs informations essentielles sur les couches de  $\text{WS}_2$  recuites avec des promoteurs de cristallisation:

- les constantes optiques sont semblables à celles des monocristaux;
- la concentration de porteurs  $p$  ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) et mobilité  $\mu$  ( $5-10 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) sont activées thermiquement avec des énergies de l'ordre de 60 à 100 meV;
- les couches sont photoconductrices, avec des réponses non-linéaires ( $\Delta I_L \propto F^{0.6}$ ) à l'intensité lumineuse et des longues composantes des temps de réponse lors de mesures transitoires (1 s à RT);
- la réalisation de jonctions sur les couches semble problématique.

Ce paragraphe 7.10 discute avant tout les points 2 et 3, alors que le dernier point est discuté dans les chapitres 8 et 9.

Les valeurs typiques de la conductivité, la mobilité et de la concentration de porteurs mesurées dans ce travail sont semblables à celles données dans une étude comparable de O. Lignier [98] dans laquelle la mobilité des porteurs apparaît également activée thermiquement. Bien que les concentrations de porteurs et leur énergie d'activation soient caractéristiques de celles mesurées dans les monocristaux de  $\text{WS}_2$  (§ 2.1.3), l'activation thermique de la mobilité n'est en revanche pas observée dans ces derniers. En effet, dans les monocristaux, la mobilité décroît avec la température aux alentours de 300 K, avec une valeur de  $\mu$  typiquement 20 fois plus grande que dans les

couches minces. Pour d'autres films de WS<sub>2</sub>, Jaeger *et al.* [89] ont montré que, dans le cas de couches recuites **sans** promoteur sous atmosphère de soufre à haute température, la mobilité montre un comportement typique d'un monocristal avec  $\mu \sim T^{-a}$  avec  $a = 1.46-3$  (tailles de grains  $\cong 1 \mu\text{m}$ ). Dans le cas de couches à grandes tailles latérales de grains (jusqu'à  $20 \mu\text{m}$ ) recuites avec un promoteur de cristallisation,  $\mu$  varie comme  $\sim T^{-0.46}$  avec  $\mu \cong 100 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à RT [103]. Des couches de WS<sub>2</sub> de tailles de grains typiques de  $3 \mu\text{m}$ , également préparées avec un promoteur de cristallisation par Tsirlina *et al.* [104], ont une mobilité à température ambiante de l'ordre de  $10 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  sans indication quant au comportement en température.

Deux points essentiels ressortent des résultats mentionnés: le premier point est que, dans le cas de grandes cristallites de WS<sub>2</sub>, la mobilité se rapproche de celle des monocristaux: l'influence des joints de grains sur le transport est diminuée et ce sont les propriétés des cristallites qui sont directement mesurées. Le second point est que, pour les plus petites tailles de grains ( $1-5 \mu\text{m}$ ), l'introduction de promoteurs de cristallisation se traduit par une diminution de la mobilité et par son activation thermique. Il est possible de comprendre ces résultats dans le cadre du modèle d'une conduction limitée par barrières de potentiel aux joints de grains (décrit au § 5.4): la présence de promoteurs de cristallisation lors du recuit se traduit par une densité élevée d'états d'interface aux joints de grains et donc par des barrières de potentiel entre les grains plus importantes.

De fait, il est possible de reprendre la discussion du § 5.4 sur les couches pulvérisées, avec toutefois quelques différences essentielles: pour les couches recuites avec un promoteur, la concentration de porteurs est  $10^3$  fois moins importante, la mobilité 20 à 100 fois supérieure. Les grains sont aussi environ 100 fois plus grands. Avec les notations du § 5.4 ( $n_t$  = densité d'états d'interface occupés,  $N$  = densité de dopants,  $L$  = taille de grains) et, en admettant la situation où  $n_t < NL$ , alors l'interprétation des mesures électriques est directe. La concentration de porteurs  $p$  mesurée par effet Hall (formule 4.8) est la concentration de porteurs à l'intérieur des cristallites (supposée égale à  $N$  ici par souci de simplification), et la mobilité doit être activée thermiquement [135] selon la formule

$$\mu = \mu_0 \times \exp(-\phi_b/kT) \quad (7.3)$$

où  $\phi_b$  est le pliage de bande aux joints de grains.

C'est exactement ce qui est observé expérimentalement pour les couches de WS<sub>2</sub> (§ 7.7, formule 7.2) et  $\phi_b$  vaut donc (tableau VII.2) entre 74 et 93 meV.

De la formule (5.1)  $\phi_b = q^2 n_t^2 / (8N\varepsilon)$ , il est possible d'estimer  $n_t$ :

$$n_t = (8N\varepsilon\phi_b/q^2)^{1/2}, \quad (7.4)$$

ce qui donne comme densité de pièges occupés  $n_t \cong 10^{16}/\text{m}^2$  (avec  $N = 10^{23}/\text{m}^3$ ,  $\phi_b = 85 \text{ meV}$ ,  $\varepsilon = 10 \varepsilon_0$ ), grandeur raisonnable pour des échantillons semiconducteurs polycristallins (Si, CdS, InP [135]).

L'extension spatiale de la zone de déplétion, perpendiculairement aux joints de grains ( $W$  sur la fig. 5.16), vaut alors  $W = n_t/N = 100 \text{ nm}$ . Pour des grains de  $1 \mu\text{m}$ , les bandes sont donc plates dans la plus grande partie du grain.

$\mu_0$ , dans la formule 7.3, peut être relié à la taille de grains par la relation [161, 135]

$$\mu_0 = qv_m L / 8kT \quad (7.5)$$

où  $v_m$  est la vitesse thermique des porteurs à RT. Une telle équation donne approximativement pour des grains de 1 micron  $\mu_0$  (calculé) =  $1 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ce qui est plus élevé que la valeur mesurée  $\mu_0$  de l'ordre de  $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Pour de nombreux échantillons polycristallins, la valeur mesurée  $\mu_0$  est plus faible que la valeur théorique prévue par (7.5). Une explication possible pour un tel comportement est une variation en fonction de la température de la barrière  $\phi_b$  [177, 135] qui peut s'écrire  $\phi_b = \phi_{b0}(1 + \beta T)$  où  $\beta$  est une constante [177]. Cette situation peut résulter d'un remplissage plus important des états d'interface à haute température (et d'un pliage de bande plus conséquent). Orton *et al.* [178] montrent que c'est la valeur  $\phi_{b0}$  qui est déterminée expérimentalement et que la valeur  $\mu_0$  est réduite d'un facteur  $\exp(-\phi_{b0}\beta T)$  par rapport à la valeur calculée selon 7.5.

Les grandeurs estimées dans ce § 7.10 ( $\phi_b$ ,  $n_i$ ,  $\mu_0$ ) sont dans la gamme de celles déterminées pour de nombreux composés polycristallins [135] semiconducteurs. Elles montrent qu'un processus de conduction électrique où la mobilité est limitée par les joints de grains est réaliste, avec un pliage de bande semblable à celui montré dans la figure 5.16. Une des conséquences de ce modèle est que si les mobilités mesurées sont plus petites que dans les monocristaux, c'est à cause des états d'interface et non à cause d'une mauvaise qualité des cristallites de  $\text{WS}_2$ .

La description quantitative des mécanismes de photoconduction dans les couches polycristallines est complexe et traitée de manière incomplète dans la littérature [179, 180]. En plus des difficultés inhérentes au traitement de la photoconductivité dans les monocristaux (niveaux pièges, centres de recombinaisons, variation du temps de vie avec l'illumination, recombinaison de surface [133]), les barrières de potentiel aux joints de grains diminue généralement sous illumination, par capture ou dépiégeage de porteurs. Il n'est alors pas évident de séparer les contributions à la photoconductivité de l'abaissement des barrières aux joints de grains et de l'augmentation du nombre de porteurs à l'intérieur des cristallites. Avec les grandeurs en jeu dans ce travail, un raisonnement simple montre cependant qu'une faible augmentation de la densité de porteurs dans le grain peut se traduire par une diminution de la hauteur de barrière importante pour la conductivité: en supposant que l'accroissement de la concentration de porteurs dans les grains  $\Delta N_{ill}$  est proportionnel à l'illumination (i.e  $\Delta N_{ill} = \gamma I_t$ ,  $\gamma$  constante) et que la barrière de potentiel aux joints de grains sous illumination  $\phi_{ill}$  est donnée par l'analogie de la formule 5.1, à savoir  $\phi_{ill} = q^2 n_i^2 / (8\epsilon (N + \Delta N_{ill}))$ , alors la barrière de potentiel est diminuée d'un facteur <sup>(29)</sup>

$$\Delta \phi_{ill} = \phi_b - \phi_{ill} = (q^2 n_i^2 / 8\epsilon) \times \Delta N_{ill} / N(N + \Delta N_{ill}). \quad (7.6)$$

Avec les valeurs de  $N$  ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) et  $\phi_b$  (80 meV) de ce chapitre, une augmentation de 1% du nombre de porteurs sous illumination entraîne une réduction de la barrière de potentiel de 0.8 meV. L'accroissement de la mobilité sous illumination est donnée par

$$\Delta \mu_{ill} = \mu_{obs} [\exp(\Delta \phi_{ill} / kT) - 1] \quad (7.7)$$

<sup>(29)</sup> Dans un traitement rigoureux du problème, il faudrait évidemment tenir compte des deux types de porteurs et du fait que  $n_i$  peut varier si les états d'interface ne sont pas tous occupés avant illumination

où  $\mu_{obs}$  est la mobilité d'obscurité. A température ambiante,  $\Delta\mu_{ill} = \mu_{obs} \times 3.12\%$ . Une augmentation du nombre de porteurs de 1% entraîne donc, dans ce modèle très simple, une élévation de la mobilité effective de 3%, suite à l'abaissement des barrières aux joints de grains. Une autre conséquence de ce modèle est la variation sublinéaire de la photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse  $I_l$ , puisqu'en première approximation:

$$\Delta\sigma_{ill} \approx q(N \Delta\mu_{ill} + \Delta N_{ill} \mu) \propto \exp(\Delta\phi_{ill}/kT) - 1 \propto \exp[aI_l / N(N + \gamma I_l)] - 1. \quad (7.8)$$

ou  $a$  est une constante qui regroupe les différents facteurs multiplicatifs. Dans le § 7.8, une variation sub-linéaire de la photoconductivité en fonction de l'illumination est effectivement observée.

Au vu de ces considérations, il est donc raisonnable de penser que les processus de photoconduction sont en partie liés à un abaissement des barrières de potentiel aux joints de grains. Le lecteur peut se faire une idée de la complexité d'un traitement rigoureux de la photoconductivité dans les semiconducteurs polycristallins, en considérant le modèle mathématique proposé par Doshchanov pour le silicium polycristallin [180].

Dans le chapitre 9, le § 9.3.4 mettra en évidence de manière plus directe le rôle des joints de grains dans les processus de photoconduction. En particulier les pièges profonds responsables des longs temps de réponses seront localisés aux joints de grains.

## 7.11 Conclusion

L'addition de promoteurs de cristallisation lors du recuit de couches minces de  $WS_{3-4}$  ou  $MoS_{3-4}$  permet d'obtenir des couches texturées à gros grains. Elles sont formées de cristallites plates, dont les dimensions latérales et en épaisseur sont respectivement jusqu'à 100× et 20× plus grandes que celles des couches pulvérisées.

Contrairement aux couches pulvérisées ou aux couches recuites sans promoteurs, les films étudiés dans le chapitre 7 sont photoconducteurs et leurs propriétés optiques sont identiques à celles des monocristaux. Les couches sont de type p, les concentrations de porteurs semblables à celles mesurées dans les monocristaux ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ), et la mobilité est limitée par les barrières de potentiel aux joints de grains. La photosensibilité des couches et les réponses obtenues dans des cellules photoélectrochimiques montrent que ces couches ont un potentiel photovoltaïque plus élevé que celui des couches pulvérisées.

L'objectif des chapitres 8 et 9 sera, d'une part, de caractériser plus précisément ce potentiel photovoltaïque et, d'autre part, de relier les propriétés mesurées sur des distances macroscopiques aux propriétés locales des couches. En particulier, il sera montré qu'en plaçant judicieusement des électrodes microscopiques il est possible de réaliser des cellules solaires de type métal-semiconducteur sur les couches minces de  $WS_2$  (chap. 9).



## CHAPITRE 8

### ETUDES DES PROPRIÉTÉS LOCALES PAR MICROSCOPIE

#### A CHAMP PROCHE

---

Ce chapitre illustre l'utilisation des microscopies à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM) pour la détermination des propriétés morphologiques, électroniques et photovoltaïques des couches minces de  $WS_2$ . L'étude porte sur les couches photoconductrices recuites avec un promoteur de cristallisation présentées au chapitre 7.

Les résultats du paragraphe 8.2 montrent que les cristallites de  $WS_2$  sont lisses à l'échelle moléculaire, avec occasionnellement la présence de marches moléculaires (0.6 nm). Entre les cristallites de  $WS_2$ , des marches de plusieurs nanomètres, ou bords de grains, sont parfois observées.

Les expériences STM de courant tunnel photo-induit (PITC) sont décrites dans le § 8.3. Sur les cristallites de  $WS_2$ , un courant PITC du même ordre de grandeur que celui mesuré sur les monocristaux est obtenu. Les mesures STM de spectroscopie  $I-V$ , avec ou sans illumination, sont caractéristiques d'une jonction MIS (métal-isolant-semiconducteur), avec effet tunnel. La forme des courbes  $I-V$  peut être modélisée en admettant que la densité d'états de surface du semiconducteur est faible. La faible densité d'états de surface des cristallites devrait favoriser l'obtention de cellules de Schottky avec des tensions en circuit ouvert élevées.

Les mesures AFM avec une pointe conductrice (diamant dopé) mettent en évidence (§ 8.4) le caractère métallique des grains de  $NiS_x$  ou de  $CoS_x$  et le caractère semiconducteur dégénéré des bords de grains. En revanche, sur les cristallites de  $WS_2$ , aucun courant ne passe entre la pointe et l'échantillon polarisé en inverse à -1.5V.

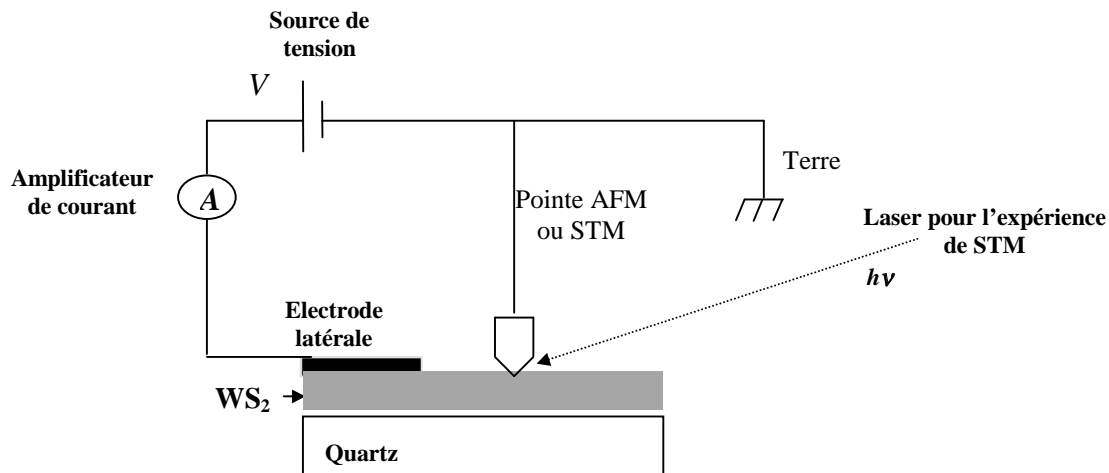
La discussion du § 8.5, fait le lien entre les résultats obtenus sur les jonctions macroscopiques et sur les jonctions pointe-échantillon, alors que le § 8.6 compare les avantages et les inconvénients des techniques STM et AFM utilisées dans ce chapitre.

### 8.1 Introduction

Le chapitre 7 montre qu'il est possible d'obtenir des couches orientées et photoconductrices de  $WS_2$ . L'utilisation des techniques de microscopies à champ proche s'impose naturellement pour essayer de relier les propriétés mesurées sur des échelles macroscopiques (conductivité, photosensibilité, jonctions) aux propriétés

locales des grains qui composent les couches. L'application potentielle des couches minces de  $WS_2$  étant le photovoltaïque, c'est la possibilité d'établir une jonction entre la pointe et la couche qui fait principalement l'objet d'investigations, soit par STM soit par AFM conducteur.

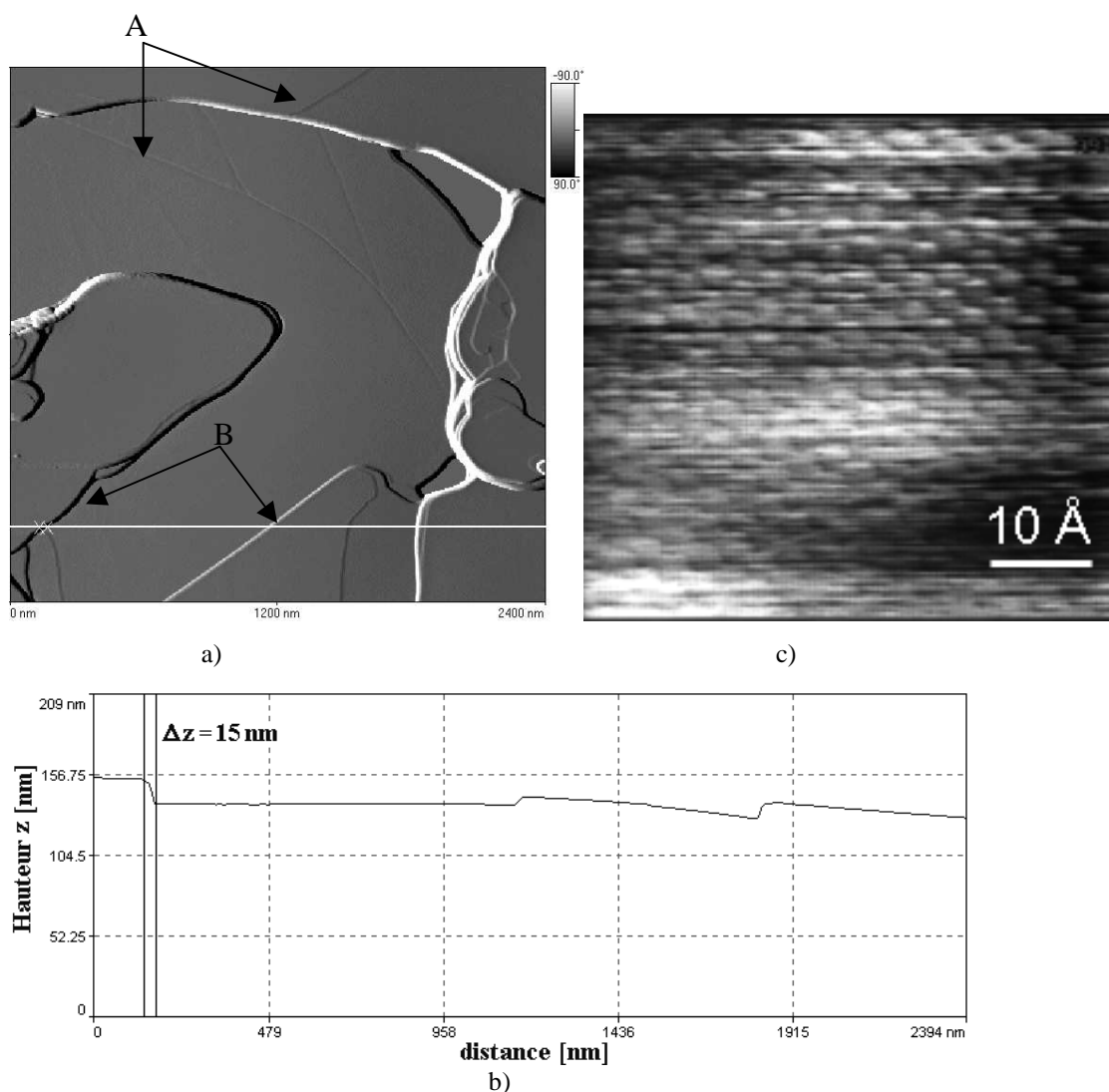
Pour toutes les mesures présentées dans ce chapitre, une électrode latérale en pâte d'argent forme le contact ohmique sur la couche mince. Les tensions appliquées se réfèrent à l'échantillon, la pointe étant reliée à la terre. Une tension positive appliquée à l'échantillon semiconducteur correspond à la polarisation en sens passant d'une jonction semiconducteur type p / métal. Le schéma de branchement électrique pour les différentes mesures STM et AFM est décrit dans la figure 8.1.



**Fig. 8.1** Schéma pour les mesures STM et AFM conducteur. La pointe est mise à la terre et les tensions sont appliquées sur l'échantillon. Pour les expériences PITC, un laser illumine l'échantillon depuis le côté.

## 8.2 Surface des couches de $WS_2$

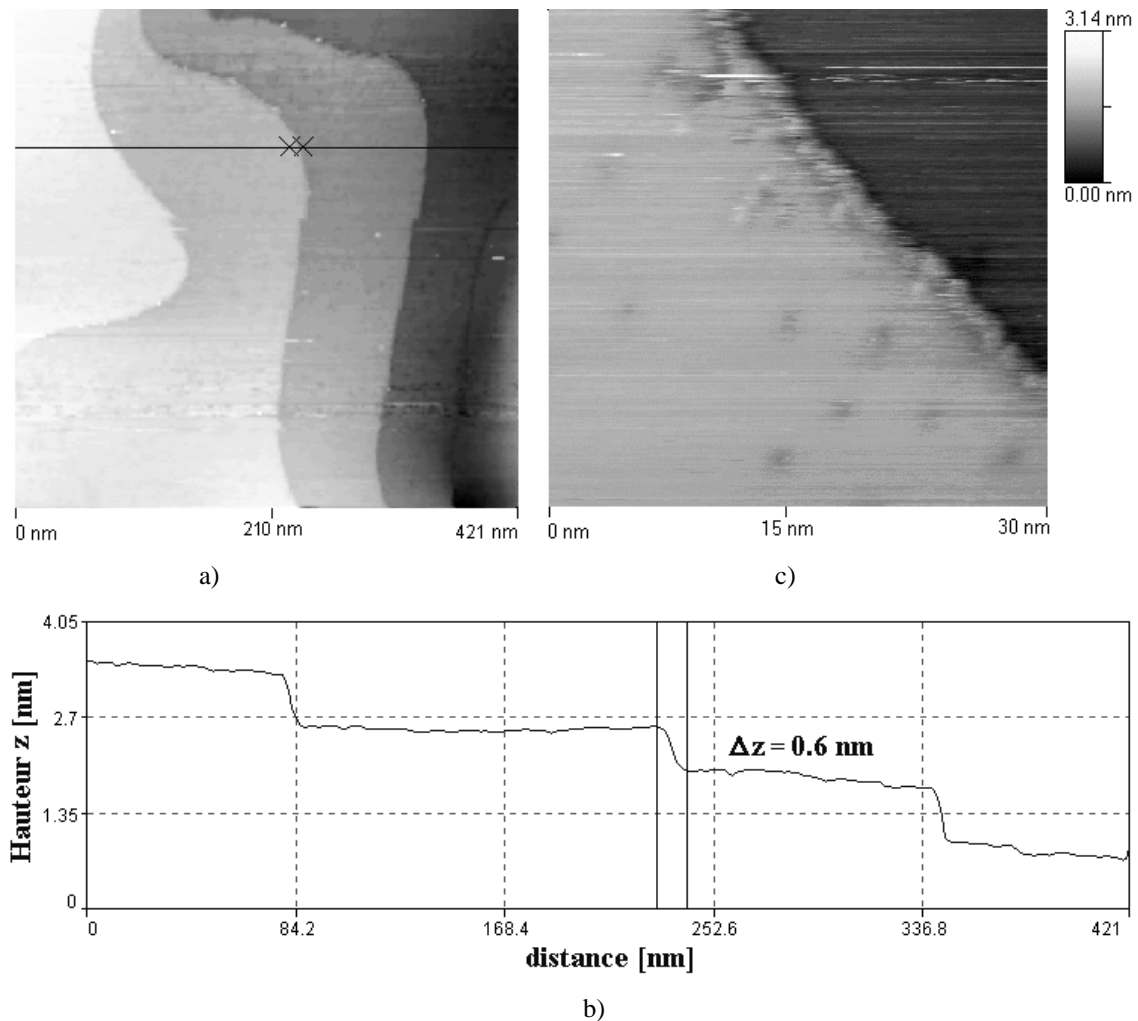
Dans l'optique de la réalisation de jonctions sur les couches minces de  $WS_2$ , une bonne compréhension de l'état de surface des couches est nécessaire. Dans le paragraphe 7.3, la morphologie des couches minces a déjà été brièvement discutée: outre quelques grains de  $NiS_x$  ou de  $CoS_x$ , les couches sont principalement constituées de gros cristallites plats de  $WS_2$ . La figure 8.2a montre une image AFM d'une couche mince  $WS_2$  (Co/950°C). Les cristallites de  $WS_2$  sont plates à l'échelle atomique, à l'exception de quelques marches moléculaires de 0.6 nm (flèches A). Entre les cristallites apparaissent des marches plus importantes de 10 à 20 nm (flèches B, fig. 8.2a, et profil sur la fig. 8.2b). Ces marches, qui correspondent à une trentaine de couches moléculaires, sont appelées **bords de grains** dans la suite du travail, les joints de grains étant par définition les zones de contact entre les grains. Sur les cristallites de  $WS_2$ , il est possible d'obtenir des images à résolution atomique. La figure 8.2c est une image STM qui montre la surface d'une couche mince  $WS_2$  (Ni/850°C). La symétrie



**Fig. 8.2** a) Image AFM (mode non-contact) d'une couche de WS<sub>2</sub> (Co/950°C).  
 b) Profil de hauteur le long de la ligne blanche de l'image a).  
 c) Image STM-UHV à résolution atomique montrant les atomes de soufre à la surface des cristallites de WS<sub>2</sub>. [Couche WS<sub>2</sub>(Ni/850°C)]. ( $V_{tun} = 1.5$  V,  $I_{tun} = 1$  nA).

hexagonale de la couche supérieure de soufre y est visible, les maxima topographiques (en clair) étant identifiés comme des atomes de soufre [113]. La distance entre les atomes de la surface est de 0.3 nm, caractéristique du WS<sub>2</sub> (§2.1.1).

La figure 8.3a montre une image STM d'une cristallite de WS<sub>2</sub> avec plusieurs marches. Le profil, dans le graphe 8.3b, met en évidence des hauteurs de marche de 0.6 nm qui sont celles d'un feuillet moléculaire de WS<sub>2</sub>. Sur les terrasses, des taches plus sombres sont observées en STM (figure 8.3c). Leur largeur est de  $\approx 2$  nm et la dépression topographique associée d'environ 0.2 nm. Des taches de ces dimensions sont attribuées à des impuretés dopantes [115-117]. Matthes *et al.* [116] ont montré expérimentalement que ces impuretés peuvent être localisées une ou plusieurs couches moléculaires sous la surface. Ils interprètent le mécanisme de contraste par un pliage de



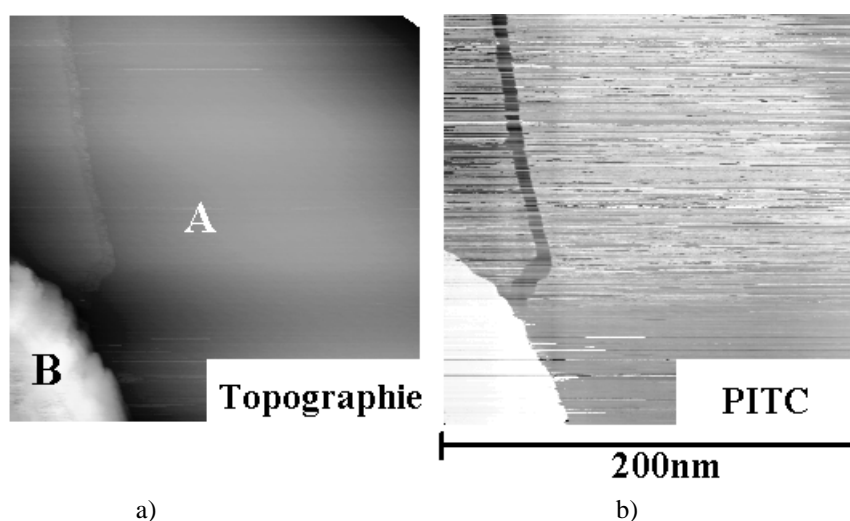
**Fig. 8.3** b) Image STM d'une couche mince de WS<sub>2</sub> (Co+Ni/900°C) ( $V_{tun} = 1.5$  V,  $I_{tun} = 1$  nA)  
 b) Profil de hauteur pour la droite sur l'image a), montrant les marches moléculaires  
 c) Image STM sur une terrasse mettant en évidence des taches associées à des impuretés dopantes, de dimension 1-3 nm ( $V_{tun} = 1.5$  V,  $I_{tun} = 1$  nA).

bande plus important, provoqué par une impureté dopante de type accepteur. Cela se traduit par un courant d'injection de minoritaires plus faible et par conséquent entraîne un rapprochement de la pointe vers la surface [116].

### 8.3 Courant tunnel photo-induit

Les mesures PITC se concentrent sur les propriétés des couches photoconductrices recuites avec du Ni à 850°C. Toutes les images et spectroscopies effectuées par STM indiquent que les cristallites de WS<sub>2</sub> sont de type p (pour un semiconducteur de type n, la polarité des courbes  $I$ - $V$  serait inversée), confirmant ainsi les mesures d'effet Hall.

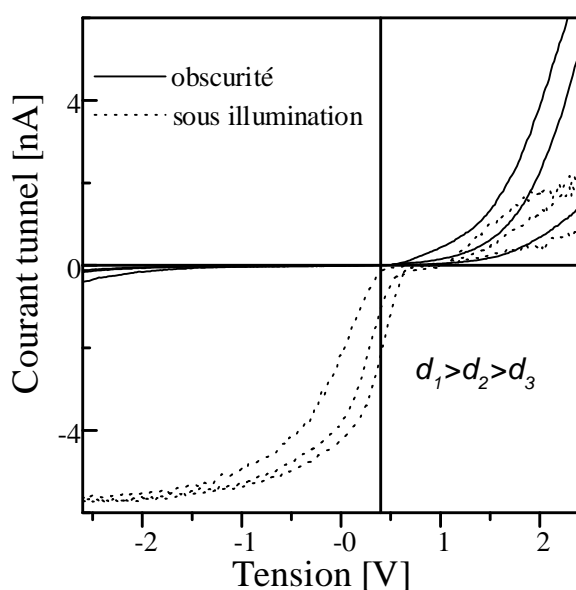
La figure 8.4 montre une image de topographie STM (a) et une image de courant tunnel photo-induit PITC (b), dont l'acquisition est effectuée au moyen du protocole



**Fig. 8.4** a) Topographie STM acquise selon la méthode décrite au § 4.3.2.2. ( $V_{tun} = 1.5$ ,  $I_{tun} = 1$  nA). L'échelle des contrastes pour la hauteur couvre une gamme de 10 nm.  
 b) Courant tunnel photo-induit mesuré à  $V_M = -1.3$  V. L'échelle des contrastes couvre une gamme de courant de 1.0 nA (blanc = 0 nA, noir = -1 nA)

décrit au § 4.3.2.2. Pour la mesure du courant PITC une tension  $V_M$  de -1.3 V est appliquée. Sur la partie plate (A, une cristallite de  $WS_2$ ), un courant PITC de l'ordre de un nanoampère est mesuré (noir). Une collection d'électrons plus importante est observée sur la marche moléculaire. Sur le grain au bas gauche de l'image (B, une phase de  $NiS_x$ ), aucun courant PITC n'est mesuré (en blanc).

Des courbes de spectroscopie courant-tension avec et sans illumination sont représentées dans la figure 8.5 pour différents espacements  $d$  pointe-échantillon. Elles sont obtenues sur une cristallite montrant un signal PITC important ( $\cong 5$  nA à -1.5V, cf. chap. 9 pour une estimation des grandeurs physiques en jeu). Dans l'obscurité, le contact échantillon-vide-pointe est



**Fig. 8.5** courbes de spectroscopie  $I$ - $V$  mesurées en STM avec et sans illumination pour trois espacements  $d_1 > d_2 > d_3$  entre la pointe et une cristallite de  $WS_2$ .

redresseur et, jusqu'à  $-3\text{V}$ , aucun courant n'est mesuré. Sous illumination, un courant de court-circuit est observé ( $\cong 0.2\text{-}2\text{ nA}$ , selon  $d$ ), ainsi qu'une tension en circuit-ouvert non nulle ( $0.2\text{-}0.5\text{ V}$ ). La forme des courbes avec et sans illumination, ainsi que leur modification en fonction de la distance pointe-échantillon  $d$  sont semblables à celles obtenues sur des monocristaux de  $\text{WS}_2$  [42].

Sommerhalter *et al.* [41, 42] ont développé un modèle analytique unidimensionnel métal-isolant-semiconducteur (MIS) dans lequel la forme des courbes  $I\text{-}V$  dans l'obscurité et sous illumination, ainsi que leur comportement en fonction de la distance pointe-échantillon peuvent être reproduits. Un point essentiel dans le cas des monocristaux  $\text{WS}_2$  est que l'influence du pliage de bande induit par la pointe dans l'échantillon doit être prise en considération, contrairement au cas des semiconducteurs avec une haute densité d'états de surface (Si non passivé, par exemple), où la conductivité différentielle normalisée  $(dI/dV)/(I/V)$  est directement liée à la distribution en énergie des états de surface (formule 4.27). Les résultats obtenus sur les couches minces  $\text{WS}_2$  étant semblables à ceux obtenus sur les monocristaux, il en découle que la densité d'états de surface est faible sur les faces (002) des cristallites.

Les figures 8.6 et 8.7 illustrent schématiquement les différentes situations possibles selon la polarisation avec et sans illumination, d'après l'interprétation de Sommerhalter *et al.* La pointe est à la terre, les tensions  $V_{tun}$  se réfèrent à l'échantillon de  $\text{WS}_2$  et les flèches  $J$  représentent les courants d'électrons avec leur sens de passage. Les potentiels  $V_i$  et  $V_d$  représentent respectivement la chute de tension dans le vide et la tension de diffusion ( $qV_d = \phi_b$ , le pliage de bande).

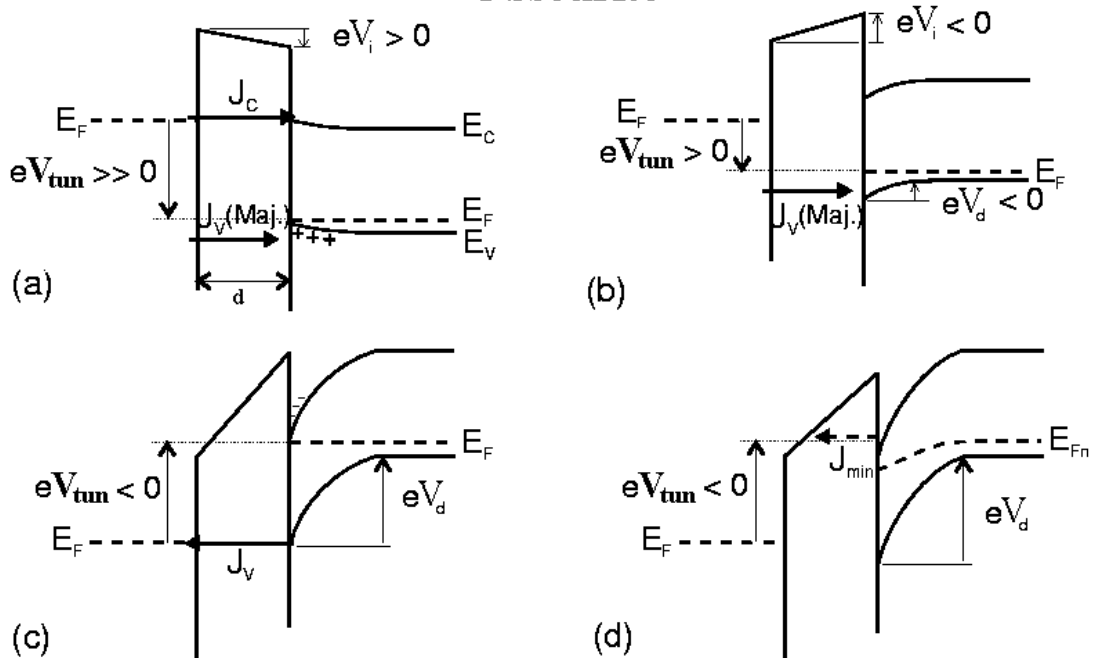
Dans l'obscurité, pour des polarisations  $V_{tun}$  positives importantes appliquées à l'échantillon ( $V_{tun} > 1\text{ V}$ , figure 8.6a), deux courants contribuent à l'effet tunnel: un courant  $J_c$  d'électrons qui passent de la pointe à la bande de conduction du semiconducteur (injection de minoritaires) et un courant d'électrons  $J_V$  qui passe de la pointe aux états inoccupés de la bande de valence (extraction de majoritaires accumulés ou, de manière équivalente, de trous vers le métal).

Pour des tension  $V_{tun}$  entre  $-0.5$  et  $0.5\text{ V}$  (fig. 8.6b), la variation du courant est liée à la diminution du pliage de bande à l'intérieur du semiconducteur et au seul courant  $J_V$ . La variation du pliage de bande à l'intérieur du semiconducteur correspond au régime de déplétion d'une diode MIS classique.

Le cas des fortes tensions négatives ( $V_{tun} < -1\text{ V}$ ) dépend de la présence ou non d'une charge d'inversion à la surface du semiconducteur. Les deux cas sont respectivement représentés dans les figures 8.6c et d. Dans le cas où un courant tunnel fini d'électrons  $J_{min}$  passe de l'échantillon à la pointe (fig. 8.6d), le quasi-niveau de Fermi des électrons n'est pas constant à travers la zone de déplétion. Il ne s'établit pas de charge d'inversion à la surface du conducteur et le pliage de bande peut-être supérieur à la bande interdite du semiconducteur. L'absence de la couche d'inversion explique donc que le contact reste redresseur jusqu'à des valeurs aussi grandes que  $3\text{eV}$ .

Sous illumination en polarisation inverse de l'échantillon (fig. 8.7a), les électrons s'accumulent à la surface du semiconducteur et peuvent passer la barrière par effet tunnel, alors qu'à polarisation positive (figure 8.7b), le pliage des bandes est réduit et c'est la diffusion arrière et la recombinaison dans le cristal qui diminuent le courant PITC. La forme des courbes  $I\text{-}V$  sous illumination peut être mise en équation, en tenant

### Obscurité



**Fig. 8.6** Diagrammes de bandes d'énergie et courants tunnel dans une diode MIS pour différentes polarisations  $V_{tun}$  de l'échantillon dans l'obscurité. La pointe est à la terre ( $V_{tun} = V_{WS2} - V_{pointe}$ ) et les flèches représentent les courants d'électrons. Un pli de bande  $eU_d \approx 0.5$  eV à  $V_{tun} = 0$  est supposé, à cause de la différence entre les travaux de sortie du semiconducteur et de la pointe. Pour simplifier la discussion dans les cas a) et b), le niveau de Fermi est supposé constant au travers du semiconducteur.

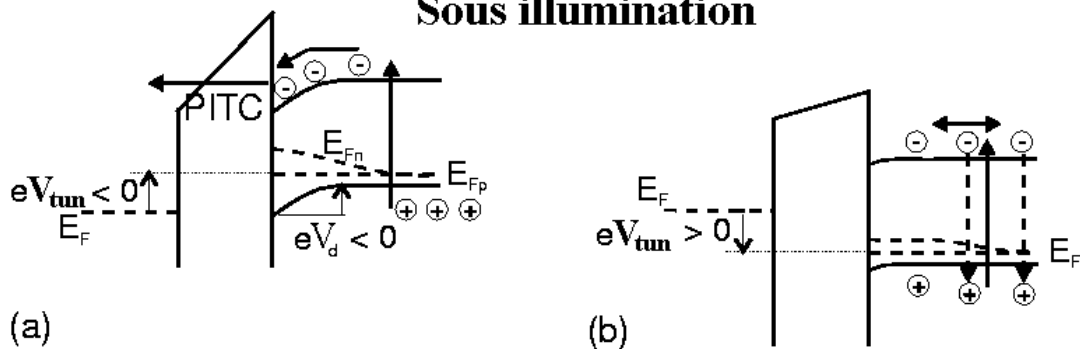
a)  $V_{tun} \gg 0$  : accumulation de porteurs majoritaires à la surface du semiconducteur.

b)  $V_{tun} \approx 0$  : déplétion.

c)  $V_{tun} < 0$  inversion. d) Comme c), mais en négligeant la charge d'inversion. A cause du courant tunnel fini  $J_{min}$  le quasi-niveau de Fermi pour les électrons n'est pas constant à travers le semiconducteur.

(figure tirée de la réf. [42])

### Sous illumination



**Fig. 8.7** Diagrammes de bandes d'énergie et courants tunnel pour une diode MIS sous illumination.

a) Sous polarisation négative  $V_{tun} < 0$ , la diffusion et la séparation des paires électron-trou dans la zone de charge d'espace conduit à l'apparition d'un courant PITC

b) Pour  $V_{tun} > 0$ , le pli de bande est réduit; la diffusion arrière et la recombinaison dans l'échantillon des paires électron-trou photo-excitées domine. (figure tirée de la réf. [42])

compte de la génération des porteurs, des pliages de bandes et des coefficients de transmission tunnel [42].

Une discussion critique de la technique de mesure PITC est donnée au § 8.6.

## 8.4 Caractérisations électriques AFM

L'extrême sensibilité du STM aux contaminations rend les mesures PITS délicates et laborieuses. Il est en effet nécessaire pour se déplacer sur l'échantillon d'avoir une tension tunnel de contrôle de l'ordre de 1 V (cf. fig. 8.5) pour qu'un courant mesurable passe entre la pointe et l'échantillon. Si une impureté se colle à la pointe, si le semiconducteur est localement de type n ou si des zones isolantes sont présentes, la pointe entre en contact avec la surface et peut être endommagée.

Dans le cas d'un AFM avec une pointe conductrice, la position de la pointe est contrôlée indépendamment du courant passant entre la pointe et l'échantillon. Il est donc possible d'imposer différentes tensions à la pointe sans risque de l'abîmer.

Les expériences de ce paragraphe sont effectuées dans l'air, ce qui permet une caractérisation rapide de la surface avec un appareillage simple. Les mesures sont effectuées dans l'obscurité. (le balayage sous illumination est aussi possible, cf 9.2.2).

### 8.4.1 Pointes conductrices en diamant dopé

Le choix d'une pointe AFM suffisamment conductrice et résistante à l'usure résultant de nombreux balayages en mode contact est non trivial [181, 182]. De nombreuses pointes ont été testées dans le cadre de ce travail (Si dopé, pointes Si ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  recouvertes de Ti, d'Or, pointes commerciales recouvertes de Pt/Ir). Le meilleur compromis entre bonne conductivité et résistance à l'usure est obtenu avec des pointes recouvertes d'une couche de diamant dopé au bore, fabriquées par Niedermann *et al.* [182, 183] au Centre Suisse de Microélectronique à Neuchâtel (CSEM)<sup>(30)</sup>. La couche conductrice de diamant est déposée par CVD (chemical vapor deposition) sur une pointe commerciale en Si. Son épaisseur est d'environ 100 nm et la résistivité carré de  $1\text{k}\Omega/\square$ .

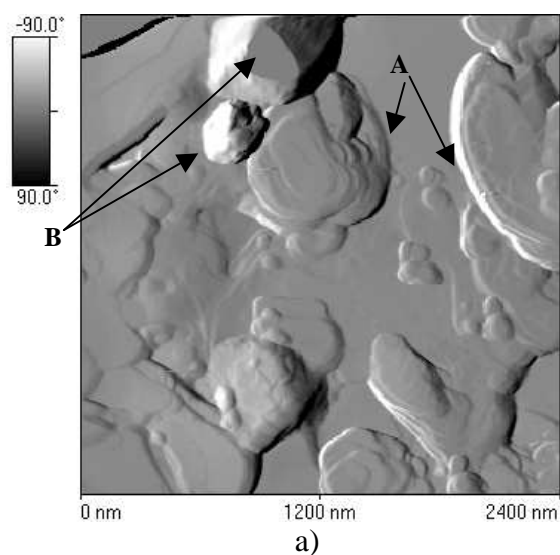
Pour une force appliquée de 100 nN, les pointes en diamant forment un contact ohmique avec les échantillons métalliques. Sur une surface d'or évaporé, la résistance typique pointe-or est de l'ordre de 50 k $\Omega$ .

### 8.4.2 Cartes de courants

La figure 8.8a montre la surface d'une couche mince  $\text{WS}_2$  (Ni/850°C) ainsi que quatre cartes du courant électrique passant entre la pointe et l'échantillon pour différentes tensions appliquées à l'échantillon (fig. 8.8b). A faible tension ( $\pm 100$  mV), un courant de l'ordre de 1 nanoampère passe entre la pointe et les bords des cristallites de  $\text{WS}_2$  (flèche A). Un courant plus important (1-10 nA) passe entre la pointe et les grains de  $\text{NiS}_x$  (flèche B). En revanche, aucun courant ne passe entre la pointe et les

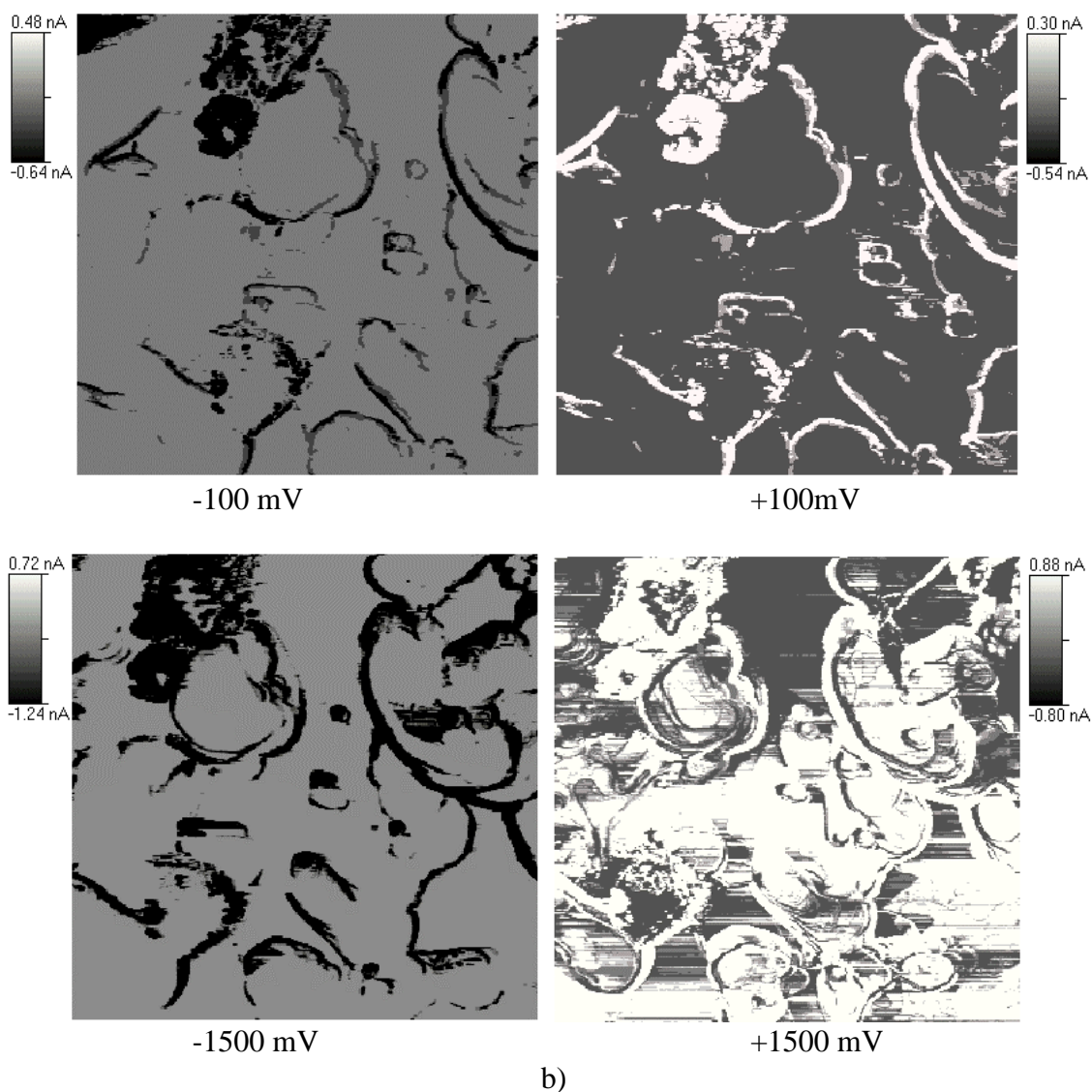
<sup>(30)</sup> Ces pointes ont été commercialisées depuis l'automne 1997 par Nanosensors



**Fig. 8.8**

a) Image AFM de la surface (mode contact).  
b) Carte du courant électrique passant entre la pointe et une couche mince de  $\text{WS}_2$ , pour quatre tensions différentes appliquées à l'échantillon,  $-100$ ,  $+100$ ,  $-1500$ ,  $+1500$  mV.

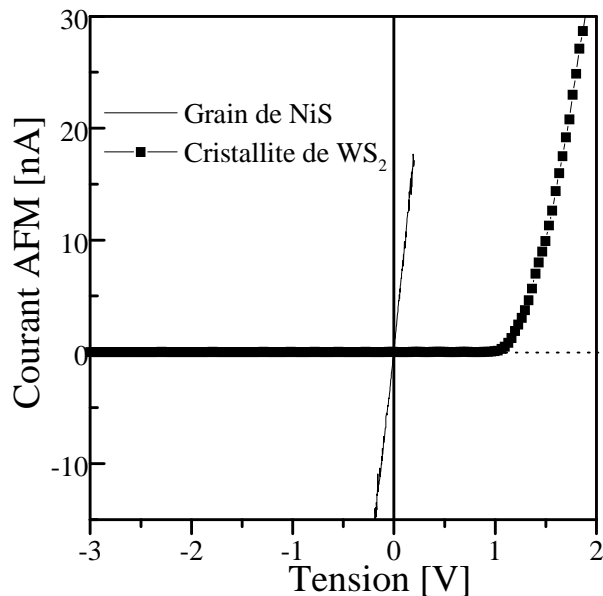
A cause de la dérive thermique, les 4 images sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres.



crystallites de  $\text{WS}_2$ . A polarisation  $V$  positive élevée (1.5 V), un courant passe entre la pointe et certaines cristallites de  $\text{WS}_2$  (zones blanches). A -1.5 V, aucun courant ne passe entre la pointe et les cristallites de  $\text{WS}_2$ .

La figure 8.9 montre des courbes courant-tension mesurées avec la pointe positionnée sur une cristallite de  $\text{WS}_2$  et sur un grain de  $\text{NiS}_x$ . Un comportement rectifiant est observé sur la cristallite de  $\text{WS}_2$  alors que la caractéristique obtenue sur le grain de  $\text{NiS}_x$  est linéaire (résistance  $\cong 5\text{-}10\text{ M}\Omega$ ). Les courbes  $I\text{-}V$  réalisées sur les différentes phases confirment donc les résultats observés sur les cartes de courant de la fig. 8.9. Cependant, les courbes de spectroscopie  $I\text{-}V$  sont difficilement reproductibles sur les grains de  $\text{WS}_2$  et il est impossible d'en faire une analyse quantitative. Ceci est lié à la nature du contact pointe-échantillon: lors d'un travail à l'air, il existe à l'interface pointe-échantillon une fine couche d'eau, dont l'action sur les caractéristiques courant-tension n'est pas contrôlable [181]. La force de 100 nN appliquée par la pointe AFM sur la surface n'est pas toujours suffisante pour qu'un courant puisse passer, ce qui explique que certaines cristallites de  $\text{WS}_2$  de la carte de courant à 1500 mV (fig. 8.8) apparaissent sombres, alors que la diode échantillon-pointe est polarisée en sens passant. En revanche, les phases métalliques, qui ne sont pas moléculairement lisses, sont plus facilement contactées par la pointe.

Il est à noter que les tensions inférieures ou égales à 1.5 V utilisées lors de l'acquisition des figures 8.8 et 8.9 n'entraînent pas de modifications de la couche. Au contraire, pour des tensions supérieures à 3 V, le balayage des couches minces sous atmosphère ambiante entraîne une modification de la morphologie des couches de  $\text{WS}_2$ , comme l'ont déjà observée plusieurs auteurs [152, 153]. L'application d'impulsions de tension (5V pendant 1/10 seconde typiquement) permet aussi de créer des structures sur les cristallites des couches minces de  $\text{WS}_2$ , comme sur les monocristaux [118, 119].



**Fig. 8.9** Courbes courant-tension sur un grain de  $\text{NiS}_x$  (trait noir) et sur une cristallite de  $\text{WS}_2$  (symboles carrés). Le contact avec la couche mince est réalisé avec une pointe AFM conductrice.

## 8.5 Discussion

Les caractérisations topographiques de la surface des couches de  $\text{WS}_2$  par STM et AFM montrent que les cristallites de  $\text{WS}_2$  sont moléculairement lisses, à l'exception de quelques marches monomoléculaires. La qualité de la surface des couches recuites avec un promoteur de cristallisation est de loin supérieure à celle des couches pulvérisées de  $\text{WS}_2$  qui présentent de nombreux défauts structuraux (§ 5.2). C'est le processus de croissance lors du recuit (7.4), complètement différent de celui à l'oeuvre dans la pulvérisation, qui permet d'obtenir des cristallites avec des surfaces aussi lisses.

Les caractérisations électroniques STM, avec et sans illumination, mettent en évidence des propriétés électroniques des cristallites de  $\text{WS}_2$  semblables à celles des cristaux: faible densité d'états de surface, piége de bande induit par la pointe STM, et collection de porteurs photo-excités par la jonction MIS pointe-vide-échantillon. Ces résultats sont non seulement en accord avec les caractérisations structurales, optiques et électriques du chapitre 7, indiquant une haute qualité cristalline du  $\text{WS}_2$  dans les couches minces, mais, en plus, montrent que les faces (002) des cristallites de  $\text{WS}_2$  se prêtent à la préparation de jonctions. Dans le modèle de Schottky de la formation des barrières à l'interface métal-semiconducteur (§ 2.1.3d), la faible densité d'états de surface des cristallites implique qu'il est possible, en choisissant une électrode avec un faible travail de sortie, d'obtenir une barrière de potentiel maximale de l'ordre de grandeur de la bande interdite du semiconducteur. Pour une cellule solaire de Schottky, une barrière maximale implique également une tension de circuit ouvert optimale (formule 2.1, 1.2 et 1.4). Selon les mesures PITC, il devrait donc être possible de réaliser des dispositifs solides avec des barrières appréciables sur les cristallites de  $\text{WS}_2$ .

L'introduction de Ni ou de Co pendant le recuit ne se fait apparemment pas au détriment de la qualité semiconductrice des cristallites de  $\text{WS}_2$ . Ceci est en accord avec des mesures STM, grâce auxquelles Matthes *et al.* [116] ont pu montrer que le Ni était inactif électriquement dans des monocristaux de  $\text{WSe}_2$ . Ce n'est pas le cas de tous les métaux, puisque par exemple le vanadium dans le  $\text{WSe}_2$  provoque une diminution catastrophique de la longueur de diffusion  $L_D$ , probablement à cause de la diminution du temps de vie des porteurs [184].

Les mesures AFM électriques rendent possible la détection des zones semiconductrices dégénérées ou métalliques dans la couche mince. Les grains de  $\text{NiS}_x$  (et  $\text{CoS}_x$ ) contactent la couche de  $\text{WS}_2$  de manière ohmique, et les bords des cristallites de  $\text{WS}_2$  ont un comportement typique d'un semiconducteur dégénéré. L'origine des phases métalliques  $\text{NiS}_x$  ou  $\text{CoS}_x$  dans la couche est liée au processus de cristallisation décrit au chapitre 7. Le fait qu'un courant important passe aussi entre la pointe et les bords de grains trouve deux explications: d'une part, les nombreux défauts électroniques associés naturellement aux surfaces non (002) (cf. § 2.1.3) et, d'autre part, le processus de croissance qui est susceptible de laisser des atomes métalliques de Ni ou de Co actifs électriquement aux bords des grains. L'atmosphère dynamique du recuit peut aussi rendre les bords de grains sous-stoechiométriques.

Il est possible, à partir de ces données, de comprendre pourquoi la réalisation d'une jonction solide macroscopique est difficile sur les couches de  $\text{WS}_2$  recuites avec un

promoteur de cristallisation. En effet, tout émetteur  $n^+$  déposé sur la couche contacte de manière ohmique les grains de  $NiS_x$  ou  $CoS_x$  et les bords de grains qui, à leur tour, forment un contact ohmique avec les cristallites de  $WS_2$ . Toutes les phases qui apparaissent en noir ou en blanc sur les cartes de courant AFM à  $\pm 100$  mV sont donc autant de petites résistances parallèles qui font que les caractéristiques courant-tension obtenues avec différents émetteurs (§ 7.9) sont ohmiques.

## 8.6 STM et AFM électrique: avantages et inconvénients

Dans les paragraphes 8.3 et 8.4 deux moyens de caractérisation ont été utilisés, l'un basé sur une modification du STM (mesures PITC) et l'autre sur un AFM opérant en mode contact avec une pointe conductrice. Il peut être profitable pour le lecteur de trouver un bref compte rendu des avantages et des inconvénients de ces méthodes.

Expérimentalement, les mesures PITC sont délicates à réaliser pour plusieurs raisons: premièrement l'électronique d'acquisition d'un STM conventionnel doit être passablement modifiée avant de pouvoir réaliser de telles mesures (cf 4.3.2.2 ou [147]). Deuxièmement, en STM la pointe est très sensible à la présence de contaminations sur l'échantillon (oxyde à la surface, particules non solidaires de la couche) qui peuvent empêcher le passage du courant tunnel et entraîner l'endommagement de la pointe. Enfin, l'échantillon étudié ne doit comporter ni phases isolantes, ni de cristallites dont le dopage passerait de p à n, sous risque d'enfoncer la pointe dans la surface.

L'interprétation des résultats de STM (spectroscopie  $I-V$ , courant PICT) demande également des traitements plus complexes que dans le cas des dispositifs solides (cf. § 4.3.2 et § 8.3). Comme le montre par exemple le modèle du § 8.3, il faut tenir compte du pliage de bande induit par la pointe. Ce qui revient à dire que la sonde de mesure (i.e. la pointe) modifie les propriétés de l'échantillon mesuré.

Comme toutes les techniques de microscopie à champ proche où l'interaction entre la sonde et l'échantillon joue un rôle pour mesurer (STM) ou pour provoquer le signal (SNOM), le danger de mauvaise interprétation du signal existe, puisqu'une augmentation du signal (courant  $I_{tun}$ ) peut aussi bien être liée à des modifications locales de la morphologie (près d'une marche), qu'à une modification des propriétés électroniques du matériau.

Les avantages principaux des mesures STM sont la haute résolution spatiale et l'obtention d'informations uniques sur l'état électronique de la surface. Ces mesures sont particulièrement bien adaptées à des études fondamentales sur les monocristaux: identifications de dopants, rôle des marches moléculaires dans la collection du courant PITC [41-42, 116, 147-148].

Les avantages expérimentaux de l'AFM électrique sont, d'une part, la simplicité de l'électronique et, d'autre part, le contrôle de la hauteur de la pointe indépendant du courant passant entre la pointe et l'échantillon. Par conséquent, il n'y a pas de risques d'endommager la pointe et n'importe quel échantillon inhomogène peut être étudié. Même en cas de contamination de la pointe, l'acquisition de la morphologie de la

couche est toujours possible, ce qui permet de choisir les zones intéressantes à analyser. En revanche, la stabilité du courant passant entre la pointe et l'échantillon est soumise aux mêmes contraintes que dans le cas du STM. Les mesures du § 8.4 sont effectuées en atmosphère ambiante, et la présence d'une pellicule d'eau à la surface de la couche, nécessite l'application de forces importantes pour qu'un courant puisse passer.

Comme en STM, les signaux électriques mesurés sont une convolution des propriétés géométriques et électroniques du système pointe-échantillon, ce qui rend leur interprétation quantitative laborieuse. La situation est de surcroît compliquée par le travail à atmosphère ambiante. En travaillant sous vide et en illuminant l'échantillon, il serait en principe possible de mesurer un courant photo-induit analogue au courant PITC en STM, simplement en appliquant une tension négative à l'échantillon de type p (cf. le commentaire à la fin du § 9.3.2).

La force des mesures AFM est avant tout la simplicité d'utilisation et la possibilité de caractériser rapidement des zones dégénérées ou métalliques dans des échantillons polycristallins ou multi-phasés. Pour des cellules solaires en couche mince déposées sur un substrat métallique, l'AFM électrique pourrait être un moyen simple et rapide d'identification des zones de court-circuit.

Les considérations de ce § 8.6 sont résumées dans l'annexe A dans laquelle figure aussi les avantages et les inconvénients de la technique de mesure quantitative développée et discutée au chapitre 9.

## 8.7 Conclusion

Les caractérisations topographiques AFM et STM montrent que les surfaces des cristallites de  $WS_2$  sont des plans basaux structurellement parfaits, à l'exception de la présence de quelques marches moléculaires. Les caractérisations électroniques par STM indiquent une faible densité d'états électroniques à la surface des cristallites et, sous illumination, le courant tunnel photo-induit mesuré est comparable à celui obtenu sur des monocristaux de  $WS_2$ . Les mesures électriques avec la pointe conductrice d'un AFM confirment la possibilité de préparer des jonctions sur les cristallites de  $WS_2$  et montrent que les bords de ces cristallites sont des semiconducteurs fortement dopés ou dégénérés. Les phases de  $NiS_x$  et de  $CoS_x$  présentes dans la couche sont métalliques et contactent les cristallites de  $WS_2$  de manière ohmique.

Ce chapitre décrit des résultats importants qui ne peuvent être obtenus que par des techniques de microscopie à sonde locale. Ces techniques prouvent par là leur utilité pour la caractérisation des couches polycristallines semiconductrices.

Cependant, les défauts inhérents aux mesures de ce chapitre 8 et rappelés dans le § 8.6 ont motivé le développement d'une technique quantitative de caractérisation où la pointe de mesure n'influence pas le semiconducteur. Cette technique, qui fait l'objet du chapitre 9, est toujours basée sur un AFM conducteur qui sera utilisé pour contacter des électrodes métalliques microscopiques déposées directement sur les cristallites de  $WS_2$ .



# CONTACTS SUB-MICROMÉTRIQUES POUR LA CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE WS<sub>2</sub>

---

Une nouvelle méthode pour la caractérisation des propriétés électroniques locales de couches minces polycristallines semiconductrices est présentée. Un réseau d'électrodes triangulaires en or, chaque électrode ayant une surface typique de  $0.2 \mu\text{m}^2$ , est évaporé sur une couche mince de WS<sub>2</sub> de type p. A l'aide d'un microscope à force atomique conducteur, les caractéristiques courant-tension ( $I$ - $V$ ) des contacts établis entre les électrodes d'or et la couche mince de WS<sub>2</sub> sont mesurées dans le noir et sous illumination. Une variation linéaire du courant en fonction de la tension est obtenue sur les triangles d'or qui touchent les bords de grains, ce qui indique le haut niveau de dopage ou une dégénérescence des bords de grains. Les électrodes déposées sur les cristallites plates de WS<sub>2</sub> forment des diodes de Schottky avec la cristallite. Des hauteurs de barrière de 0.56 à 0.74 eV et des facteurs d'idéalité des diodes de 1.15 à 2 sont déterminés. Sous illumination, des tensions de circuit ouvert jusqu'à 500 mV peuvent être mesurées sur certains contacts. Le courant collecté par les micro-cellules solaires provient d'électrons excités sur une surface de l'ordre de  $20 \mu\text{m}^2$ , soit la surface typique des cristallites. Un temps de réponse court du photocourant ( $< 0.1$  ms) est observé lorsque les diodes sont polarisées négativement. Lorsque les diodes sont polarisées positivement ou lorsque les électrodes sont en contact avec des bords de grains des longs temps de réponses sont observés ( $> 100$  ms), associés aux piègeages des porteurs aux joints de grains.

## 9.1 Introduction

Ce chapitre décrit une méthode simple qui peut s'appliquer potentiellement à n'importe quelle surface et qui fournit des informations quantitatives sur les propriétés des cristallites et des bords de grains dans les couches minces de WS<sub>2</sub>.

Un réseau d'électrodes métalliques est déposé sur une couche mince. Lorsque la taille des électrodes est plus petite que la taille latérale typique des cristallites, certaines électrodes sont alors déposées sur des cristallites, sans toucher de joints de grains, alors que d'autres sont en contacts avec des marches ou des bords de grains. En utilisant un microscope à force atomique avec une pointe conductrice, les propriétés de chaque contact établi entre les électrodes métalliques et la couche mince peuvent être déterminées.

Comparée à la spectroscopie  $I$ - $V$  par STM ou par AFM électrique effectuée directement sur la surface du semiconducteur (chapitre 8), la méthode proposée ici présente plusieurs avantages <sup>(31)</sup>. Dans le cas du STM, la pointe peut être sévèrement endommagée lorsque des phases isolantes ou des grains avec des dopages variables (changement de p à n) sont présents. Dans le cas du STM ou de l'AFM, il n'est pas facile d'obtenir un signal stable entre la pointe métallique et le semiconducteur à cause des contaminations de la pointe et du bruit électrique engendré par les faibles courants en jeu, à l'exception du cas où l'atmosphère de travail est contrôlée (UHV, gaz inerte). Finalement, le manque usuel d'informations sur la géométrie et l'interaction pointe-échantillon rend l'interprétation quantitative des résultats délicate.

Dans la technique proposée ici, le mode AFM contact est contrôlé indépendamment du courant passant entre la pointe et l'échantillon, prévenant ainsi les risques de dommages pour la pointe. Le contact entre la pointe AFM et les électrodes micrométriques est ohmique et contribue à la mesure en tant que simple résistance série. L'interface métal/semiconducteur étudiée a une géométrie précise, qui permet par conséquent des mesures quantitatives.

Si la taille des cristallites de la couche polycristalline est dans la gamme du  $\mu\text{m}$ , les contacts à déposer sur la couche doivent avoir une taille typique de 0.1 à 1  $\mu\text{m}$ . Un procédé simple pour produire des réseaux de contacts sur n'importe quelle surface a été développé récemment par Burmeister *et al.* [185]. Le procédé consiste en une évaporation de métal à travers un masque lithographique réutilisable, formé par un réseau hexagonal de monocouches de sphères en latex. La préparation de la monocouche colloïdale directement sur la couche mince, qui est la technique usuelle pour la préparation de structures sur du verre ou sur du Si, est indésirable puisqu'il est préférable d'éviter de mettre la surface de la couche en contact avec des solvants ou des impuretés. De plus, la nature hydrophobique du  $\text{WS}_2$  et la topographie des couches rend difficile l'arrangement des sphères en latex directement sur la couche.

La taille des contacts à déposer est à la limite de ce qui est réalisable avec les procédés lithographiques courants (illumination de résines dans l'ultra-violet). Il serait possible de procéder à de la lithographie par faisceau électronique. Outre sa complexité (par rapport à la technique des sphères en latex), un tel procédé impliquerait de mettre la surface propre des couches de  $\text{WS}_2$  en contact avec différentes sources de contamination (résines, acétone).

## 9.2 Détails expérimentaux

Les couches minces de  $\text{WS}_2$  étudiées dans ce chapitre sont recuites avec du cobalt à 950°C pendant une heure sous flux d'argon. Les couches sont déposées sur un substrat de quartz. Leurs propriétés électriques, optiques et morphologiques ont déjà été discutées dans les chapitres 7 et 8. Les couches sont de type p ( $p \approx 10^{23}/\text{m}^3$ ), elles sont orientées avec de grandes cristallites lisses de taille latérale typique de 1 à 5  $\mu\text{m}$ .

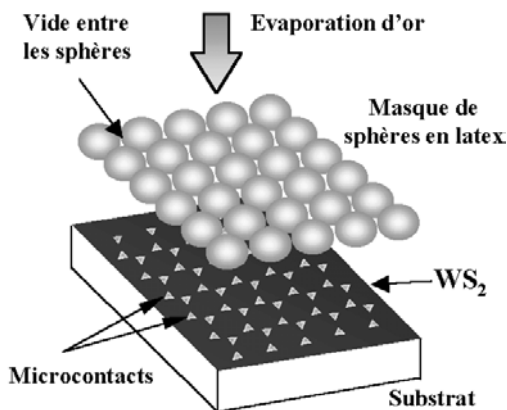
---

<sup>(31)</sup> Les avantages et les inconvénients des différentes techniques de microscopie à champ proche discutées dans ce travail sont résumés dans l'annexe A.

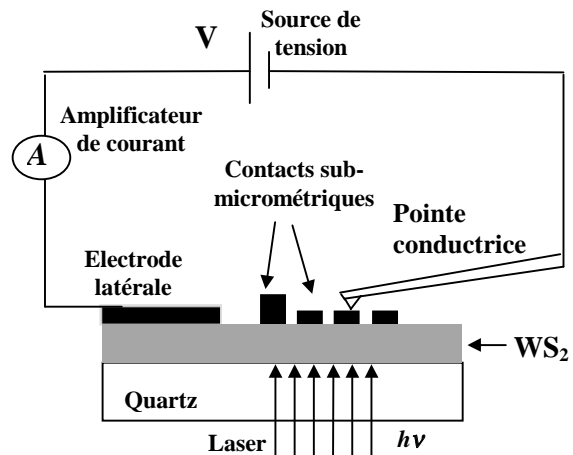


### 9.2.1 Préparation des masques d'évaporations

La fabrication des masques d'évaporation a été effectuée par Burmeister *et al.* Le procédé de fabrication est décrit en détail dans la référence [185]. Des sphères en latex de 0.8 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre en suspension colloïdale sont utilisées (Bang. Laboratories, Inc.). Une goutte de 10-20  $\mu\text{l}$  du colloïde est déposée sur un substrat de verre légèrement incliné. L'évaporation du solvant a lieu dans une chambre dont la température et l'humidité sont contrôlées. Une fois le processus d'évaporation terminé, des monocouches de sphères en latex en empilement hexagonal compact pouvant atteindre plusieurs dizaines de  $\text{nm}^2$  sont obtenues. Une couche d'or de  $\approx 50 \text{ nm}$  est évaporée sur la plaque de verre afin de consolider le réseau. La partie délicate est le décollage des monocouches du substrat de verre. Celui-ci s'effectue en plongeant avec un angle de  $45^\circ$  la plaque de verre à vitesse contrôlée ( $\approx 2 \text{ mm/minute}$ ) dans de l'eau purifiée, ce qui a pour effet de décoller graduellement les monocouches. Les monocouches en suspension dans l'eau sont ensuite collectées sur une grille TEM en nickel. Le masque ainsi réalisé est posé sur la couche mince avant l'évaporation des 50 nm d'or dans une chambre avec une pression de base de  $10^{-4} \text{ Pa}$  (cf illustration à la figure 9.1). Après l'évaporation, la grille en Ni est enlevée de l'échantillon avec un aimant, laissant la surface avec le réseau approprié d'électrodes sub-micrométriques.



**Fig. 9.1** Illustration de l'évaporation d'or à travers le masque de sphères en latex pour la réalisation des électrodes submicrométriques.



**Fig. 9.2** Montage expérimental pour les mesures locales sur les couches minces de  $\text{WS}_2$ . Les tensions sont données par rapport à l'échantillon.

### 9.2.2 Dispositif AFM

Les caractéristiques de l'AFM et de l'appareillage électrique sont décrites dans le paragraphe 4.3.3.1. Pour les mesures électriques, les pointes conductrices en diamant dopés sont utilisées (cf. § 8.4.1), avec une force appliquée sur l'échantillon de 50-100 nN. Dans ces conditions la résistance ohmique entre la pointe et les électrodes d'or est de  $\approx 50 \text{ k}\Omega$ .

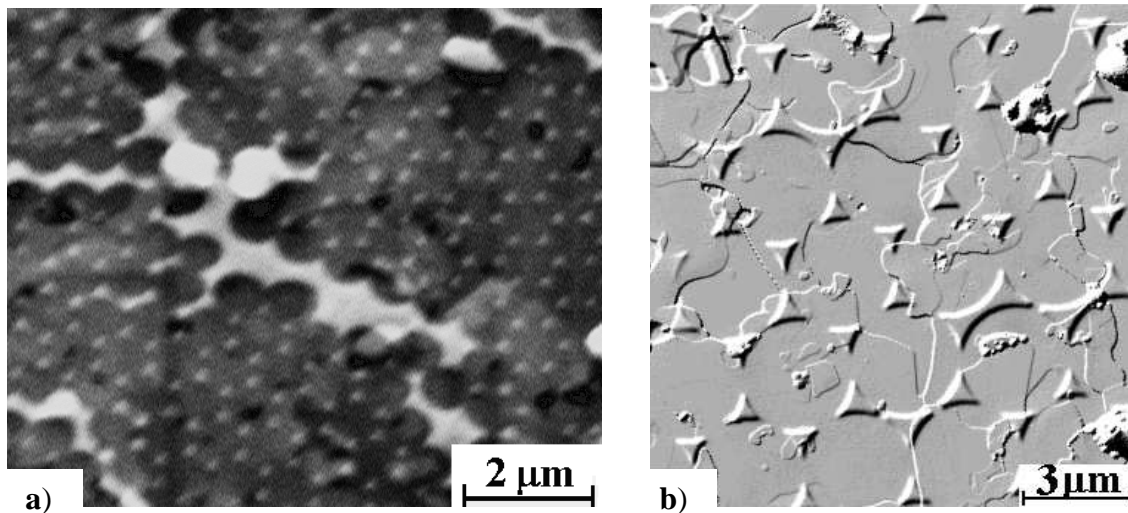
La géométrie de l'expérience est décrite dans la figure 9.2. La seconde électrode latérale est préparée avec de la pâte d'argent sur le côté du film. Cette électrode forme

un contact ohmique avec le film et n'influence pas les mesures. Les tensions données se réfèrent à l'échantillon, la pointe étant mise à la terre. Pour les mesures sous illumination, un laser vert à 2.33 eV (532 nm) juste en dessus de la bande interdite directe du  $\text{WS}_2$  à 2.0 eV, illumine l'échantillon par l'arrière à travers le substrat de quartz. L'intensité lumineuse sur l'échantillon est d'environ  $500 \text{ W/m}^2$ . Comme la hauteur AFM est contrôlée avec une diode laser rouge à une longueur d'onde différente (632 nm) de celle de la source d'excitation verte, la rétroaction (feed-back) de balayage n'est pas influencée lors des mesures sous illumination.

## 9.3 Résultats et discussion

### 9.3.1 Déposition des microcontacts

La figure 9.3a montre une image SEM d'une couche de  $\text{WS}_2$  recouverte de contacts nanométriques obtenus à travers un masque de sphères de  $0.8 \mu\text{m}$  de diamètre. La taille latérale des contacts est de l'ordre de 100 à 150 nm, ce qui illustre les possibilités de miniaturisation offertes par de tels masques. Des sphères de  $3 \mu\text{m}$  sont adaptées à la morphologie des couches de  $\text{WS}_2$ <sup>(32)</sup>. La topographie AFM d'une couche recouverte de contacts est représentée à la figure 9.3b. L'emplacement des sphères en latex pendant l'évaporation y est visible. Les contacts sont triangulaires et leur taille latérale est approximativement de  $0.7 \mu\text{m}$ , donnant une surface de  $0.2 \mu\text{m}^2$  pour une seule électrode. À cause des imperfections du masque (non uniformité dans la taille des sphères en latex par exemple) des contacts plus grands formés par des triangles interconnectés sont aussi observés.



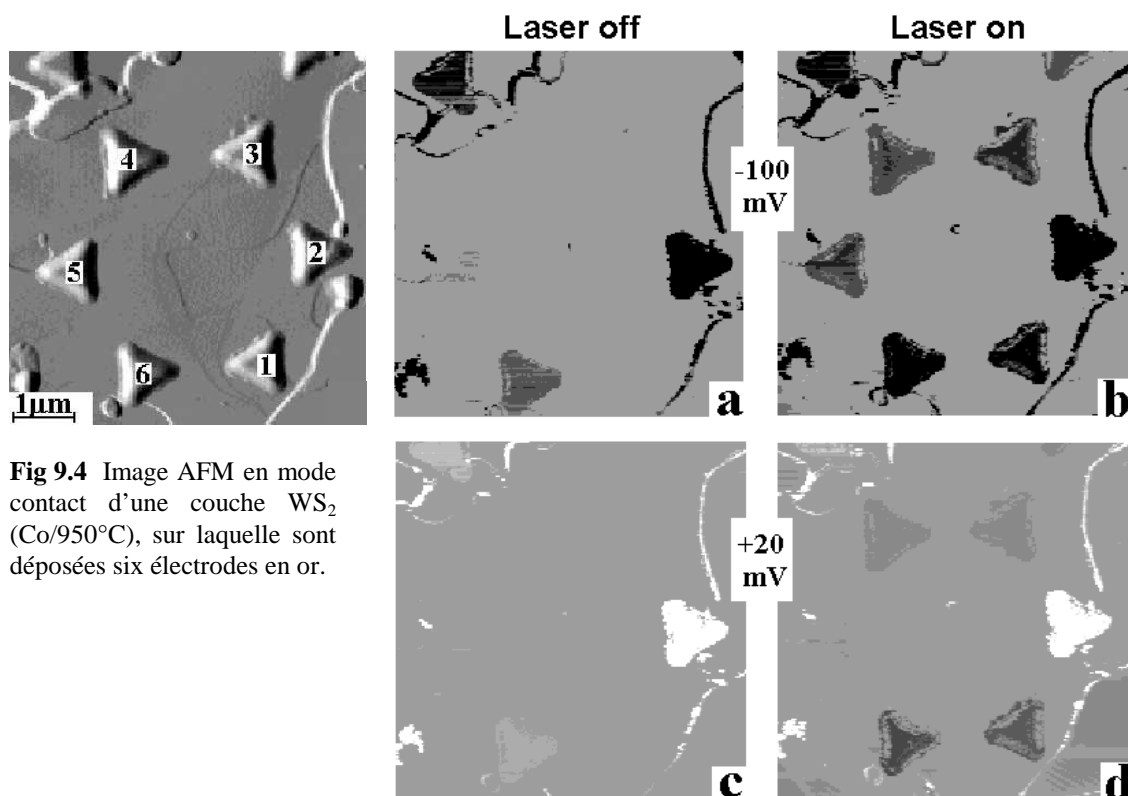
**Fig. 9.3** a) Vue SEM de contacts en or (en plus clairs) sur une couche mince de  $\text{WS}_2$ . Le masque d'évaporation est formé de sphère de  $0.8 \mu\text{m}$  de diamètre.

b) Image AFM en mode contact. Les contacts sont obtenus par évaporation à travers un masque formé de sphères de  $3 \mu\text{m}$  de diamètre.

<sup>(32)</sup> Capacité des diodes moins importantes et plus petit nombre de jonctions en circuit ouvert (cf. fin du § 9.3.3). Pour des couches avec des grains plus petits, des contacts comme ceux montrés dans la figure 9.3a pourraient être adaptés. En revanche, les problèmes de positionnement de la pointe sur l'électrode et de dérive thermique lors des mesures sont minimisés avec des contacts plus grands.

### 9.3.2 Cartes de courant

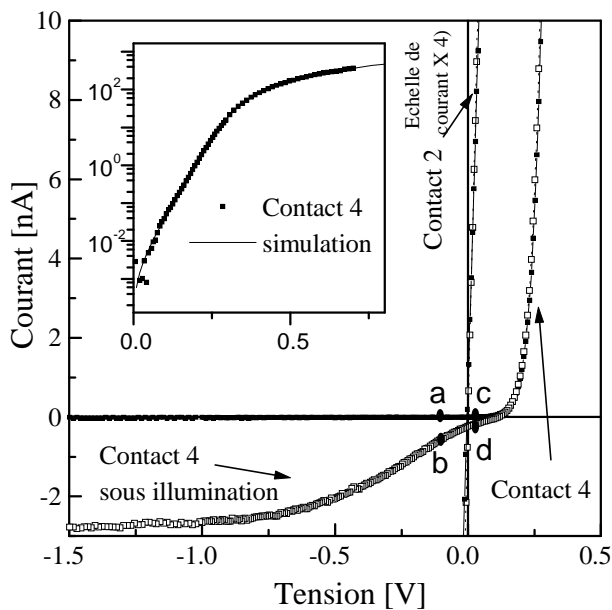
L'image AFM de la figure 9.4 montre 6 contacts d'or déposés sur une couche mince de  $WS_2$ . Les cartes de courant acquises durant le balayage sur cette partie de la couche sont représentées à la figure 9.5. Quatre situations différentes sont considérées, selon la polarisation et la présence ou l'absence d'illumination. L'échelle de gris pour les courants est la même pour les 4 images, allant de +1 nA (blanc) à -1 nA (noir). Dans les images 9.5a et 9.5b, une polarisation négative est appliquée au film (-100 mV), ce qui correspond à la polarisation inverse d'une jonction semiconducteur p - métal. Dans la figure 9.5a, le laser est coupé, et aucun courant ne passe à travers les contacts 1,3,4 et 5 (les numéros se réfèrent aux contacts de l'image AFM 9.4). Sous illumination (fig. 9.5b) un courant inverse passe et les contacts apparaissent noirs. Quand une faible polarisation positive est appliquée au film (+20 mV, fig. 9.5c, laser éteint), un courant positif passe à travers le contact 2 et un faible courant passe à travers le contact 6. Si le laser est enclenché (fig. 9.5d), un courant positif passe toujours à travers le contact 2, mais les contacts 1,3, 4 et 6 apparaissent noirs, indiquant qu'un courant négatif passe sous tension appliquée positive. Ces contacts opèrent en mode de cellule solaire (cf. fig. 1.1), avec une tension de circuit ( $V_{OC}$ ) plus grande que 20 mV. Le contact 5 a disparu de l'image 9.5d, parce que sa  $V_{OC}$  est approximativement de 20 mV. En tous les cas, un courant important ( $|I| \gg 1$  nA) passe à travers le contact 2.



**Fig 9.4** Image AFM en mode contact d'une couche  $WS_2$  (Co/950°C), sur laquelle sont déposées six électrodes en or.

**Fig 9.5** Cartes de courant, acquises sur la topographie de la fig. 8.3 dans 4 conditions différentes, avec le substrat polarisé négativement (haut) ou positivement (bas) et avec le laser enclenché (droite) ou déclenché (gauche). L'échelle des courant couvre env. 2 nA (blanc = 1 nA, noir = -1 nA, gris = 0 nA). a)  $V = -100$  mV, laser off. b)  $V = -100$  mV, laser on. c)  $V = +20$  mV, laser off. d)  $V = +20$  mV, laser on.

Tous les résultats sont confirmés par les caractéristiques  $I$ - $V$  avec et sans illumination sur les différents contacts. La figure 9.6 montre les courbes  $I$ - $V$  obtenues sur les contacts 4 et 2. Les points a,b,c et d dans la figure 9.6 correspondent aux valeurs obtenues lors de l'acquisition des cartes de courant (fig. 9.5) sur le contact 4. Sous illumination, une  $V_{OC}$  de 110 mV et un courant de court-circuit  $I_{SC} = 0.3$  nA sont mesurés. L'insert dans la figure 9.6 montre un graphe à échelle logarithmique du courant d'obscurité du même contact 4, ainsi qu'une simulation basée sur l'équation pour une diode Schottky  $I_{noir} = I_s \{ \exp[q(V - R_s I_{noir}) / nkT] - 1 \}$  (formule 1.1), où  $R_s$  est une résistance série,  $I_s$  le courant de saturation et  $n$  le facteur d'idéalité de la diode. La courbe  $I$ - $V$  dans le noir est parfaitement modélisée avec les paramètres  $n = 1.15$ ,  $R_s = 1.1$  M $\Omega$  et  $I_s = 1.89 \times 10^{-3}$  nA (pour un courant variant d'un facteur de plus de  $10^4$ ). Le courant à travers le contact 2 suit une loi linéaire avec une résistance d'environ 1 M $\Omega$ . Cette valeur est approximativement la même que la résistance série de la diode 4. La diode 4 possède la tension de circuit ouvert la plus élevée des 5 diodes de la figure 9.5, mais les contacts 1 et 6 ont des courants de court-circuit plus élevés, ce qui explique leur apparence plus sombre dans la figure 9.5d.



**Fig. 9.6** Caractéristiques  $I$ - $V$  sur les contacts 2 et 4 de la figure 9.5, dans l'obscurité (symboles noirs) et sous illumination (symboles creux). L'insert montre la variation logarithmique du courant passant à travers la diode 4 en fonction de la tension appliquée, ainsi qu'une simulation de la courbe  $I$ - $V$  d'obscurité de la diode.

En général, les observations suivantes sont faites:

i) Tous les contacts qui sont sur des surfaces plates et ne touchent pas de bords de grains montrent un comportement redresseur, sans courant inverse jusqu'à -3 V. Les hauteurs de barrière, estimées à partir de la densité de courant de saturation  $J_s$  (formule 1.2), varient de 0.54 à 0.72 V pour  $J_s$  allant de  $10^2$  à  $10^{-1}$  A/m $^2$  (voir la légende de la figure 9.9b pour une discussion de la valeur de  $\phi_B$ ). Sous illumination, des tensions de circuit ouvert jusqu'à 500 mV et des courants de court-circuit jusqu'à 1.6 nA sont observés. La résistance série des diodes est associée à la résistance du chemin que suit le courant entre la cristallite et l'électrode de pâte d'argent. Sa valeur est typiquement de l'ordre de grandeur du M $\Omega$ , ce qui est 10-20 fois plus grand que la résistance pointe AFM - or et que la résistance de contact associée aux électrodes d'or ( $R \cong 1$   $\Omega$ cm/1  $\mu$ m = 10 k $\Omega$ , [1]).

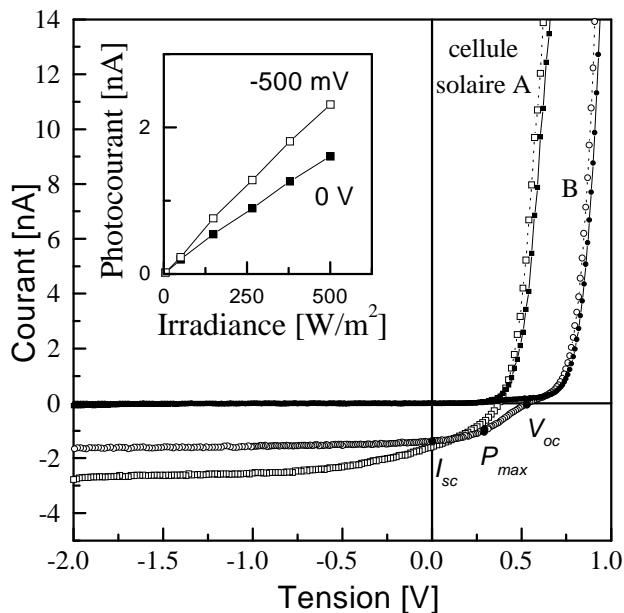
ii) Les images de courant AFM montrent qu'un courant important passe entre les bords des grains et la pointe de l'AFM (cf. § 8.4.2). Comme il a déjà été observé au chapitre 8, cela indique que le semiconducteur est dégénéré aux bords de grains. Les contacts qui touchent ces bords de grains, montrent des caractéristiques  $I$ - $V$  linéaires ou typiques de diodes avec de faibles facteurs de redressement. La résistance de tels contacts est de nouveau de l'ordre de grandeur du  $M\Omega$  et elle a la même origine que la résistance série des diodes.

De fait, tous les cas intermédiaires aux situations i) et ii) sont observés, de la diode parfaite à la simple résistance, en passant par des diodes avec de faibles résistances parallèles et de hauts courants de saturation.

iii) Sous illumination en polarisation inverse, un photocourant passe parfois directement entre la pointe et la surface du semiconducteur (voir fig. 9.5d, sur la cristallite en bas à droite). Ce courant est cependant très instable et sensible aux contaminations de la pointe. En principe, en travaillant dans des conditions de haut vide, une cartographie de bonne qualité du courant photo-induit entre la pointe et les cristallites de  $WS_2$  devrait être possible. Cette expérience serait l'analogue des mesures PITC par STM décrites au chapitre 8, à force appliquée constante.

### 9.3.3 Micro-cellules solaires

La figure 9.7 montre les caractéristiques  $I$ - $V$  pour deux contacts A et B, dans le noir et sous illumination. Le contact A a une tension  $V_{OC}$  de 360 mV, un courant  $I_{SC}$  de 1.6 nA et un facteur de remplissage  $FF$  de 38%. Le contact B a une tension  $V_{OC}$  de 520 mV et un courant  $I_{SC}$  de 1.4 nA. La puissance délivrée est maximale à 0.3 V, avec  $P_{max} = 0.3$  nW, ce qui donne un facteur de remplissage de 41%. Pour la plupart des micro-cellules solaires, le photocourant dépend de la tension et il y a un croisement des

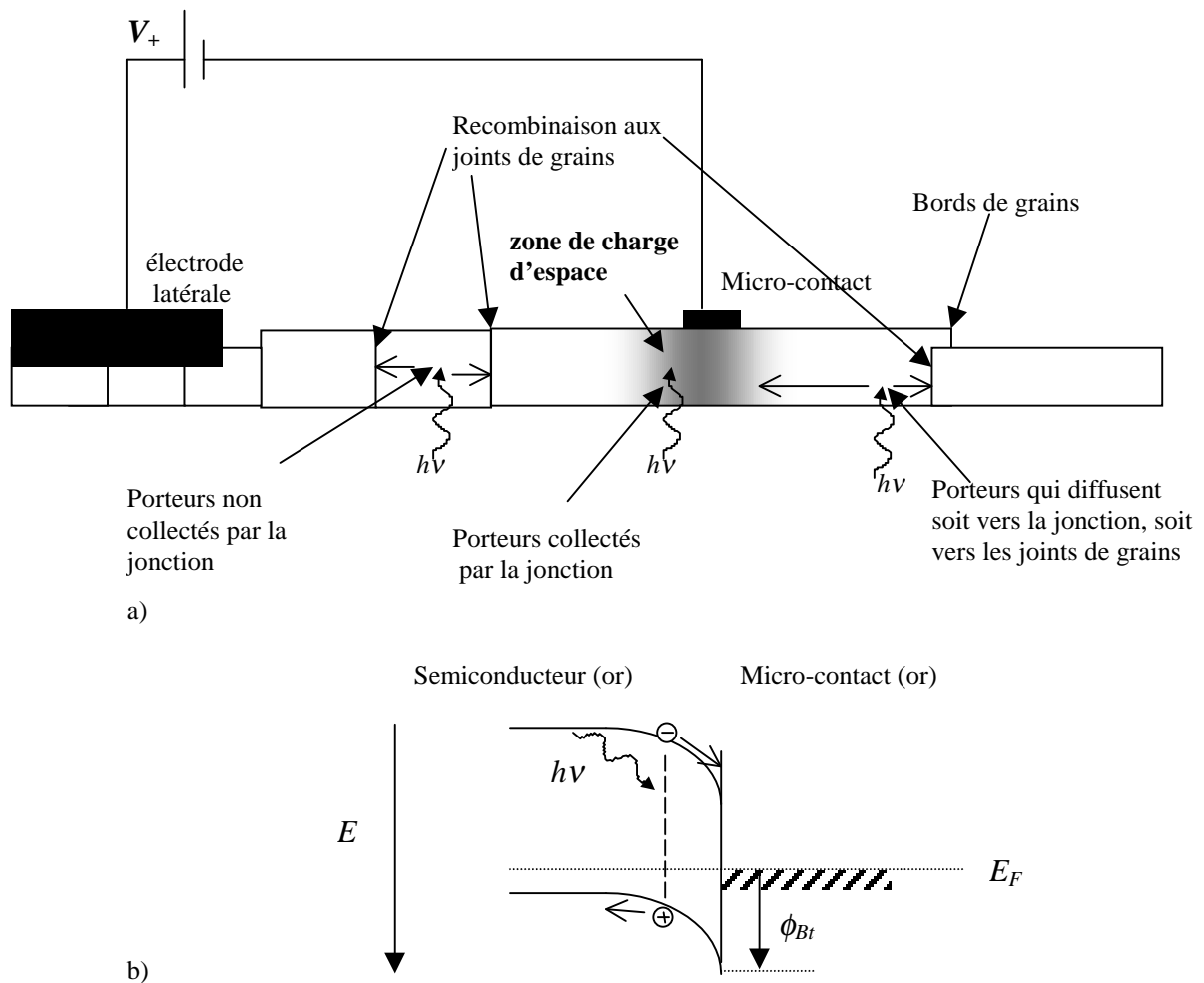


**Fig. 9.7** Caractéristiques  $I$ - $V$  sur deux micro-cellules solaires p- $WS_2$ /Au A et B, dans l'obscurité (symboles noirs) et sous illumination (symboles creux). La relation entre le photocourant et l'intensité lumineuse pour deux polarisations (0 et -500 mV) est donnée dans l'insert. Entre 5 et 500  $W/m^2$  (limites de mesures), la relation est linéaire.

courbes  $I$ - $V$  dans le noir et sous illumination. Cela indique que le principe de superposition  $I = I_{\text{noir}} + I_{\text{illum}}$  n'est pas valable. En revanche, à tension nulle et en polarisation inverse (-500 mV), le photocourant  $I_{\text{illum}}$  varie linéairement avec l'intensité lumineuse, comme le montre l'insert de la figure 9.7. Pour la plupart des diodes, le photocourant atteint une valeur d'environ 3 nA en polarisation inverse. Dans ces conditions, avec une irradiance de  $500 \text{ W/m}^2$  à 2.33 eV, la lumière doit être collectée sur une surface d'au moins  $22 \mu\text{m}^2$  pour générer un tel courant (en tenant compte de l'absorbance  $f$  de l'échantillon à cette longueur d'onde qui vaut 0.55). Cette surface est approximativement celle des cristallites de  $\text{WS}_2$  sur lesquelles les micro-cellules solaires sont formées. En prenant une telle surface  $A$  pour la collection des porteurs photo-générés, l'efficacité de la cellule solaire  $B$  à 2.33 eV peut être estimée: la puissance incidente absorbée est  $P \times f \times A = 500 \times 0.55 \times 22 \times 10^{-12} = 6.05 \text{ nW}$ , alors que la puissance fournie est de 0.3 nW, ce qui donne une efficacité de 5% à 2.33 eV.

Les valeurs mesurées sur les micro-cellules solaires, comme les  $V_{OC}$  ou les facteurs de remplissage sont comparables à ce qui est obtenu pour des dispositifs solides basés sur des monocristaux de chalcogénures lamellaires [18]. Les valeurs des courants de court-circuit sont aussi raisonnables si l'on considère une collection des porteurs limitée latéralement par les joints de grains. Avec les hypothèses précédentes, la densité de courant de court-circuit est de l'ordre de  $10 \text{ mA/cm}^2$  (avec  $500 \text{ W/m}^2$  à 2.33 eV). Dans le noir, les facteurs d'idéalité des diodes (1.15-2) proches de 1 et les rapports de redressement élevés (courant inverse plus petit que 10 pA à -1 V) sont expliqués par la jonction quasi-idéale réalisée par les micro-contacts, alors que dans les jonctions macroscopiques réalisées avec des monocristaux de  $\text{WSe}_2$  [186] ou des couches minces de  $\text{WS}_2$  [16, 103], les défauts de surface et les joints de grains introduisent des résistances parallèles et des courbes  $I$ - $V$  d'obscurité non-idéales.

La forme des courbes  $I$ - $V$  sous illumination est maintenant brièvement discutée. Quand la diode est polarisée positivement ( $V > 0.6 \text{ V}$ , typiquement), une réduction de la résistance série, due à la photoconduction dans le plan de la couche, est l'effet dominant. A tension plus faible, la photoconduction n'est plus suffisante pour expliquer l'intersection des courbes d'obscurité et d'illumination dans le premier quadrant. Cet effet a déjà été observé pour des cellules solaires basées sur des monocristaux des composés lamellaires  $\text{ReS}_2$  [187] et sur des cellules de  $\text{WS}_2$  [16]. Un comportement non idéal sous illumination a aussi été observé pour des cellules basées sur des cristaux de  $\text{WSe}_2$ , où l'effet a été assigné à des états d'interface [188]. La forme des courbes obtenues sur le contact 4 dans la figure 9.6 et sur le contact B de la figure 9.7 pourrait être partiellement expliquée par une telle recombinaison d'interface [188]. Dans le cas des micro-contacts, plusieurs autres éléments peuvent jouer un rôle. A cause de la minceur du film ( $\sim 150 \text{ nm}$ ), la variation de la longueur de la zone de déplétion avec la tension appliquée est aussi un facteur important. Pour un pliage de bande de 1 eV, la profondeur de la zone de déplétion est environ de 100 nm (avec  $p = 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et  $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ ). Sous polarisation inverse, la zone de déplétion doit s'étendre latéralement dans la cristallite. S'il y a une compétition entre la recombinaison des porteurs aux joints de grains et leur collection dans la zone de charge d'espace, une zone de déplétion plus étendue permet une collection par la jonction plus importante de porteurs photo-générés. Cette situation est explicitée à la figure 9.8a alors que la figure 9.8b



**Fig. 9.8** a) Représentation schématique de la collection de courant dans le cas des micro-cellules solaires de  $\text{WS}_2$ . Les carrés blanc symbolisent les cristallites de  $\text{WS}_2$ , alors que, selon l'extension de la zone de déplétion (sous le contact), une partie plus ou moins importante du courant est collectée par la jonction. Dans le cas d'une forte recombinaison aux joints de grains, aucun porteur ne provenant des cristallites adjacentes ne peut être collecté. Sur la figure, la géométrie de la zone de déplétion est simplifiée. Pour rendre compte de sa forme exacte, il faudrait tenir compte de la géométrie de l'expérience et de l'anisotropie électrique du  $\text{WS}_2$ , pour laquelle il n'existe pas de valeurs fiables (cf § 2.1.3).

b) Schéma de bandes de la jonction entre le semiconducteur et le métal en situation de court-circuit. La hauteur de barrière  $\phi_{Bt}$  pour les trous vaut (§9.3.2) environ 0.65 eV. Cette valeur (moitié de la bande interdite du  $\text{WS}_2$ ) est compatible avec l'affinité électronique  $\chi_{SC}$  du  $\text{WS}_2$  (4.4-4.7 V [120]) et le travail de d'extraction de l'or  $\phi_{Au}$  (5.2 eV) au travers de la formule  $\phi_{Bp} = E_g - (\phi_{Au} - q\chi_{SC})$ . Cette formule est l'équivalent, pour un semiconducteur de type p avec peu d'états de surface, de la formule 2.2.

montre le diagramme des bandes de la jonction métal/p- $\text{WS}_2$  établie entre le micro-contact et la couche mince. Dans le cas extrême de cristallites plus fines ou moins dopées, la zone de déplétion (en gris sur la fig. 9.8a) peut atteindre les joints de grains et une saturation du photocourant peut se produire. Une telle saturation en polarisation inverse est en fait observée pour la plupart des jonctions. Près de l'électrode sous mesure, la collection du courant et la distribution du courant dans la couche peuvent

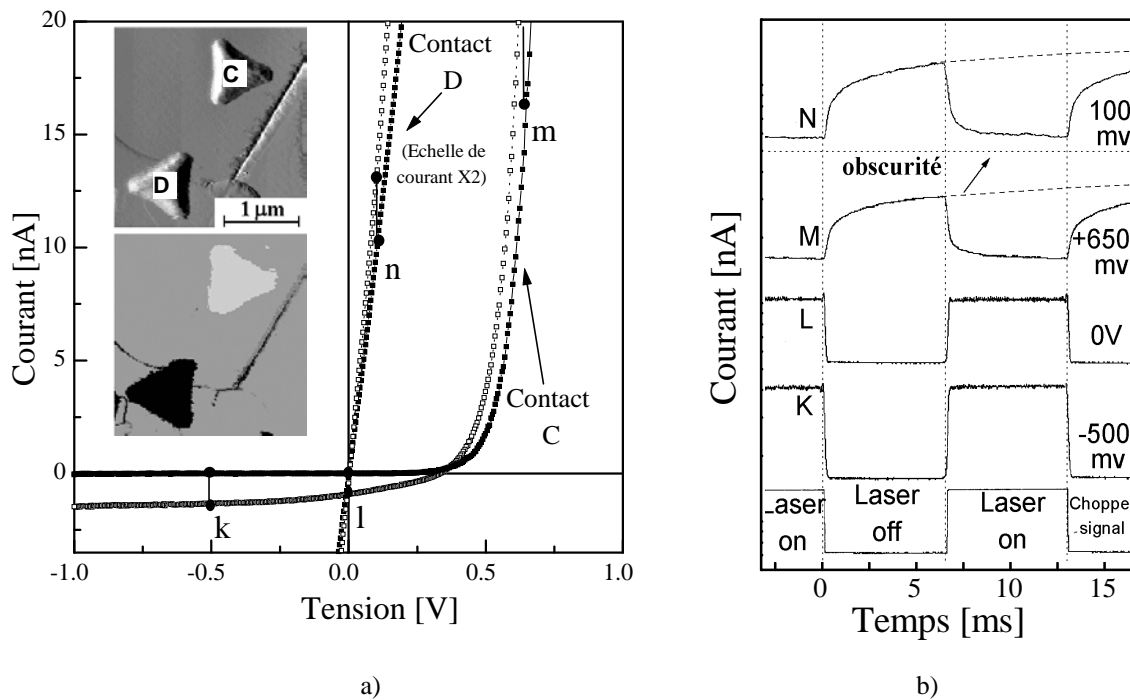
aussi être influencées par les électrodes voisines, qui induisent un pliage des bandes du semiconducteur, même s'ils ne sont pas contactés par la pointe de l'AFM. Sous illumination, les électrodes qui ne sont pas contactées par la pointe agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs excités, réduisant par conséquent les valeurs de  $I_{SC}$  et  $V_{OC}$  de l'électrode mesurée<sup>(33)</sup>.

### 9.3.4 Transitions des propriétés intrinsèques des cristallites aux propriétés macroscopiques des couches

La figure 9.9a montre les caractéristiques  $I$ - $V$  de deux contacts C et D dans le noir et sous illumination. La topographie et la carte de courant sous illumination avec une polarisation de 50 mV sont représentés dans l'insert de la figure 9.9. La diode C a une tension de circuit ouvert  $V_{OC}$  de 330 mV et un courant de court-circuit  $I_{SC}$  de 0.92 nA. Le contact D est non-injectant et a une caractéristique quasi-linéaire. Sur le contact C, la tension est fixée à trois valeurs différentes: -500, 0 et +650 mV. Pour chaque valeur, la réponse du courant à la source laser hachée à 77 Hz est représentée dans la figure 9.9b. À -500 mV (courbe K) et en conditions de court-circuit (0 mV, courbe L), le temps de réponse est typiquement plus court que  $10^{-4}$  s. Ce temps est proche de limite de la bande passante de l'amplificateur de courant. L'amplitude des photocourants est de 1.3 nA à -500 mV et de 0.92 nA à 0 mV. Ces valeurs sont les mêmes que celles mesurées aux points k et l de la courbe  $I$ - $V$  sous illumination, et varient linéairement avec l'intensité lumineuse (même situation que celle décrite dans l'insert de la figure 9.7). Quand la diode est polarisée positivement (+650 mV, courbe M, fig. 9.9b), l'illumination provoque une augmentation du courant passant à travers le contact, expliquant l'inversion du signal M par rapport au photocourant inverse des courbes K et L. Une décroissance initiale rapide ( $\cong 1$  ms) est suivie par des temps de réponse plus longs atteignant 100 ms. Au déclenchement de l'illumination, il faut plusieurs secondes pour atteindre des conditions stables d'obscurité (ligne pointillée en dessus de la courbe M). Ces longs temps de réponse ne peuvent pas être expliqués par la capacité de la diode sous polarisation positive, dont la constante de temps est plus petite que  $10^{-6}$  s. En fait, la courbe N, obtenue sur le contact non-injectant D polarisé avec  $\pm 100$  mV montre un comportement similaire sur la figure 9.9b. Elle a été recalibrée pour avoir la même amplitude que la courbe M et montre une variation en fonction du temps identique. L'amplitude de la variation de courant des courbes M et N varie comme une puissance du flux lumineux ( $\Delta I_{ill} \approx F_0^{0.5-0.6}$ ). Comme cela a été remarqué dans le § 9.3.2, les signaux M et N sont reliés à la résistance série et aux processus de photoconduction. De fait les courbes M et N présentent les mêmes caractéristiques que les courbes de photoconduction mesurées macroscopiquement au § 7.8: des longs temps de réponse (fig. 7.19) et une variation sub-linéaire du photocourant avec l'intensité lumineuse. Ces résultats sont discutés dans le paragraphe 9.4.

<sup>(33)</sup> Dans une cellule en circuit ouvert, le pliage de bande est réduit et le photocourant collecté par la cellule est exactement compensé par l'augmentation du courant (somme des courant de diffusion et des courant de conduction) de la diode sous polarisation positive.





**Fig. 9.9** a) Caractéristiques  $I$ - $V$  dans l'obscurité (symboles noirs) et sous illumination (symboles creux) mesurées sur deux micro-contacts C et D. L'insert montre une topographie AFM contact (haut), et la carte de courant associée (bas) acquise à +50 mV.

b) Variation du courant en fonction du temps sous lumière hachée. Les courbes K, L et M sont obtenues sur le contact C, aux polarisations de -500, 0 et 650 mV, respectivement. La courbe N est mesurée sur le contact D à 100 mV. L'échelle du photocourant est la même pour les courbes K et L. Les courbes N et M ont une amplitude de 2 à 5 nA, et leur échelle a été choisie de manière à montrer leur comportement similaire en fonction du temps. Après l'interruption de l'illumination, il faut plusieurs secondes à ces signaux pour retrouver les conditions d'équilibre dans le noir.

## 9.4 Conduction dans les couches minces de $WS_2$

Dans le chapitre 7, les mesures d'effet Hall mettent en évidence une mobilité activée thermiquement, caractéristique de barrières de potentiel aux joints de grains. Les expériences de photoconduction du chapitre 7 montrent des longs temps de réponse, typiques de pièges profonds. Les résultats du paragraphe 9.3 permettent de clarifier le rôle respectif des cristallites de  $WS_2$  et des joints de grains dans les propriétés de transport.

Lors des mesures effectuées sur les micro-diodes à tension nulle ou en polarisation inverse, toute la chute de tension s'effectue dans la cristallite de  $WS_2$  sous l'électrode métallique et le rôle des joints de grains est négligeable (différence de tension nulle entre deux grains). Ce sont donc les propriétés intrinsèques des cristallites de  $WS_2$  qui

sont mesurées. Le fait que le photocourant collecté soit proportionnel au taux de génération  $G$  de porteurs (insert fig. 9.7) montre que les mécanismes de recombinaison dans les cristallites sont simples (recombinaisons bande à bande ou par l'intermédiaire de centres de recombinaisons) et qu'il ne s'y trouve que peu de pièges profonds [133]. Avec un temps de vie des porteurs minoritaires de  $10^{-6}$  s, valeur typique du  $\text{WS}_2$  monocristallin [50, 51], la concentration excédentaire de porteurs minoritaires vaut alors  $\Delta n \approx 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  avec les conditions d'illumination de ce chapitre ( $500 \text{ W/m}^2$  à  $2.33 \text{ eV}$ , correspondant à un taux de génération de paires électron-trou d'environ  $5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). L'injection est modérée puisque  $p_0 = 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . La valeur de  $\Delta n$  n'est cependant pas négligeable (ordre du centième de  $p_0$ ) et peut expliquer partiellement les composantes rapides observées dans les réponses de photoconductivité (cf. fig. 7.19, et les courbes M et N de la fig. 9.9b).

Dans les mesures à haut courant sur les micro-contacts (courbes M et N de la figure 9.9b), il y a une chute de tension aux joints de grains, tout comme dans les mesures de photoconduction macroscopique. La non-linéarité de la photoconduction en fonction du taux de génération dans la couche est donc à mettre en relation avec la variation, sous illumination, des hauteurs de barrières de potentiel aux joints de grains. Une telle variation peut être une fonction complexe de l'illumination (cf §7.10 ou réf. [180]). Les longs temps de réponse observés sont attribués à des porteurs piégés aux joints de grains et qui contribuent à l'abaissement des barrières de potentiel. Ces pièges peuvent être suffisamment profonds dans la bande interdite pour que des constantes des temps de l'ordre de la seconde leur soient associées.

Une description complète des propriétés de transport des couches de  $\text{WS}_2$ , devrait également tenir compte des zones métalliques présentes dans les couches ( $\text{NiS}_x$  ou  $\text{CoS}_x$ ). O. Lignier [98] a montré que le bruit électronique important dans les mesures de résistivité et d'effet Hall sur de telles couches pouvait être attribué à la présence d'îlots métalliques. En revanche, il n'y a pas suffisamment de phases métalliques dans la couche pour qu'il puisse y avoir percolation et les propriétés de transport électrique restent avant tout dominées par les propriétés des cristallites de  $\text{WS}_2$  et par les barrières de potentiel aux joints de grains.

## 9.5 Intérêt de la technique des contacts sub-micrométriques

Lors des recherches effectuées dans la littérature, aucune expérience semblable à celle décrite dans ce travail n'a été trouvée. Cette expérience peut donc être considérée comme originale et pourrait être généralisée à la caractérisation électrique des couches minces polycristallines. Plusieurs questions se posent naturellement: quelle est la taille minimale des grains nécessaires ? Quelles sont les limitations imposées aux mesures par les tailles restreintes des contacts ? Quelles autres mesures de ce type peuvent-elles être effectuées ?

Dans ce travail, des contacts ayant une taille latérale de  $150 \text{ nm}$  et  $0.8 \mu\text{m}$  ont été réalisés (fig. 9.3) pour des sphères en latex de  $0.8$  et  $3 \mu\text{m}$  de diamètres respectivement. Il est possible d'acheter commercialement des sphères de  $0.087 \mu\text{m}$  de diamètre (avec

déviations standard de 4%), ce qui permet en principe de réaliser des contacts de quelques 20 nm de côté. Les deux problèmes principaux pour la réalisation d'aussi petits contacts sont les éventuels effets d'ombrages lors de la déposition (obturation des interstices entre les sphères en latex) et la diffusion de surface des atomes frappant la couche mince qui entraîne un étalement du contact. Par conséquent, la méthode de caractérisation s'applique sans grandes difficultés pour des tailles de grains de 0.2 à 1  $\mu\text{m}$ , alors que des tailles de grains de l'ordre de 50 nm nécessitent probablement le plus grand soin lors de la déposition des électrodes.

Les études sur les techniques de microscopie à champ proche font naturellement écho aux deux dernières questions. En principe, la plupart des mesures locales effectuées par STM, AFM et leurs variantes (cf. § 4.3), peuvent être réalisées sur les microcontacts (métalliques ou isolants) et les expériences à choix ne sont limitées que par l'inventivité du chercheur. En revanche l'interprétation quantitative des résultats pour des contacts nanométriques pourrait être plus délicate que dans ce travail, puisque des effets mésoscopiques entrent en jeu (libre parcours moyen des électrons proche de la taille des contacts). Un autre facteur intéressant, qui n'existe pas dans les mesures STM, est l'influence sur la mesure des électrodes adjacentes au contact étudié. Pour de grandes cristallites ou des monocristaux, cette influence pourrait être utilisée pour déterminer l'extension de la zone de déplétion en fonction de la tension de polarisation du contact: dans le cas des couches minces de  $\text{WS}_2$ , par exemple, et en admettant que de nombreuses électrodes soient présentes sur une cristallite, chaque électrode collectera une partie des porteurs excités sous illumination. Lorsque le contact mesuré par l'AFM est polarisé en inverse, la zone de déplétion s'étend à travers la cristallite, et le contact collecte un photocourant supplémentaire quand sa zone de déplétion atteint celle d'une électrode adjacente.

## 9.6 Conclusion

Ce chapitre 9 présente une nouvelle méthode pour la détermination des propriétés électroniques de couches minces polycristallines semiconductrices. La méthode combine un AFM conducteur et le balayage d'un réseau d'électrodes métalliques déposées sur la couche mince. L'appareillage requis pour cette expérience est simplifié par rapport aux mesures utilisant un microscope à effet tunnel et permet d'obtenir, de manière reproductible, des résultats quantitatifs.

Appliquée à l'échantillon idéal<sup>(34)</sup> qui constituent les couches de  $\text{WS}_2$ , cette méthode permet d'étudier le rôle respectif des cristallites de  $\text{WS}_2$  et des bords de grains.

Les électrodes déposées sur les bords de grains forment des contacts ohmiques avec la couche. L'étude des propriétés de ces contacts, au travers des temps de réponse aux excitations lumineuses et de la variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse, montre que la photoconduction dans la couche est principalement associée à

---

<sup>(34)</sup> Echantillons multi-phasés (grandes cristallites plats de  $\text{WS}_2$  semiconducteur, bords de grains dégénérés et phases de  $\text{CoS}_x$  métalliques).

---

un abaissement des barrières de potentiel aux joints de grains. Ce sont les pièges profonds présents à ces joints qui entraînent des longs temps de réponses.

Au contraire des bords des grains, néfastes pour la préparation de diodes, les cristallites de  $WS_2$  ont des propriétés remarquables. Des jonctions p- $WS_2$ /Au y sont formées avec des facteurs d'idéalité proche de 1 et des hauteurs de barrière de 0.6-0.7 eV. Le potentiel photovoltaïque des cristallites de  $WS_2$  est mis en évidence par les hautes tensions en circuit ouvert (jusqu'à 500 mV) obtenues sur certaines cristallites. Les micro-cellules solaires collectent un photocourant généré sur une surface de  $20 \mu m^2$ , soit sur la surface typique d'une cristallite de  $WS_2$ .

Outre son potentiel d'utilisation dans l'étude d'autres systèmes, l'expérience des micro-contacts établit donc que la qualité intrinsèque des cristallites de  $WS_2$  dans les couches minces est suffisante pour une éventuelle application photovoltaïque.

## CHAPITRE 10

### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Ce travail a vu l'élaboration et la caractérisation de plusieurs types de couches minces de  $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$ . Le tableau X.1 rappelle les principales méthodes de préparation ainsi que les propriétés structurales, optiques et électriques des couches ainsi obtenues. Dans les grandes lignes, deux techniques ont été utilisées: dans la première, les couches ont été préparées en une seule étape par pulvérisation cathodique directement sur un substrat chauffé. Dans la deuxième technique, les couches ont été déposées sur un substrat froid et ensuite recuites à haute température en présence d'éléments qui favorisent la cristallisation.

En jouant sur les paramètres de déposition que sont la pression de plasma  $P_{TOT}$ , la concentration de gaz réactif, la puissance RF, la température du substrat  $T_S$ , les qualités cristallines et semiconductrices des couches pulvérisées de  $\text{WS}_x$  et  $\text{MoS}_x$  ont été optimisées. Les meilleures couches pulvérisées sont préparées à bas taux de déposition (0.1 nm/s à  $P_{RF} = 20$  W) ainsi qu'à pression de plasma, concentration de gaz réactif et température de substrat élevés (6 Pa, 10% et 600°C, respectivement). Dans ces conditions, la variation de la conductivité électrique des couches en fonction de la température est typique d'un semiconducteur, avec une énergie d'activation de 90 meV à température ambiante. Les concentrations de porteurs et les densités de défauts de surface sont cependant trop élevées pour que les couches se prêtent à la réalisation de jonctions photosensibles. Ceci est à relier d'une part aux petites tailles de grains (20-30 nm) et d'autre part aux nombreux défauts structuraux dévoilés par les mesures TEM, XRD et STM. En recuisant les couches polycristallines pulvérisées sous atmosphère de soufre afin de pallier à leur déficit en chalcogène, l'empilement à l'intérieur des grains est amélioré, ce qui se traduit par une amélioration des propriétés optiques. Les tailles de grains sont inchangées et restent dans la gamme du nanomètre.

Un des points intéressants concernant les couches pulvérisées est révélé par une étude des premiers stades de croissance: des images STM mettent en évidence la nature tridimensionnelle de la croissance des couches de  $\text{WS}_x$ , avec la présence de spirales. Les grains croissent sous forme de pyramides triangulaires dont les faces sont formées de plans non (002).

Les couches de  $\text{WS}_{3-4}$  ou  $\text{MoS}_{3-4}$  pulvérisées à basse température sont amorphes en XRD et en TEM. Elles présentent l'avantage de pouvoir être recuites pour obtenir du  $\text{MoS}_2$  ou du  $\text{WS}_2$ . Par recuit jusqu'à 950°C, des couches de  $\text{WS}_2$  sont effectivement

**Tableau X.1** Résumé des procédés de préparation et des propriétés des couches minces de WS<sub>2</sub> étudiées dans ce travail. Les mots en gras indiquent les changements essentiels par rapport à la rangée supérieure. Les résultats sont qualitativement identiques pour le MoS<sub>2</sub>.  $\sigma$ ,  $\mu_{Hall}$  et  $p$  sont donnés à température ambiante.

Procédé de préparation	Composition, structure, morphologie	tailles de grains [nm]	Conductivité $\sigma$ [Sm <sup>-1</sup> ]	$E_{act}$ de $\sigma$ [meV]	Mobilité $\mu_{Hall}$ [10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /Vs]	Type, concentration de porteurs [m <sup>-3</sup> ]	Photo-conduction	Absorption optique	Propriétés Photovoltaïques
Pulvérisation cathodique magnétron RF <b>non-réactive</b>	WS <sub>0.5-1.6</sub> Faiblement cristallisé	0-5	10 <sup>5</sup> type métallique		~ 0.5	n~10 <sup>29</sup>	Non		Pas de réponse PITC
Pulvérisation <b>réactive</b> , basse pression (1Pa) T <sub>S</sub> =230°C-600°C	WS <sub>1.7-1.9</sub> Empilement turbostratique	5-10	10 <sup>4</sup>	6-20	<0.5	n~10 <sup>28</sup>	Non		idem
Pulvérisation réactive, <b>haute pression</b> (6Pa) T <sub>S</sub> =230°C-600°C	WS <sub>1.7-1.9</sub> Morphologie inhomogène. Couche interfaciale orientée (10-60 nm)	15-30	50	85-90	<0.05	>10 <sup>25</sup>	Non	Accroissement de l'absorption vers 1.8 eV. Structure de spectre diffuse	idem
Pulvérisation réactive, basse pression, <b>Basse température</b> T <sub>S</sub> =-40°C à -10°C	WS <sub>3-4</sub> Amorphes, Couches homogènes	×	< 10 <sup>-2</sup> type isolant				Non	Pas de structure du spectre dans la gamme IR-UV	
<b>Recuit</b> de films WS <sub>1,7</sub> sous <b>atmosphère de soufre</b> à 700°C	WS <sub>2</sub> amélioration de la cristallinité après recuit	20	0.2				Non	Pics excitoniques à 1.94 et 2.36 eV, intensité moins marquée que pour les monocristaux	idem
Recuit de films WS <sub>3-4</sub> /quartz sous flux d' <b>argon</b> (750-950°C)	WS <sub>2</sub> Meilleure cristallisation que les couches pulvérisées	5-16	0.2	180			Non	Idem	
Recuit avec <b>promoteurs de cristallisation</b> (Na, Ni, Co, Fe) WS <sub>3-4</sub> /Ni/quartz WS <sub>3-4</sub> /Co/quartz sous argon (750-950°C)	WS <sub>2</sub> Couches orientées, Cristallisation du 2H-WS <sub>2</sub>	1000-5000 (latéral) 50-200 (épaisseur)	2-10	140-200	~5-10 activée thermiquement avec $E_a=70-90$ meV	p~10 <sup>23</sup>	Seuil indirect à 1.35 eV. $\mu\tau \sim 10^{-8}$ m <sup>2</sup> /V	Pics excitoniques à 1.94 et 2.36 eV. <b>Même intensité</b> que sur monocristaux	<b>Réponse PITC, Jonctions Au/WS<sub>2</sub></b> réalisées sur les cristallites de WS <sub>2</sub> . « Micro-cellules solaires » Jonction macroscopique dans une cellule photoélectrochimique

obtenues. Ces couches montrent une amélioration des propriétés optiques par rapport à celles des couches pulvérisées. Les grains sont bien cristallisés mais restent nanométriques (5-16 nm).

L'introduction lors du recuit de couches minces de  $WS_{3-4}$  d'un promoteur de cristallisation comme le Ni ou le Co s'avère fructueuse pour préparer des films dont les propriétés sont intéressantes du point de vue d'une application photovoltaïque. Au contraire de toutes les couches précitées, celles recuites avec un promoteur en dessus de  $750^{\circ}C$  sont photoconductrices et constituées de grains dont les dimensions sont micrométriques. Leurs propriétés optiques sont semblables à celles des monocristaux. Ces couches sont de type p avec une concentration de porteurs de  $10^{23} m^{-3}$  et une mobilité de Hall de  $\mu_H \approx 5-10 \times 10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1}$  à température ambiante. Les états d'interface aux joints de grains, qui entraînent l'apparition de barrières de potentiel pour les porteurs, sont responsables de la réduction d'un facteur 10 à 20 de la mobilité par rapport à celle mesurée sur les monocristaux. Des couches de  $MoS_2$  préparées dans les mêmes conditions montrent des propriétés similaires. Les différentes mesures de STM et d'AFM électrique permettent de clarifier le rôle respectif des cristallites de  $WS_2$ , des phases de  $NiS_x$  (ou  $CoS_x$ ) ainsi que des joints de grains et bords de grains. Les phases  $NiS_x$  ( $CoS_x$ ) et les bords de grains sont avant tout responsables de la difficulté à réaliser des jonctions macroscopiques puisqu'ils forment un contact ohmique avec les cristallites de  $WS_2$ . La photoconductivité est liée à un abaissement des barrières de potentiel aux joints de grains. Les niveaux pièges présents aux joints de grains sont responsables des longs temps de réponse et de la non-linéarité du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse.

Les propriétés intrinsèques des cristallites de  $WS_2$  sont comparables à celles reportées pour des monocristaux de  $WS_2$ . Les surfaces des cristallites sont atomiquement lisses et ont une faible densité d'états électroniques. En particulier les diodes préparées en déposant des électrodes métalliques (Au) de quelques  $0.2 \mu m^2$  sur les faces (002) des cristallites de  $WS_2$ , présentent d'excellents facteurs d'idéalité (jusqu'à  $n \approx 1.15$ ). Sous illumination, un courant de court-circuit apparaît, et les porteurs collectés proviennent d'une surface de  $20 \mu m^2$ , c'est-à-dire la taille typique des cristallites. Le photocourant est proportionnel à l'intensité lumineuse et son temps de réponse est plus faible que  $10^{-4}$  s. Les tensions en circuit ouvert des photo-diodes valent jusqu'à 500 mV.

Les résultats encourageants obtenus sur les micro-jonctions du chapitre 9 ne doivent toutefois pas laisser croire que le passage vers une cellule solaire fonctionnelle en couche mince de  $WS_2$  est acquis. Deux problèmes majeurs subsistent en effet. Le premier est lié à la réalisation d'un contact métallique arrière: les températures de recuit sont élevées ( $> 700^{\circ}C$ ) et le soufre interagit avec tout contact métallique pré-déposé. Le deuxième problème est lié à la présence des phases métalliques ( $NiS_x$ ) ou semiconductrices dégénérées (bords de grains) qui empêchent la préparation de jonctions macroscopiques à l'état solide.

Un certain nombre d'indices donnent pourtant à penser que ces problèmes ne sont pas forcément insolubles. Dans le cas du contact arrière, les résultats obtenus avec le sodium montrent qu'il y a d'autres éléments qui favorisent la cristallisation du  $WS_2$  et il

n'est pas exclu de trouver un moyen d'abaisser la cristallisation à des températures de l'ordre de 600°C, ce qui serait plus favorable pour la réalisation d'un contact arrière. Avec des tailles latérales de cristallites plus élevées et une passivation des centres de recombinaison aux joints de grains, il est aussi envisageable de réaliser des cellules en géométrie plane, car les longueurs de diffusion le long des plans (002) peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ .

Les mesures de photoélectrochimie indiquent que, selon l'environnement de la couche, les phases métalliques peuvent être partiellement neutralisées. Il devrait être possible de tirer parti du fait que, lorsqu'une faible tension est appliquée entre un électrolyte et la couche mince, le courant passe essentiellement au travers des zones métalliques. Il devient à ce moment possible d'attaquer ces phases ou d'y déposer un isolant ou encore d'y déposer un conducteur qui puisse être oxydé et rendu isolant par la suite (Cu par exemple). Sur des monocristaux de  $\text{WS}(e)_2$ , il est en tout cas possible de passiver efficacement les défauts électroniques associés aux marches moléculaires, par attaque photoélectrochimique par exemple [48, 50].

Pour terminer, il faut relever que les mécanismes de cristallisation à l'oeuvre dans les couches minces de  $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$  sont inédits dans le cadre étudié (chalcogénures lamellaires et couches minces) et ouvrent la voie à de nombreuses recherches expérimentales et théoriques. En plus d'éventuelles applications photovoltaïques, les effets catalytiques du Ni ou Co sur la croissance du  $\text{WS}_2$  pourraient être exploités dans la croissance des fullerènes de  $\text{WS}_2$  (§ 2.2), à l'instar des nanotubes de carbone dont la croissance est modifiée par la présence de nickel. Il est enfin étonnant que les cristallites de  $\text{WS}_2$  gardent des propriétés semiconductrices apparemment excellentes malgré les fortes concentrations d'impuretés présentes lors de la préparation des couches <sup>(35)</sup> (promoteur de cristallisation, mais aussi oxygène, carbone et traces d'éléments dans la cible). Dans des conditions similaires, d'autres semiconducteurs verraient leurs propriétés s'altérer et il y a donc là matière à investigations.

---

<sup>(35)</sup> Le procédé de croissance est sans doute partiellement responsable de ce phénomène: la croissance s'effectue à partir d'une solution liquide qui peut piéger les impuretés et ne pas les transférer aux cristallites de  $\text{WS}_2$  ou  $\text{MoS}_2$  en croissance.



## ANNEXE A

# COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE A CHAMP PROCHE

---

Le chapitre 1 montre que les couches polycristallines semiconductrices ( $\text{CuInSe}_2$ , CdS, Si amorphe ou multi-cristallin) sont des candidats sérieux pour une production à grande échelle de panneaux photovoltaïques. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux outils pour la caractérisation et la compréhension des mécanismes à l'oeuvre dans les couches minces semiconductrices. Dans le cadre de ce travail, trois types de mesures faisant appel aux techniques de microscopie à champ proche ont été utilisées: le STM, L'AFM électrique ainsi que la combinaison de l'AFM électrique et de microcontacts (cf. chap. 9). Cette annexe récapitule dans le tableau A.I les avantages et les inconvénients de ces différentes méthodes, aussi bien au niveau des difficultés expérimentales que des problèmes liés à l'interprétation des résultats.

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des propriétés locales<sup>(36)</sup> avec un intérêt pour le photovoltaïque: microscopie optique à champ proche (SNOM) [189], microscopie EBIC (Electron Beam Induced Current) [50], BEEM (Ballistic Electron Microscopy) [139]. De telles méthodes nécessitent la présence d'une jonction macroscopique pour la collection du photocourant généré et ne peuvent pas s'appliquer directement à des couches minces comme celles étudiées dans ce travail. Dans le cas où un intérêt particulier est porté aux propriétés de transport dans le plan de la couche, des techniques telles que le STP (Scanning Tunneling Potentiometry), ou l'EFM (Electrical Force Microscopy), permettent d'avoir accès aux distributions de potentiel sur la couche mince [138, 190]. La plupart des méthodes basées sur les techniques de microscopie à champ proche ont cependant leurs limites liées à l'interaction pointe-échantillon. Par exemple, dans des illuminations locales par SNOM de cellules solaires basées sur des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  [189], il est possible de détecter une plus faible collection des porteurs près des joints de grains. Il est par contre difficile de séparer les effets éventuels de recombinaison aux joints de grains des effets optiques. En effet, près des joints de grains, la pointe SNOM va se retirer de la surface et diminuer son émission de lumière, à cause de l'interaction accrue avec l'échantillon (le contrôle de la hauteur de la fibre optique du SNOM est assuré par un résonateur fixé à la fibre en général).

---

<sup>(36)</sup> Les techniques de caractérisation utilisées couramment sur les cellules solaires classiques (Si cristallin) avec une résolution spatiale sont, par exemple, l'excitation optique par un laser ou de la lumière focalisée sur la cellule. La résolution latérale atteinte est de l'ordre du micromètre. De telles expériences permettent avant tout de tester l'homogénéité des cellules sur des dimensions allant du mm au cm.

Une expérience hautement intéressante à réaliser serait la combinaison d'un micro-contact posé sur une cristallite et mesuré par AFM avec l'excitation provoquée par un faisceau électronique <sup>(37)</sup>. Une telle expérience permettrait de déterminer précisément le rôle des joints de grains dans la recombinaison des porteurs excités, tout en s'affranchissant des limitations imposées par le contact pointe-semiconducteur.

**Tableau A.1** Comparaison des avantages et des inconvénients des différentes techniques de microscopie à champ proche utilisées dans ce travail

Méthode	Inconvénients de l'expérience	Avantages du matériel	Inconvénients des résultats	Avantages des résultats
STM, PITC  (chap.8)	<p>Electronique sophistiquée, cycles compliqués d'interruption et de remise en marche du Feed-back.</p> <p>Nécessite un bon vide (<math>10^{-6}</math> mbar)</p> <p>Restreint à des échantillons homogènes (i.e. pas de zones de type n et p) et suffisamment conducteur</p>	Echantillon prêt à l'analyse	<p>Difficultés d'interprétation quantitative des résultats (Contrôle de la distance pointe-échantillon, chute de potentiel dans le vide lors de spectroscopie I-V).</p> <p>Possible convolution entre la pointe et l'échantillon, qui peut influencer dramatiquement les résultats (par exemple aux joints de grains)</p>	<p>Haute résolution</p> <p>Sensible aux états de surfaces.</p> <p>Idéal pour étudier l'influence des marches sur une surface ou de défauts ponctuels (impuretés, dopants).</p>
AFM électrique  à atmosphère ambiante  (chap.8)	<p>Nécessite une pointe conductrice</p> <p>Dans l'air, très difficile d'obtenir un signal de courant stable entre la pointe et le semiconducteur</p>	<p>Simple électronique d'AFM</p> <p>Mode AFM indépendant du courant passant entre la pointe et l'échantillon. Pas de risques d'endommagement de la pointe.</p>	A l'exception de mesures sur les parties très conductrices, mesures délicates et bruyantes	Simplicité d'utilisation, moyen rapide pour déterminer la présence de phases conductrices ou dégénérées dans le film.
AFM électriques + microcontacts  à atmosphère ambiante  (chap.9)	<p>Nécessite une pointe conductrice</p> <p>Demande un travail de préparation sur l'échantillon</p>	<p>Idem ci-dessus</p> <p>Pas d'influence de l'air sur le résultat des mesures</p> <p>Stabilité lors des mesures</p>	Résolution spatiale limitée	<p>Théorie des jonctions solides pour l'interprétation des résultats</p> <p>Méthode quantitative, test de systèmes réels, pas de problèmes liés à l'interaction pointe-échantillon</p>

<sup>(37)</sup> Il existe des systèmes combinés AFM-microscope électronique (travaillant sous vide), par exemple chez Topométrie

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, N.Y., 1981.
- [2] W. Gärtner, *Phys. Rev.* **116**, 84 (1959).
- [3] L. D. Partain éditeur, *Solar Cells and their Applications*, John Wiley , New-York(1995).
- [4] M.A. Green, K. Emery, K. Bücher and D.L. King, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **5**, 51 (1997). Voir aussi le site Internet <http://www.pv.unsw.edu.au/eff/>
- [5] M. Grätzel and P. Liska, U.S. Patent, 5,084,365, 1992.
- [6] R. Hill “*Photovoltaic Market Analysis*”, pp.417-441 dans réf. [3].
- [7] K. Zweibel, H. Ullal, and B. von Roedern, *Progress in Photovoltaics* **3**, 279 (1995), révisé et mis à jour 4/97.
- [8] K. Zweibel, *Conference Record of the 25 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 13-17 May 1996, Washington, DC. pp. 745-750 (1996).
- [9] S. Novak “14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition aus Schweizer Sicht” Rapport OFEN 1997.
- [10] D. Fischer, H. Keppner, U. Kroll, P. Torres, J. Meier, R. Platz, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Y. Ziegler, R. Tschärner, Ch. Hof, N. Beck, M. Goetz, P. Pernet, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, J. Vuille, J. Cuperus, A. Shah, to be published in *Proceedings of the 14th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, July 1997.
- [11] H. Tributsch, H. Gerischer, C. Clément, and E. Bucher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **83**, 655 (1979).
- [12] F.R. Fan, H.S. White, B.L. Wheeler, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5142 (1980).
- [13] G. Prasad and N. Srivastava, *J. App. Phys.* **21**, 1028 (1988).
- [14] G. Kline, K. Kan, R.Zigler, and Parkinson, *Solar Energy Materials* **6**, 337 (1982).
- [15] M. Vögt, *Konstanzer Dissertationen* 340, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz (1992), ISBN 3-89191-540-3.
- [16] A. Jäger-Waldau, M. Ch. Lux-Steiner, E. Bucher and G. Jäger-Waldau, 23rd IEEE PVSC, 10-14 May 1993, Louisville KY, USA, 597 (1993).
- [17] M-Ch. Lux-Steiner, in *Polycrystalline semiconductors II: proceedings of the second international conference*, Schwäbisch Hall. Fed. Rep. of Germany 1990, Springer Proc. In Physics 54, (Springer, Berlin 1991) pp. 420-431.
- [18] E. Bucher pp. 1-81 de réf. [23].
- [19] M-Ch. Lux-Steiner *et al.* Rapport final projet “EURO-TMDC :” JOU2 CT93-352.
- [20] M. Regula, *Growth, structure and composition of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> semiconducting thin films*, Thèse 1783 de l’EPFL (Lausanne, 1998)
- [21] P.A. Lee (Editor), *Electrical and optical properties*, dans la série “Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure”, (Riedel, Dordrecht, 1976)
- [22] *Electrons and phonons in layered crystal structures*, édité par T. J. Wieting and M. Schlüter (Riedel, Dordrecht, 1979).
- [23] A. Aruchamy Ed., “*Photoelectrochemistry and photovoltaics of layered semiconductors*” (Kluwer, Dordrecht 1992).
- [24] B.L. Evans, pp 1-143 de la réf. [21].
- [25] A. Beal and W. Liang, *J. Phys C: Solid State Phys.* **9**, 2459 (1976).
- [26] J. Wilson and A. Yoffe., *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [27] K. Kam, B. Parkinson: *J. Phys Chem.* **86**, 463 (1982)

- 
- [28] M. Schlüter, pp. 1-57 de réf. [22].
- [29] R. Coehoorn, C. Hass, and R. A. de Groot, Phys. Rev. B **35**, 6203 (1987).
- [30] R. Coehoorn, C. Hass, J. Dijkstra, C.F. Flipse, R. A. de Groot, and A. Wold, Phys. Rev. B **35**, 6195 (1987).
- [31] Th. Finteis, M. Hengsberger, Th. Straub, K. Fauth, R. Claessen, P. Auer, P. Steiner, S. Hüfner, P. Blaha, M. Vögt, M. Lux-Steiner, and E. Bucher, Phys. Rev. B **55**, 10400 (1997).
- [32] M. Traving, M. Boehme, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E.E. Krasovskii, A. Perlow, and W. Schattke, Phys. Rev. B **55**, 10392 (1997).
- [33] Sourisseau C., M. Fouassier, M. Alba, A. Ghorayeb, and O. Gorochov Mat. Sc. Eng. **B3**, 119 (1989).
- [34] Sourisseau C., F. Cruege and M. Fouassier and M. Alba, Chem. Phys. **150**, 281 (1991).
- [35] R. Fivaz and Ph. E. Schmid, pp. 344-384 de réf. [21].
- [36] V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo, and Vasanelli L. Il nuovo cimento **47B**, 101 (1978).
- [37] W. Kautek., J. Phys. C. **30**, 519(1982).
- [38] M.K. Argawal, P. Patel, and O. Vijayan, Phys. Stat. Sol A **79**, 103 (1983).
- [40] J. Baglio, E. Kamieniecki, N. De Cola, C. Struck, J. Marzik, K. Dwight, and A. Wold, J. Solid State Chem. **49**, 166, (1983)
- [41] Ch. Sommerhalter *Photovoltaische Eigenschaften von nanostrukturierten Schichtgitterhalbleitern* Diploma Arbeit, Universität Konstanz, Deutschland (1996).
- [42] Ch. Sommerhalter, Th. W. Matthes, J. Boneberg, M. Ch. Lux-Steiner, and P. Leiderer, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1876 (1997).
- [43] M.K. Argawal, K. Nagreddy, and P. Patel, Krist. Tech. **15**, 65 (1980).
- [44] R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. **163**, **743** (1967).
- [45] S.H. El-Mahalawy and B. L. Evans, Phys. Stat. Sol (b) **79**, 713 (1977).
- [46] R.M.M Fonville, W. Geertsma, and C. Haas, Phys. Stat. Sol(b) **85**, 621 (1978).
- [47] J. Baglio, C. Calabrese, E. Kamieniecki, R. Kershaw, C. Kubiak, A. Ricco, A. Wold, M. Wrighton, and G. Zoski, J. Electrochem. Soc. **129**, 1461 (1982).
- [48] C. Lévy-Clément, R. Tenne, dans réf. [23], pp. 155-194.
- [49] W. Kautek, H. Gerischem, and H. Tributsch, J. Electrochem. Soc. **127**, 2471 (1982).
- [50] D. Mahalu, Jakubowicz, A. Wold, and R. Tenne, Phys. Rev. B, **38**, 1533 (1988).
- [51] H.J. Lewerenz, S.D. Ferris, C.J. Doherty, and H. J. öemy, J. Elec. Chem. Soc. **129**, 418 (1982).
- [52] T. J. Wieting and A.D. Yoffe, Phys. Stat. Sol. **37**, 353 (1970).
- [53] K.M. Schindler, M. Birkholz, and M. Kunst, Chem. Phys. Let. **173**, 513 (1990).
- [54] V. Donay V. and O. Gorochov, J. De Chimie Physique **83**, 4 (1986).
- [55] B. Mrstick, R. Kaplan, T. Reinecke, and M. Van Hove, S. Tong, Phys Rev. B **15**, 897 (1977).
- [56] A.L. Tan, Journal of Molecular Structure **363**, 303 (1996).
- [57] I.T. McGovern, E. Dietz, H. Rotermund, Bradshaw, A.M., W. Braunm V. Radlik, and J.F. McGilp, Surf. Sci, **152/153**, 1203 (1985).
- [58] W. Jaegermann, F.S. Ohuchi, and B.A. Parkinson, Surf. Sci. **201**, 211 (988).
- [59] W. Jaegermann, C. Pettenkofer, and B.A. Parkinson, Phys. Rev. B **42**, 7487 (1990).
- [60] J.R. Lince, D.J. Carré, and P.D. Fleischauer, Phys. Rev. B **36**, 647 (1987).
- [61] A. Klein, M. Lux-Steiner, E. Bucher, C. Pettenkofer, J. Lehmann and W. Jaegermann, Appl. Surf. Sci. **70/71**, 470 (1993).
- [62] A. Klein, M. Lux-Steiner, E. Bucher, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, Surf. Sci. **321**, 19 (1994).
- [63] F. Decker, B. Scrosati, and G. Razzini, dans réf. [23], pp. 127-154.
- [64] T. Spalvins, ASLE Trans. **14**, 267 (1971).
- [65] J.R. Lince and P.D. Fleischauer, J. Mater. Res. **2**, 827 (1987).

- 
- [66] P.D. Fleischauer, *Thin Solid Films* **154**, 309 (1987).
- [67] S. Fayeulle, P.D. Ehni, and I.L. Singer, in *Mechanics of Coatings*, Leeds-Lyon 16, Tribology Series, vol. 17, pp. 129-138, D. Dowson, C.M. Taylor, and M. Godet, editors, Elsevier 1990.
- [68] J. Moser, H. Liao, and F. Lévy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 624 (1990).
- [69] J. Moser and F. Lévy, *J. Mat. Res* **7**, 734 (1992).
- [70.] J. Moser and F. Lévy, *J. Mater. Res.* **8**, 206 (1993).
- [71] J. Moser and F. Lévy, *Thin Solid Films* **240**, 56 (1994).
- [72] J. Moser, F. Lévy, and F. Bussy, *J. Vac. Sci. Techn. A* **12**, 494 (1994).
- [73] J. Moser, *Croissance et caractérisation de couches minces lubrifiantes de sulfure de molybdène*, Thèse 1109 l'EPFL, CH-Lausanne (1992).
- [74] M. Hirano and M. Shojiro: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 683 (1985).
- [75] M. Regula, C. Ballif, J. Moser, et F. Lévy, *Thin Solid Films* **280**, 67 (1996).
- [76] M. S. Donley, P.T. Murrey, S.A. Barber, and T.W. Haas, *Surf. Coat. Technol.* **36**, 329 (1986).
- [77] W.K Hoffmann *J. Mater. Sci.* **23**, 3981 (1988).
- [78] G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, M. Kunst, J. Luck, and H. Tributsch, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1261 (1988).
- [79] P. Pramanik and S. Bhattacharya, *Mat. Res. Bull.* **25**, 15 (1990).
- [80] K.C. Mandal, O. Savadogo, *Japanese Journal of applied physics* (1991).
- [81] E.A. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, and C. Lévy Clément, *Thin Solid Films* **280**, 86 (1996).
- [82] D. Yang, S. J. Sandoval, W. Divigalpitaya, J.C. Irwin, and R.F. Frindt, *Phys. Rev. B* **43**, 12053 (1991).
- [83] X. Zhou, D. Yang, R.F. Frindt *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1137 (1996).
- [84] F. Ohuchi, T. Shimada, B.A. Parkinson, K. Ueno, and A. Koma, *J. Cryst. Growth* **111**, 1033 (1991).
- [85] S. Tiefenbacher, H. Sehnert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, *Surf. Sci.* **318**, 1161 (1994).
- [86] J.C. Wang, M.T. Hepworth, and K.J. Reid, *Plating and Surface Finishing*, July 1990, 60-64.
- [87] A. Jäger-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner, E. Bucher, L. Scandella, A. Schumacher, and R. Prins, *Appl. Surf. Sci.* **65**, 465 (1993).
- [88] A. Jäger-Waldau and E. Bucher, *Thin Solid Films* **200**, 157 (1991).
- [89] A. Jäger-Waldau, M. Ch. Lux-Steiner, G. Jäger-Waldau, and E. Bucher, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 731 (1993).
- [90] M. Genut, L. Margulis, G. Hodes, and R. Tenne, *Thin Solid Films* **217**, 91 (1992).
- [91] M. Genut, L. Margulis, R. Tenne, and G. Hodes, *Thin Solid Films* **219**, 30 (1992).
- [92] G. Salitra, G. Hodes, E. Klein, and R. Tenne, *Thin Solid Films* **245**, 180 (1994).
- [93] A. Ennaoui, S. Fiechter, K. Ellmer, R. Scheer, and K. Diesner, *Thin Solid Films* **261**, 124 (1995).
- [94] J. Pouzet and J.C. Bernède, *Materials Chemistry and Physics* **36**, 304 (1994).
- [95] C. Ballif, M. Regula, P.E. Schmid, M. Remškar, R. Sanjinés and F. Lévy, *Appl Phys. A* **62**, 543 (1996).
- [96] E. Gourmelon, O. Lignier, H. Hadouda, G. Couturier, J.C. Bernède, J. Tedd, J. Pouzet, and J. Salardenne, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **64**, **115** (1997).
- [97] O. Lignier, G. Couturier, J. Tedd, D. Gonbeau, and J. Salardenne, *Thin solid films.* **299**, 45 (1997).
- [98] O. Lignier, « *Etude de la croissance et des propriétés électroniques de couches minces du semiconducteur lamellaire WS<sub>2</sub> pour applications photovoltaïques.* » Thèse 1786, Université de Bordeaux 1, 1997.
- [99] R. Tenne, E. Galun, A. Ennaoui, S. Fiechter, K. Ellmer, M. Kunst, Ch. Koelzow, Ch. Pettenkofer, and S. Tiefenbacher, *Thin Solid Films* **272**, 38 (1996).
- [100] E. Ponomarev, A. Katty, M. Neumann-Spallart, C. Lévy-Clément, pp. 73-91 de réf. [19].

- 
- [101] C. Ballif, M. Regula, F. Lévy, F. Burmeister, C. Schäfle, Th. Matthes, P. Leiderer, Ph. Niedermann, W. Gutmannsbauer, R. Bucher, J. Vac. Sci. Technol. A, in press (1998).
- [102] D. Tonti, F. Varsano, F. Decker, C. Ballif, M. Regula, and M. Remškar, J. Phys. Chem. B, **101**, 2485 (1997).
- [103] A. Matthäus, A. Ennaoui, S. Fiechter, S. Tiefenbacher, T. Kiesewetter, K. Diesner, T. Tsirlina and R. Tenne, J. Electrochem. Soc. **144**, 1013 (1997).
- [104] T. Tsirlina, S. Cohen, H. Cohen, L. Saphir, M. Peisach, R. Tenne, A. Matthäus, S. Tiefenbacher, W. Jaegermann, E.A. Ponomarev, and C. Lévy-Clément, Solar Energy Materials and Solar Cells **44**, 457 (1996).
- [105] B. Delmon, Catalysis Letters **22**, 1 (1993).
- [106] T. Spalvins, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 212 (1987).
- [107] M.R. Hilton and P.D. Fleishauer, Surface and Coatings Technology, **54/55**, 453 (1992).
- [108] T. Spalvins, Thin Solid Films **96**, 17 (1982).
- [109] J. Rechberger, P. Brunner, R. Dubach, Surface and Coatings Technology **62**, 393 (1993).
- [110] J. M. Martin, C. Donnet, Th. Le Mogne, and Th. Epicier, Phys. Rev. B **48**, 10583 (1993).
- [111] J. O. Besenhard, dans *Progress in intercalation research*, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn Editeurs, (Kluwer, Dordrecht 1994) pp. 457-508.
- [112] R. Wiesendanger, D. Anselmetti dans *Scanning Tunneling microscopy I*, Springer Series in surface sciences 20 (Springer, Berlin, Heidelberg 1992), pp 157-172.
- [113] K. Kobayashi and J. Yamauchi, Phys. Rev. B **51**, 17085 (1995).
- [114] A. Altibelli, C. Joachim, and P. Sautet, Surface Science **367**, 209 (1996).
- [115] M. Whangbo, J. Ren, S. N. Magonov, H. Bengel, B.A. Parkinson, and A. Suna, Surf. Sci. **326**, 311 (1995).
- [116] Th. W. Matthes, Ch. Sommerhalter, A. Rettenberger, J. Boneberg, M. Ch. Lux-Steiner, and P. Leiderer, submitted to Appl. Phys. A.
- [117] N. Magonov, M. Whangbo *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Allemagne), (1996).
- [118] H. Fuchs and T. Schimmel, Adv. Mater. **3**, 112 (1991).
- [119] T. Schimmel, H.Fuchs, S. Akari, and K. Dransfeld, appl. Phys. Lett. **58**, 1039 (1991).
- [120] W. Jaegermann, pp.195-282 de réf. [23].
- [121] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, Nature **360**, 444 (1992).
- [122] M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinès, F. Lévy, Appl. Phys. Lett. **69**, 351 (1996).
- [123] M. Remškar, Z. Škraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjinés, and F. Lévy, Advanced Materials, in press (1998).
- [124] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. Cohen, and R. Tenne, Nature **387**, 791 (1997)
- [125] N.W. Peterson and A.J. Nozik, dans réf. [23], pp. 298-317.
- [126] J.P. Wilcoxon and G.A. Samara, Phys. Rev. B **51**, 7299 (1995).
- [127] R.F. Khairutdinov, N Rubtsova, and S.M. Costa, Journal of Luminescence **68**, 299 (1996).
- [128] J.F. Li, D. Viehland, A.S. Bhalla, and L.E. Cross, J. Appl. Phys. **71**, 2106 (1992).
- [129] B.K. Miremadi, R. C. Singh, S. Roy Morrison, and K. Colbow, Appl. Phys. A **63**, 271 (1996).
- [130] *Thin Film Processes II*, Eds.: J. Vossen and W. Kern, Academic Press, San Diego (1991).
- [131] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Processes*, Springer, Heidelberg (1992).
- [132] P. Blood and J.W. Orton, *The electrical characterisation of semiconducteurs : majority carriers and electron states* dans Techniques of Physics 14, Academic Press Limited, London(1992).
- [132] *Powder Diffraction File*, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 1989: 2H-WS<sub>2</sub> (8-237), 3R-WS<sub>2</sub> (35-651).

- 
- [133] J.W. Orton, P. Blood, *The electrical characterisation of semiconductors : measurements of minority carrier properties*, n° 14 dans *Techniques of Physics*, Academic Press Limited, London(1990).
- [134] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 1 (1958).
- [135] J.W. Orton and M.J. Powell, *The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors*, *Rep. Prog. Phys.* **43**, 81 (1980).
- [136] D. Greenaway and G. Harbeke, *Optical properties and band structure of semiconductors*, Pergamon Press, Oxford (1968).
- [137] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [138] Ch. Bay, *Scanning Tunneling Microscopy and related techniques*, n°32 dans *Springer Series in Surface Science*, Springer Verlag, Berlin, (1992).
- [139] W. Kaiser and L. Bell, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1406 (1988).
- [140] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [141] D. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
- [142] N.A. Burnham, A.J.Kulik, G.Gremaud, P.-J. Gallo et F. Oulevey, *J. vac. Sci. Technol. B* **14** (2), 794 (1996).
- [143] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [144] J. Tersoff and D. Hamman, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [145] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1958, p. 154.
- [146] R.J. Hammer, *STM on Semiconductors*, pp. 83-129 de *Scanning Tunneling Microscopy I*, édité par H.J Güntherodt et R. Wiesendanger, n°20 dans *Springer Series in Surface Scienc*, Springer Verlag, Berlin, 2<sup>nd</sup> ed. (1994).
- [147] Th. W. Matthes, Ch. Sommerhalter, A. Rettenberger, M. Böhmisch, J. Boneberg, M. Ch. Lux-Steiner, and P. Leiderer, *Appl. Surf. Science*, in press.
- [148] Th. W. Matthes, Thesis, Universität Konstanz, Deutschland (1998).
- [149] Rumaner L. E., T. Tazawa, and F. S. Ohuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2451 (1994).
- [150] R. Bichsel and F. Lévy, *Thin Solid Films* **116**, 367 (1984).
- [151] M.R. Hilton and P.D. Fleischauer, *J. Mat. Res* **5**, 406 (1990).
- [152] B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7498 (1990).
- [153] S. Akari, R. Moeller, and K. Dransfeld, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 243 (1991).
- [154] A. Müller, *Polyhedron* **5**, 323 (1986).
- [155] A. Müller and E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1987) p. 516.
- [156] Th. Weber, private communication.
- [157] M.K. Agarwal, K. Nagi Reddy, and H.B. Patel, *J. Cryst. Growth* **46**, 139 (1979).
- [158] W. Jaegermann, 4<sup>th</sup> Euro-TMDC meeting, oral talk, Berlin, DE (1995).
- [159] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs*, Presses polytechniques romandes Lausanne (1995).
- [160] R.L. Petritz, *Phys. Rev.* **104**, 1508 (1956).
- [161] J.Y. Seto, *J.Appl.Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [162] C.H. Seager and G.E. Pike, *Appl.Phys.Lett.* **40**, 471 (1982).
- [163] M.V. Garcia and J.L. Morenza, *J. Phys. D* **18**, 2081 (1985).
- [164] Werner J.H., *Solid State Phenomena* **37-38**, 213 (1994).
- [165] J Bruce and R. Gordon, *Phys. Rev. B* **40**, 11 549 (1989).
- [166] L. Margulis, R. Tenne and S.Iijima, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **7**, 87 (1996).
- [167] B. Deroide, P. Belougne, J.C. Giuntini, and J.V. Zanchetta: *J. of Non-Crystalline Solids* **85**, 79 (1986).

- 
- [168] H. Kanda, T. Sekine, dans "Properties and Growth of diamond", G. Davies éditeur, EMIS data series vol. 9, Inspec eds Londres, (1994), pp.401-427.
- [169] D-B. Fischbach, dans *Chemistry and physics of carbon* vol. 7, P.L Walker Jr éditeur, Eds Marcel Decker N. Y. (1971), pp 1-105.
- [170] E. Galun, H. Cohen, L. Margulis, A. Vilan, T. Tsirlina, G. Hodes, R. Tenne, M. Hershinkel, W. Jaegermann, and K. Ellmer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3474 (1995).
- [171] E. Rasmanis, *Proc. Natl. commun. forum* **20**, 212 (1964).
- [172] R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiver, *J. of Catal.* **23**, 243 (1971).
- [173] H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, and S. Mørup, *J. Catal.* **68**, 433 (1981).
- [174] M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, and A. M. van der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100**, 953 (1991).
- [175] K.O. Donnell and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2924 (1991).
- [176] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, and P. Castrucci, *Phys. Rev. B* **45**, 8822 (1992).
- [177] C.H. Seager and G.E. Pike, *Appl.Phys.Lett.* **35**, 709 (1979)
- [178] J.W. Orton, B.J Goldsmith, M.J. Powell, and J. A. Chapman, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 757 (1980).
- [179] R.Chakrabati, B. Maiti, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, *Solar Energy materials and Solar cells* **43**, 237 (1996).
- [180] K. M. Doshchanov, *Semiconductors* **30**, 305 (1996).
- [181] R. E. Thomson and J. Moreland, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1123 (1995).
- [182] Ph. Niedermann, W. Hänni, N. Blanc, R. Christoph and J. Burger, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 1233 (1996).
- [183] Ph. Niedermann, W. Hänni, D. Morel, N. Skinner, P.F. Indermühle, N.F. de Rooij, P. A. Buffat, to be published in *Applied Physics A*.
- [184] M. Vögt, M.Ch. Lux-Steiner, H. Schweikardt, P. Dolatzoglou, M. Keil, W. Reetz and E. Bucher, *Proc.4<sup>th</sup> Int. Natl. PVSEC, IREE*, 493 (1989).
- [185] F. Burmeister, C. Schäfle, Th. W. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, and P. Leiderer, *Langmuir*, **13**, 2983 (1997).
- [186] G. Hodes, E. Watkins, D. Mantell, L.J. Brillson, M. Peisach and A.Wold, *J. App. Phys.* **71**, 5077 (1992).
- [187] K. Friemelt, M.Ch. Lux-Steiner and E. Bucher, 11<sup>th</sup> European Photovoltaics Solar Energy Conference, Montreux, (1992), p.950.
- [188] M. Vögt, K. Friemelt, M.Ch. Lux-Steiner, M. Keil W. Reetz and E. Bucher, 10<sup>th</sup> European Photovoltaics Solar Energy Conference, Lisbon, (1991), p.601.
- [189] A.A. McDaniel, J.W. Hsu, and A.M. Gabor, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3555 (1997).
- [190] M.A. Schneider, M. Wenderoth, A. J. Heinrich, M.A. Rosentreter, and R.G. Ulbrich, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1327 (1996).



## PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

---

### Publications

- “*Structural, chemical, and electrical characterisation of reactively sputtered  $WS_x$  thin films*”,  
M. Regula, C. Ballif, J. Moser, et F. Lévy, Thin Solid Films **280**, 67-75 (1996)
- “*Growth and electrical properties of reactively sputtered  $WS_x$  thin films*”,  
M. Regula, C. Ballif, et F. Lévy, Solid State Phenomena **51-52**, “Polycrystalline Semiconductors IV” (Sitec Publications, Switzerland, 1996), pp. 335-340.
- “*Preparation and characterisation of highly oriented, photoconducting  $WS_2$  thin films*”,  
C. Ballif, M. Regula, P.E. Schmidt, R. Sanjinés, M. Remškar, et F. Lévy, App. Phys. A **62**, 543 (1996).
- “*Nanoscopic trigonal pyramidal crystallites in  $WS_{2-x}$  sputtered thin films: a scanning tunnelling microscopy study of initial growth*”,  
C. Ballif, M. Regula, M. Remškar, R. Sanjinés et F. Lévy, Surface Science **366**, 703 (1996).
- “*Preparation and photoelectrochemistry of semiconducting  $WS_2$  thin films*”,  
D. Tonti, F. Varsano, F. Decker, C. Ballif, M. Regula et M. Remškar, J. Phys. Chem. B, **101**, 2485 (1997).
- “*Crystallinity and texture promotion in  $WS_2$  thin films*”,  
M. Regula, C. Ballif, M. Remškar et F. Lévy, J. Vac. Sci. Technol., A **15**, 2323 (1997).
- “*Submicron contacts for electrical characterisation of semiconducting  $WS_2$  thin films*”,  
C. Ballif, M. Regula, F. Lévy, F. Burmeister, C. Schäfle, Th. Matthes, P. Leiderer, Ph. Niedermann, W. Gutmannsbauer et R. Bucher, J. Vac. Sci. Technol. à paraître dans le numéro de mai/juin 1998.
- “*New crystal structures of  $WS_2$  : microtubes, ribbons and ropes*”,  
M. Remškar, Z. Škraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjinés, et F. Lévy, Advanced Materials, **10**, 246 (1998)
- “*In-situ TEM observation of nickel promoted  $WS_2$  thin film crystallization*”  
M. Regula, C. Ballif, F. Lévy, submitted to Journal of Crystal Growth

### Conférences

- 2<sup>nd</sup> EURO-TMDC workshop (Lausanne (CH), 30.9-1.10.94), contribution orale:  
“*Electronic and structural properties of  $MoS_x$  and  $WS_x$  thin film*”,  
C. Ballif, M. Regula, J. Moser, et F. Lévy.
- 3<sup>rd</sup> EURO-TMDC workshop (Paris (F), 3-4.3.95), contribution orale:  
“*Electronic and structural properties of  $MoS_x$  and  $WS_x$  thin film*”,  
C. Ballif, M. Regula, J. Moser, et F. Lévy.

- 
- Meeting of the Swiss Physical Society (Bern (CH), 23.-24.3.95), contribution orale: “*WS<sub>x</sub> thin films for photovoltaic application*”, C. Ballif, M. Regula, J. Moser, et F. Lévy.
  - 70ème Assemblée générale de la SVMT (Thoune (CH), 19.5.1995), poster: “*Composition and structure of sputtered MoS<sub>x</sub> and WS<sub>x</sub> thin films*”, C. Ballif, M. Regula, J. Moser, et F. Lévy.
  - 4<sup>rd</sup> EURO-TMDC workshop (Berlin (D), 14-15.9.95), contribution orale: “*Sputtering and annealing of WS<sub>x</sub> thin films for photovoltaic application*”, C. Ballif, M. Regula, M. Remškar, R. Sanjines et F. Lévy.
  - 188<sup>th</sup> meeting of The American Electrochemical Society, Inc 1995 (Chicago (USA), 8-13.10.95), contribution orale: “*Growth and structure of reactively sputtered WS<sub>x</sub> thin films*”, C. Ballif, M. Regula, M. Remškar, R. Sanjines et F. Lévy.
  - 5<sup>th</sup> EURO-TMDC workshop (Sesto-Moso (It) 9-10.2.1996), contribution orale: “*Electrical and structural properties of semiconducting WS<sub>2</sub> thin films*”, M. Regula, C. Ballif, M. Remškar, R. Sanjines et F. Lévy.
  - Meeting of the Swiss Physical Society (Neuchâtel (CH), 23.-24.3.97), contribution orale: “*Crystallisation promotion in WS<sub>2</sub> thin films for photovoltaic applications*”, C. Ballif, M. Regula et F. Lévy.
  - 44<sup>TH</sup> National Symposium of the American Vacuum Society, (San José,(USA), 20-24.10.1997), contribution orale: “*Submicron contacts for electrical characterisation of semiconducting WS<sub>2</sub> thin films*”, C. Ballif, M. Regula, F. Burmeister, C. Schäfle, Th. Matthes et F. Lévy.
  - Material research society, 1997 Fall Meeting (Boston (USA), 1-4.12.1997) contribution orale: “*Local probe investigation of the electrical properties of semiconducting layered compounds thin films*”, C. Ballif, M. Regula, F. Lévy, Ph. Niedermann, W. Gutmannsbauer et R. Bucher.
  - GAO/GSSI, 14<sup>th</sup> annual meeting 1998 (Fribourg (CH) 22.1.1998), contribution orale: “*Conductive AFM and submicron electrodes for investigation of semiconductor thin films*”, C. Ballif, M. Regula, F. Lévy et Ph. Niedermann.

## REMERCIEMENTS

---

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, le Prof. Francis Lévy, pour avoir eu confiance en ma conversion théorique-expérimentale et pour m'avoir fourni un sujet de travail passionnant. Son encadrement scientifique et ses encouragements ont été un apport précieux pour ce travail, tout comme la grande liberté (intra et extra muros) dont j'ai pu bénéficier durant ces 4 années.

Ce doctorat s'est déroulé simultanément à celui de Manfred Regula qui a excellemment préparé et caractérisé les couches minces étudiées dans ce travail. La collaboration permanente, l'atmosphère détendue et amicale du bureau PH D3-324 ont contribué aussi bien aux progrès scientifiques qu'à faire des années écoulées un plaisir plutôt qu'un pensum.

L'AFM et le STM tiennent une grande place dans ce travail. Je remercie donc Rosendo Sanjines pour son introduction aux mesures STM ainsi que pour son aide au niveau expérimental et dans l'interprétation des résultats. Les microscopistes acharnés et efficaces que sont Maja Remskar (Institut J. Stefan de Ljubjana) et Jacques Moser ont aussi contribué à l'avancement de la recherche et en sont chaleureusement remerciés. Je remercie également Philippe Schmid pour les discussions qui m'ont rendu attentif à des points scientifiques délicats. Que la disponibilité et les compétences techniques d'Henri Jotterand trouvent également ici l'expression de ma gratitude.

Ce travail est le fruit de plusieurs collaborations avec des institutions extérieures à l'Ecole: Dino Tonti et le Prof. Franco Decker (Université "La Sapienza", Rome) ont effectué les mesures électrochimiques sur les couches. Thomas Matthes et Christof Sommerhalter (HMI, Berlin) ont mené à bien les délicates mesures PITC. Philip Niedermann (CSEM, Neuchâtel) a fourni les pointes AFM en diamant dopé. Frank Burmeister et Claudia Schäfle (Université de Constance) ont effectué la déposition des micro-contacts. Les mesures RBS ont été réalisées par l'équipe du Prof. Jean Salardenne et Olivier Lignier (Université de Bordeaux). Que tous ces gens soient ici vivement remerciés.

Merci aux lecteurs attentifs des différents chapitres de cette thèse sans qui le présent document serait sans doute illisible: Stéphane Ramassoir Bolognini, Charles-Henri Kohli, Christophe Berthod, Alain Bally, Laurent Michel. Une mention spéciale pour Anton Vos qui a eu le courage et pris le Temps de relire l'entier du manuscrit.

Enfin je remercie tous les membres de l'Institut dont les compétences techniques scientifiques ou humaines m'ont permis de progresser (dans la science ou dans la vie), avec un clin d'oeil particulier aux secrétaires et apprenties du 3<sup>ème</sup>.



## CURRICULUM VITAE

<b>Prénom et nom</b>	Christophe Ballif
<b>Date de naissance</b>	7 décembre 1969
<b>Lieu de naissance</b>	Le Sentier (CH, VD)
<b>Nationalité</b>	Suisse

### Formation

- 85-88** Gymnase Cantonal de la Cité (Lausanne, Suisse) en section Latin-Mathématiques (X)
- 89-94** Etudes de Physique à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
- 92** Stage industriel de 3 mois chez Olympus à Tokyo (Japon)
- 94** Travail pratique de diplôme portant sur le théorème adiabatique en mécanique quantique et obtention du diplôme d'ingénieur Physicien EPFL
- 94-98** Assistant-doctorant à l'Institut de Physique Appliquée de l'EPFL

