

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

==--==--==

Unité de Formation et de Recherche
en Sciences Exactes et Appliquées

UFR-SEA

==--==--==

Laboratoire de Chimie Physique
et d'Electrochimie
(LCPE)



THESE

Présentée pour obtenir le grade de
Docteur
de l'Université de Ouagadougou
(Option Chimie-physique)

Par

Moussa BOUGOUMA

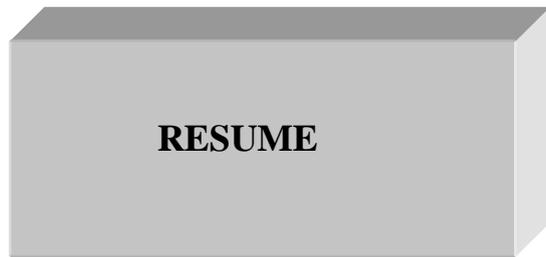
Thème

Synthèse et caractérisation de diseleniures lamellaires de métaux de transition MSe_2 ($M = Mo, W$) pour applications photo-électrochimiques

Soutenue le 08 octobre 2009 devant la commission d'examen :

Président : Monsieur Jean Boukari LEGMA, Professeur Titulaire, Université de Ouagadougou-Burkina Faso.

Membres : Monsieur Alassane ABDOULAYE, Maître de Conférences, Université Abdou Moumouni de Niamey-Niger, rapporteur
Monsieur Gbandi DJANEYE-BOUNDJOU, Maître de Conférences, Université de Lomé –Togo, Rapporteur
Monsieur Karfa TRAORE, Maître de Conférences, Université de Ouagadougou- Burkina Faso, Rapporteur
Monsieur Boubié GUEL, Docteur d'Etat ès-sciences physique, Maître Assistant, Université de Ouagadougou-Burkina Faso



L'objet de cette thèse consiste en l'élaboration de matériaux aptes à améliorer la photo-conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Pour ce faire nous nous sommes penchés sur les dichalcogénures lamellaires de métaux de transition de formule MSe_2 ($M = W, Mo$)

Après synthèse du composé à $750^\circ C$ par mélange en quantité stœchiométrique des éléments (métal et chalcogène) dans un tube de quartz scellé sous vide secondaire entre 10^{-5} et 10^{-6} torr, la poudre polycristalline obtenue est recuite à $1050^\circ C$ pendant cinq (5) jours dans un four de synthèse. Des poudres polycristallines dopées au niobium ou au rhénium à 1% atomique ont été aussi préparées et serviront de solutions mères pour la préparation de différentes dilutions.

L'étape suivante du travail a consisté à utiliser différentes techniques d'analyse (Diffraction aux rayons X, Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X, Microscopie électronique en transmission, Micro-gravimétrie, Cartographie) pour déterminer la structure et la microstructure des poudres polycristallines élaborées. Ces différentes analyses ayant montré que les poudres synthétisées sont homogènes et parfaitement cristallisées, nous avons envisagé leur utilisation pour l'élaboration de monocristaux par transport chimique en phase vapeur (TPV) en utilisant différents agents de transports tels que $TeCl_4$ et $SeCl_4$. Ces monocristaux se présentent sous forme d'empilements de feuillets qu'on peut facilement cliver en séparant les lamelles dans le sens naturel des couches.

Après différentes caractérisations de ces monocristaux qui ont montré leur aptitude à être utilisés pour différentes mesures physiques et électrochimiques, nous avons procédé à l'étude des propriétés semi-conductrices et photoconductrices de ces monocristaux. Les résultats obtenus par mesure de photo-courant montrent que les monocristaux de $MoSe_2$ et WSe_2 et ceux dopés au niobium manifestent une semi-conduction de type n. Le dopage au niobium des monocristaux améliore nettement le photo-courant. $TeCl_4$ se révèle incontestablement comme le meilleur agent transporteur des monocristaux de $MoSe_2$ et WSe_2 . Les valeurs de courant de saturation obtenus sont satisfaisants et atteignent une valeur maximale de 112 mA avec des monocristaux de $MoSe_2$ obtenus par transport avec $TeCl_4$, ce qui laisse bien augurer de l'utilisation de tels monocristaux en tant qu'électrodes de travail dans une cellule électrochimique à finalité appliquée telle que : conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, photo-électrolyse de l'eau...etc



REMERCIEMENTS

Monsieur Jean Boukari LEGMA, Professeur à l'Université de Ouagadougou et Directeur de cette thèse (LCPE), nous a fait l'honneur de nous accueillir dans son Equipe de Recherche en 2005. Nous nous souviendrons de son aide efficace et des critiques judicieuses qu'il nous a toujours prodiguées avec beaucoup de sollicitude. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de notre profonde gratitude et l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Qu'il nous soit permis d'exprimer à **Monsieur Harouna TRAORE**, Professeur à l'Université de Ouagadougou, nos très vifs remerciements, pour son apport très considérable que nous apprécions à sa juste valeur.

Madame Marie-Paule DELPLANCKE-OGLETREE, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, nous a fait l'honneur de nous accueillir au sein de son Equipe de Recherche (Service Matières et Matériaux, groupe Chimie Industrielle) pour la caractérisation de nos matériaux. Qu'elle soit très chaleureusement remerciée pour les critiques constructives et les conseils qu'elle nous a toujours prodigués.

Que le **Professeur Lucien D. BONOU** dont les précieux conseils nous ont été bien utiles, du début jusqu'à la fin de ce travail et pour l'intérêt qu'il a toujours su manifester envers nous et notre travail, soit chaleureusement remercié.

Qu'il nous soit permis d'adresser au **Docteur d'Etat Boubié GUEL** notre profonde gratitude pour avoir accepté de nous assister. L'intérêt qu'il a toujours porté à nos travaux, sa rigueur scientifique, ses judicieux conseils, les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui sont intimement associées à l'aboutissement du présent travail. Qu'il soit encore très profond pour son apport très considérable que nous apprécions à sa juste valeur.

dément remercié.

Nous remercions la **CUD** qui nous ont apporté une assistance considérable tant sur le plan matériel que financier.

Monsieur Karfa TRAORE, Maître de conférences à l'Université de Ouagadougou, a accepté de juger notre travail et de participer au jury : qu'il en soit chaleureusement remercié.

Monsieur Gbandi DJANEYE- BOUNDJOU, Maître de conférences à l'Université de Lomé a accepté de juger notre travail et de participer au jury : qu'il en soit chaleureusement remercié.

Monsieur Alassane ABDOULAYE, Maître de conférences à l'Université Abdou Moumouni de Niamey, a accepté de juger notre travail et de participer au jury : qu'il en soit chaleureusement remercié.

Nous tenons à remercier très sincèrement les **Professeurs Guy Venance OUEDRAOGO, Adama SABA, Raguilnaba OUEDRAOGO, Abdoul Dorosso SAMATE, BONZI/Yvonne COULYBALY** dont les conseils nous ont été forts utiles, pour notre initiation à la recherche lors de la

préparation du DEA en chimie. Nous leur exprimons également notre profonde gratitude pour les enseignements qu'ils ont bien voulu nous dispenser.

Nos collègues du laboratoire ont eu non seulement la patience de contenir nos défauts au cours de ces dernières années, mais aussi l'amitié de nous aider efficacement chaque fois que nous en avons eu besoin : Que les *Docteurs Souleymane KOLOGO, Alphonse KIEMBA, Tambi RAMDE, Monsieur Jacques SAWADOGO* et *Monsieur Maman Ahmed MAAZOU* soient assurés de notre sincère gratitude pour leur soutien sans faille et la sympathie dont ils nous ont toujours fait montre depuis notre arrivée dans le laboratoire.

Nous remercions toute l'équipe de recherche du service «Matières et Matériaux, groupe Chimie Industrielle» de la faculté des Sciences Appliquées (ULB, Belgique), pour l'aide que nous avons reçue lors de nos travaux scientifiques pendant nos séjours à l'ULB.

Nous sommes heureux d'exprimer nos remerciements à *Monsieur Pierre SANON*, au *Docteur Moussa SOUGOTI* et au Professeur *Antoine BERE* pour leur participation à la mise en marche de l'appareillage « du vide ».

Nous remercions le *Docteur Issa TAPSOBA* pour avoir accepté de lire notre manuscrit et d'y apporter des corrections.

Nos remerciements vont également à tous nos amis et camarades qui, d'une façon ou d'une autre, nous ont aidés à réaliser ce travail. Nous pensons particulièrement à *Patrice D. BAKOLO, Paul BALMA, Pascal DIPAMA, Bertin BAKOLO, Drissa. BAMOUNI* et *Seydou YAMEOGO*.

Nous remercions très sincèrement le grand frère *Daniel BOUGMA* et son épouse *Isabelle BOUGMA/KABORE* pour ce qu'ils ont toujours fait pour nous.

Enfin, je ne saurais oublier ma *Bien Aimée Lydie*. En témoignage d'Affection et d'Amour, pour ta Patience et tes Encouragements de tous les instants, soit en remerciée.

Nous vous en remercions

Dédicaces

A la mémoire de ma mère NAON Tébi Awa

A la mémoire de mon frère BOUGOUMA Joachim

A la mémoire de ma petite sœur BOUGOUMA Alimata Odile

A la mémoire de mon oncle IDO Billy

A mon père BOUGOUMA Tinnoaga

A mes frères et sœurs

A ma bien Aimée Lydie DIPAMA

A mes amis



SOMMAIRE

Introduction Générale	2
Bibliographie introduction générale	4
CHAPITRE I : Théorie générale simplifiée des semi-conducteurs	6
1.1- Les matériaux semi-conducteurs	7
1.2 - Bandes d'énergie et classification des solides	7
1.3 - Fonction de Fermi et classification des semi-conducteurs	8
1.4 - Classification des semi-conducteurs	10
1.4.1 - Semi-conducteurs intrinsèques	11
1.4.2 - Semi-conducteurs extrinsèques	11
1.4.2.1 - Semi-conducteur de type n	11
1.4.2.2 - Semi-conducteur de type p	12
1.5 - Quelques matériaux semi-conducteurs et leurs structures	13
1.5.1 - Eléments semi-conducteurs	13
1.5.2.- Composés semi-conducteurs : les dichalcogénures	
des métaux de transition	13
1.5.2.1 - Structures cristallines des dichalcogénures des métaux de transition	13
1.5.2.2 - Structure de bande des dichalcogénures des métaux de transition MX ₂	17
1.5.2.3 - Propriétés optiques des dichalcogénures	17
1.5.2.4 - Insertion d'un métal de transition dans les dichalcogénures	17
Bibliographie chapitre I	22
CHAPITRE II : Appareillage et méthodes expérimentales	23
2.1 – Introduction	24
2.2 - Appareillage utilisé pour l'élaboration des matériaux	24

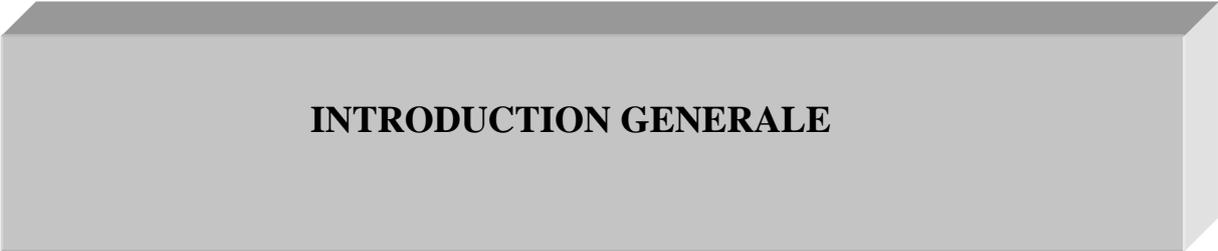
2.2.1 - La pompe à vide secondaire	24
2.2.2 - Le four de synthèse	25
2.2.3- Le four de croissance	26
2.3- Techniques expérimentales d'élaboration des matériaux	27
2.3.1-Technique expérimentale de synthèse des poudres polycristallines	27
2.3.2-Technique expérimentale d'élaboration des monocristaux (Transport Chimique en Phase Vapeur (TPV)	28
2.3.2.1- Principe du transport en phase vapeur	28
2.3.2.2- Transport en phase vapeur des poudres polycristallines	29
2.4- Méthodes expérimentales de caractérisation des matériaux	30
2.4.1 - Diffraction aux rayons X	30
2.4.2- Microscopie électronique et microanalyse X	32
2.4.3- Microscopie électronique en transmission	32
2.4.4 - Analyse par spectrométrie de fluorescence X	34
2.4.5- Caractérisation par méthode gravimétrique des poudres polycristallines	34
2.4.6- Mesure de conductivité électrique	35
2.4.7-Appareillage et principes expérimentaux des mesures photo galvaniques	36
Bibliographie chapitre II	41

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation structurale des diseleniures lamellaires de tungstène et de molybdène

3.1- Synthèse des poudres polycristallines de composition MSe_2 ($M = W ; Mo$) ; $Mo_{1-x}M'_xSe_2$ ($M' = Re ; Nb$) et $Mo_{1-x}W_xSe$ ($x' = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$)	44
3.1.1- Température de synthèse et de recuit des poudres polycristallines	44
3.1.2- Synthèse des poudres polycristallines	45
3.1.2.1- Cas des poudres de $MoSe_2$; WSe_2 et $Mo_{1-x}W_xSe_2$ ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75^\circ$)	45
3.1.2.2-Cas des poudres de $MoSe_2$ et WSe_2 dopées au niobium ou au rhénium	46
3.2- Caractérisation des poudres polycristallines synthétisées	46

3.2.1- Poudres polycristallines de composition MoSe_2 ; $\text{MoSe}_2 + 1\%$ at. Nb ; $\text{MoSe}_2 + 5\%$ at. Nb ; $\text{MoSe}_2 + 1\%$ at. Re et $\text{MoSe}_2 + 2,5\%$ at. Re	47
3.2.2 Poudres polycristallines de composition WSe_2 ; $\text{WSe}_2 + 1\%$ at. Nb ; $\text{WSe}_2 + 5\%$ at. Nb et $\text{WSe}_2 + 1\%$ at. Re	63
3.2.3- Poudres polycristallines de composition $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$	70
3.2.4- Caractérisation des poudres par micro-gravimétrie et microanalyse EDX	78
3.3- Discussion des résultats de la synthèse et de la caractérisation des poudres.	80
3.3.1- Stœchiométrie et diagrammes de diffraction des composés MSe_2 dopés et non dopés.	80
3.3.2- Dopage et mode d'insertion du niobium dans les MSe_2	82
3.3.3- Dopage et mode d'insertion du rhénium dans les MSe_2	84
3.4- Conclusion sur la synthèse et la caractérisation des poudres polycristallines	85
Bibliographie chapitre III	86
CHAPITRE IV : Transport Chimique en Phase Vapeur (TPV)	88
4.1- Introduction	89
4.2- Gradient de température et calibration du four de croissance cristalline.	89
4.3- Croissance cristalline des monocristaux	92
4.3.1 - Transport par le sélénium (Se)	92
4.3.2- Transport par le tétrachlorure de sélénium (SeCl_4)	93
4.3.3- Transport par le tétrachlorure de tellure (TeCl_4)	98
4.3.4- Transport des poudres polycristallines de compositions mixtes	107
4.4- Conclusion	110
Bibliographie IV	111
CHAPITRE V : Mesure de conductivité électrique	113
5.1- Introduction	113
5.2- MoSe_2 non dopé et $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb transportés par SeCl_4	112

5.3 - MoSe ₂ non dopé transporté avec TeCl ₄	117
5.4 - Monocristaux de composition WSe ₂ dopés (ou non) et Mo _x W _{1-x} Se ₂ (x = 0,25 ; 0,75).	120
5.5 - Conclusion sur les mesures de conductivités électriques	121
Bibliographie Chapitre V	122
CHAPITRE VI : Mesure de Photo-courant	124
6.1-Introduction	124
6.2- Choix de l'électrolyte support	124
6.3- Facteurs extérieurs indépendants de l'électrode et de la solution électrolytique	125
6.4- Etudes de différents types d'électrodes	126
6.4.1- Monocristaux de MoSe ₂ et WSe ₂ non dopés	126
6.4.2- Effet du dopage sur le photo-courant	131
6.4.3 - Etude des monocristaux mixtes Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂ et Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂	134
6.4.4- Influence de la longueur d'onde	136
6.5- Conclusion	139
Bibliographie Chapitre VI	140
CONCLUSION GENERALE	142
ANNEXE	146
Annexe A : Figures et Tableaux	147
Annexe A.1 : Figures	147
Annexe A. 2 : Tableaux	151
Annexe B : Diffraction des Rayons X et Microscopie électronique en transmission	152
Annexe B. 1 : Diffraction des rayons X	152
Annexe B. 2 : Microscopie électronique en transmission	153
Annexe C : Liste des travaux de la thèse de Doctorat Unique	155



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'utilisation intensive des énergies fossiles telles que le pétrole, le gaz et le charbon met en péril l'écosystème mondial. En effet, la combustion de ces énergies fossiles entraîne entre autre le dégagement de gaz carbonique, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète. Les conséquences d'un tel réchauffement pourraient être difficilement maîtrisables et catastrophiques, pour l'humanité, à long terme. Des efforts de recherche doivent donc être intensifiés, pour le développement de sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs. Entre autres formes d'énergies renouvelables préconisées, on peut citer : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique ...etc.

Mais le cas particulier du soleil comme alternative ou complément aux sources d'énergie fossiles est attrayant, pour les pays comme les nôtres (Burkina Faso, Niger, Togo, Mali,...) disposant d'un ensoleillement annuel important. En effet, il envoie chaque jour l'équivalent d'environ 100.000 milliards de TEP (tonnes équivalent pétrole). Alors que l'énergie primaire annuelle consommée dans le monde est de 9,58 milliards de TEP. On estime donc que si l'on arrivait à capter 0,01% de cette énergie, on pourrait se passer de gaz, de charbon, de pétrole et d'uranium.

Ainsi au cours des deux dernières décades, des efforts importants ont été développés dans le monde, pour réaliser des cellules solaires, essentiellement à base de silicium monocristallin. Aujourd'hui le prix élevé des matériaux utilisés et des technologies mises en œuvre limite la commercialisation de ces convertisseurs à quelques domaines particuliers. 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 silicium (Si) cristallin, implique la nécessité d'une épaisseur de 200 à 400 μm afin d'absorber la quasi-totalité de la lumière [1]. 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 [1]. Tous ces inconvénients limitent le rendement des cellules au silicium monocristallin.

Les chercheurs doivent donc s'investir d'avantage dans la recherche afin de proposer des matériaux semi-conducteurs autre que le silicium. C'est dans cette perspective que nous nous intéressons à la synthèse et à l'étude des diséléniures lamellaires de métaux de transition. L'émergence de ces matériaux, de formule MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Se}$) apparaît comme une solution alternative, pour produire des cellules solaires à faible coût et permettant ainsi de les

rendre compétitive, sur le marché de l'électricité. En effet, ces matériaux ont un haut coefficient d'absorption optique qui leur permet d'absorber la plus grande partie de la lumière sur une distance de l'ordre du micromètre. Ils ont aussi un gap compris entre 1 et 2 eV [2], donc bien adapté à l'étude du spectre solaire.

Les monocristaux de MoSe₂ de WSe₂ possèdent une stabilité chimique remarquable. En particulier, ils résistent bien à la photo-corrosion dans des cellules photo-galvanique [3]. D'excellents résultats obtenus dans des cellules photo électrochimiques (PEC) à base de monocristaux de ces matériaux donnent 14 à 17% de rendement [4, 5]. Les études montrent que ces résultats peuvent encore être améliorés. Ainsi, dans le présent travail, nous essayerons d'apporter notre contribution à l'amélioration de la photo-conversion de ces matériaux (MSe₂) essentiellement à travers leur condition d'élaboration.

Le travail se divise en deux grands ensembles :

1- La première partie est constituée des chapitres I et II.

Le chapitre I décrit succinctement les matériaux semi-conducteurs en général et les dichalcogénures en particulier. Le chapitre II donne une brève description de l'appareillage et des techniques expérimentales utilisées.

2- La deuxième partie constituée des chapitres III, IV, V et VI est consacrée aux résultats expérimentaux et discussions. Le chapitre III expose les résultats expérimentaux de la synthèse et la caractérisation des poudres polycristallines. Le chapitre IV est relatif aux résultats du transport chimique en phase vapeur (TPV). Le chapitre V traite des mesures de conductivité électrique. Le chapitre VI est consacré à la photo-électrochimie des matériaux dans des dispositifs exploitant l'effet photovoltaïque qui apparaît à la jonction semi-conducteur/électrolyte.

BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION GENERALE

- 1- C. BALLIF, Thèse N° 1787 présentée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1998.
- 2- J.A WILSON, A.D. YOFFE, *Adv. Phys.* 1969, 18, 193.
- 3- H. TRIBUTSCH, H. GERISCHER, C. CLÉMENT, and E. BUCHER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 83 (1979) 655.
- 4- F.R. FAN, H.S. WHITE, B.L. WHEELER, and A. J. BARD, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5142 (1980).
- 5- G. PRASAD AND N. SRIVASTAVA, *J. App. Phys.* 21, 1028 (1988).



PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I
THEORIE GENERALE SIMPLIFIEE DES
SEMI-CONDUCTEURS

1.1- Les matériaux semi-conducteurs

A l'état solide, on distingue quatre catégories de matériaux d'après leur aptitude à conduire le courant électrique [1] :

1- Les conducteurs (métaux et alliages) pour lesquels la conductivité électrique est toujours très importante, compte tenu du nombre très élevé de porteurs de charges que sont les électrons libres du réseau cristallin. Cette conductivité électrique est très élevée à 0 °K mais diminue sensiblement avec la température.

2- Les isolants qui s'avèrent être de très mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils ont une conductivité électrique nulle ou négligeable à 0 °K, sauf à très haute température ($T > 1000\text{K}$)

3- Les semi-conducteurs, catégorie de matériaux dont la conductivité électrique est comprise entre celle des métaux et celle des isolants. Elle s'étend ainsi de 10^3 S.m^{-1} à 10^{-4} S.m^{-1} [2]. Ils sont isolants à 0 °K et se différencient des métaux par trois caractéristiques principales : leur conductivité augmente quand la température s'élève ou lorsqu'ils sont soumis à un éclaircissement croissant, leur conductivité varie très sensiblement par addition de certaines impuretés en quantité bien déterminée (semi-conducteurs extrinsèques ou dopés).

4- Les supraconducteurs qui sont des matériaux qui, lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une température critique T_c , présentent deux propriétés caractéristiques fort intéressantes :

- Une résistance électrique nulle
- Un diamagnétisme parfait

1.2 - Bandes d'énergie et classification des solides

Les propriétés électriques des solides sont habituellement décrites en termes de bandes d'énergie qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ électrostatique créé par l'ensemble des noyaux atomiques et tous les autres électrons [3-6]. Lorsque des atomes isolés, qui sont caractérisés par des orbitales atomiques vides et des orbitales atomiques remplies sont assemblés en un réseau, des orbitales moléculaires se créent : l'orbitale moléculaire liante (**OM**) et l'orbitale moléculaire anti-liante (**OM***). Ces orbitales sont si voisines qu'elles forment essentiellement des bandes continues : les orbitales liantes remplies forment la bande de valence (BV) et les orbitales anti-liantes vides forment la bande de conduction (BC). Ces bandes sont séparées par une région interdite ou bande vide dont l'énergie notée E_g est de l'ordre de quelques électrons-volts (**figure 1.1**) : On l'appelle aussi gap (bande interdite).

Si la bande de valence contenant des électrons n'est que partiellement remplie à $T = 0 \text{ °K}$, le solide est un métal. Dans le métal, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent.

Si la bande de valence est complètement remplie à $T = 0 \text{ °K}$, le solide est soit un semi-conducteur, soit un isolant selon la largeur de la bande interdite E_g (séparation entre le haut de la BV et le bas de la BC) : On considère le solide comme un isolant si $E_g > 2\text{eV}$ et comme semi-conducteur si $E_g < 2\text{eV}$ [4, 7].

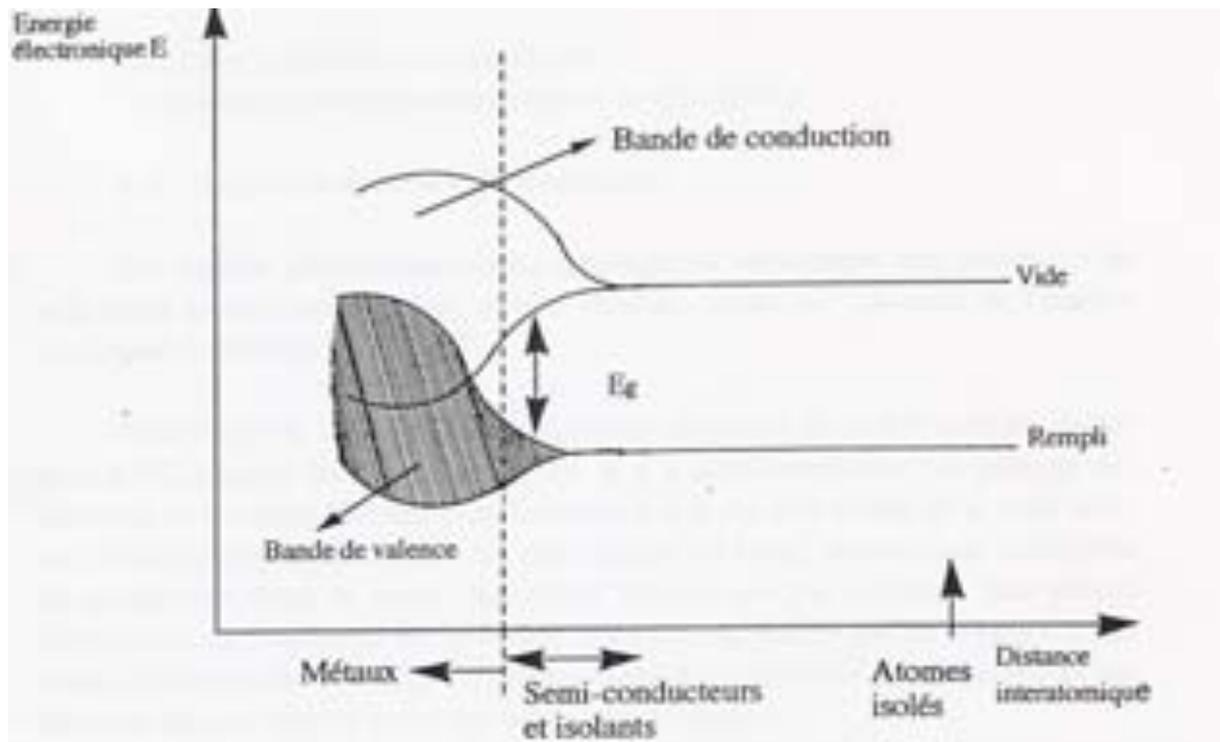


Figure 1.1: Formation de bandes d'énergies dans les solides par réunion des atomes isolés en réseau [8]

1.3 - Fonction de Fermi et classification des semi-conducteurs

Lorsqu'on élève la température du matériau cristallin, en particulier du semi-conducteur, on donne statistiquement une énergie cinétique aux électrons. Certains électrons peuvent quitter leur état lié et se déplacer dans le cristal. Ces électrons peuvent alors avoir des interactions avec les atomes du réseau. On crée ainsi des collisions entre les électrons et les atomes du réseau cristallin. L'agitation thermique va ainsi créer un déficit d'électrons dans la bande de valence. En réalité, cette absence d'électrons va permettre un mécanisme de conduction au niveau de la bande de valence. En effet, un électron de cette bande va pouvoir se déplacer vers un emplacement libéré par un électron voisin qui est parti vers la bande de

conduction. On peut aussi dire que l'électron qui est parti vers la bande de conduction a laissé une vacance ou lacune d'électron derrière lui, cette lacune pouvant être occupée par un électron de valence voisin, situé donc dans la même bande d'énergie. Cet électron de la bande de valence venant occuper la lacune a lui-même laissé derrière lui une lacune en faisant disparaître la première. Un nouvel électron de valence peut venir occuper cette nouvelle lacune et ainsi de suite. On a donc un chassé croisé perpétuel entre électrons et trous.

La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes (bande de conduction et bande de valence) à l'issue de ce chassé croisé perpétuel obéit à la statique de FERMI-DIRAC. La probabilité d'occupation du niveau d'énergie E étant donnée par la fonction de Fermi :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1.1)$$

E_F = énergie de fermi (énergie pour laquelle la probabilité d'occupation $f(E)$ vaut 1/2).

k = constante de Boltzmann = $8,62 \cdot 10^{-5}$ eV. K⁻¹ ; T = température absolue.

Pour un métal, les bandes de valence et de conduction se recouvrant partiellement E_F est situé dans l'une des bandes (**Figure 1.2a**) ; pour l'isolant et le semi-conducteur, E_F est situé dans l'intervalle E_g à mi-chemin entre la bande de conduction et la bande de valence (**Figures 1.2b et 1.2c**).

On calcule les densités de porteurs dans chaque bande, en faisant l'approximation du gaz d'électrons libres pour les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence en remplaçant la statistique de FERMI-DIRAC par celle de BOLTZMANN :

$$f(E, T) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (1.2)$$

On montre dans ces conditions [5] que la densité des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence sont respectivement données par les relations (1.3) et (1.4) :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (1.3)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Dans ces expressions, E_c désigne l'énergie du bord inférieur de la bande de conduction tandis que E_v celle du bord supérieur de la bande de valence. N_c et N_v désignent le nombre de

niveaux permis par unité de volume, pour les électrons libres de la bande de conduction et pour les trous de la bande de valence:

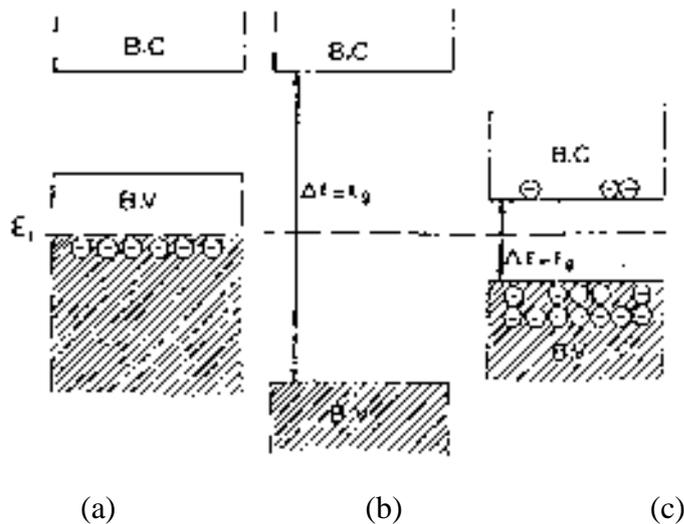
$$N_c = 2 \left[\frac{2\pi m_c kT}{h^2} \right]^{3/2} \quad (1.5)$$

$$N_v = 2 \left[\frac{2\pi m_v kT}{h^2} \right]^{3/2} \quad (1.6)$$

m_c et m_v sont les masses effectives respectivement dans les bandes de conduction et de valence.

Des relations (1-3) et (1-4), on déduit une relation entre n et p , indépendante de E_F , analogue à une loi d'action de masse :

$$n \cdot p = N_c N_v \exp(-E_g/kT) = n_i^2, \quad n_i : \text{densité de porteurs intrinsèques} \quad (1.7)$$



**Figure 1.2 : Différenciation métal (a) - isolant (b)– semi-conducteur (c).
B.V = bande de valence B.C = bande de conduction**

1.4 - Classification des semi-conducteurs

On peut effectuer la classification des semi-conducteurs selon leur conductivité : selon que la conductivité résulte de l'excitation des électrons propres du matériau ou de celle des impuretés qu'il contient, on parlera de semi-conductivité intrinsèque ou extrinsèque.

1.4.1 - Semi-conducteurs intrinsèques

On appelle généralement semi-conducteurs intrinsèques des matériaux de très haute pureté (moins d'un atome étranger pour 10^{10} atomes de l'espèce constituant le réseau).

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la concentration qui est la même pour les électrons que pour les trous augmente avec la température par suite de la disjonction croissante de paires électrons-trous, mais en définitive il y aura toujours :

$$n = p = n_i \quad (1.8)$$

et

$$E_F = \frac{E_c - E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \approx \frac{E_c - E_v}{2} \quad (1.9)$$

Le niveau de Fermi E_F est situé à mi-chemin entre la bande de conduction (E_c) et la bande de valence (E_v) (**figure 1.3a**)

1.4.2 - Semi-conducteurs extrinsèques

Le nombre de porteurs dans le semi-conducteur intrinsèque n'assure pas une conductivité suffisante, pour qu'on en tire profit. Pour augmenter la conductivité des matériaux semi-conducteurs intrinsèques, on modifie la proportion relative des trous et des électrons, par dopage, en introduisant des impuretés d'atomes en faible concentration dans le réseau cristallin intrinsèque : on obtient alors un semi-conducteur extrinsèque. Le dopage augmente considérablement la conductivité du semi-conducteur intrinsèque de type **n** ou de type **p**. Dans la pratique, il convient de choisir comme dopants des atomes d'un corps présentant un rayon peu différent de celui des atomes du réseau hôte, pour ne pas perturber l'édifice cristallin.

1.4.2.1 - Semi-conducteur de type n

L'addition dans le réseau cristallin d'impuretés d'atomes donneurs engendre des niveaux donneurs très proches de la bande de conduction de sorte que sous l'action d'une faible énergie, ils fournissent des électrons à la bande de conduction améliorant ainsi la conductivité. En effet, l'atome donneur perd ses ou son électron(s) en devenant un ion positif

ou trou. La plupart des trous du réseau intrinsèque disparaissent en piégeant un électron de sorte que les électrons deviennent majoritaires et les trous minoritaires ($n \gg p$).

Un exemple peut être trouvé dans l'introduction de l'arsenic, élément de la colonne VA de structure électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ dans le réseau cristallin du silicium, élément de la colonne IV A. En effet, sur ses cinq électrons périphériques, seuls quatre d'entre eux peuvent s'associer dans des liaisons chimiques au sein du réseau covalent du silicium, le cinquième inemployé dans les liaisons chimiques restant disponible pour la conduction. Ceux-ci créent un niveau donneur E_d proche de la bande de conduction de niveau énergétique E_c et fournissent des électrons à la bande de conduction du semi-conducteur. La conductivité est alors assurée par les électrons et le matériau est dopé n.

1.4.2.2 - Semi-conducteur de type p

L'addition dans le réseau cristallin d'un semi-conducteur intrinsèque d'impuretés d'atomes accepteurs engendre des niveaux accepteurs E_a très proches de la bande de valence (BV) de sorte que sous l'effet d'une très faible excitation, ils captent un électron de la bande de valence en y créant un trou. Ainsi à chaque atome accepteur introduit correspond une particule positive qui peut se déplacer au même titre qu'un autre porteur. La conductivité extrinsèque de type **p** se trouve ainsi améliorée car elle s'est enrichie en trous. Les trous constituent alors les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires ($p \gg n$).

Un exemple peut être trouvé dans l'introduction du gallium (colonne IIIA) de structure électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$, dans le réseau du silicium (colonne IV A). Lors de l'établissement des liaisons de covalence, il manquera à l'atome de gallium un électron, pour établir quatre liaisons de covalence avec l'atome de silicium afin de compléter son octet à 8 électrons. Un électron quitte une liaison covalente au niveau du réseau intrinsèque du silicium, pour compléter ce vide en laissant derrière lui un trou. Ainsi à plusieurs atomes de gallium introduits dans le réseau intrinsèque du silicium correspond plusieurs trous qui sont créés. Les trous deviennent majoritaires et le semi-conducteur est dopé **p**. De façon générale, pour un semi-conducteur extrinsèque, il en résulte une augmentation de la concentration en porteurs (électrons dans la BV, pour un semi-conducteur de type **n** et trous dans la BC, pour un semi-conducteur type **p**). La **figure 1.3** montre le mécanisme de conductivité dans les semi-conducteurs intrinsèques (a) et extrinsèques (b) de type **n** ou (c) de type **p**.

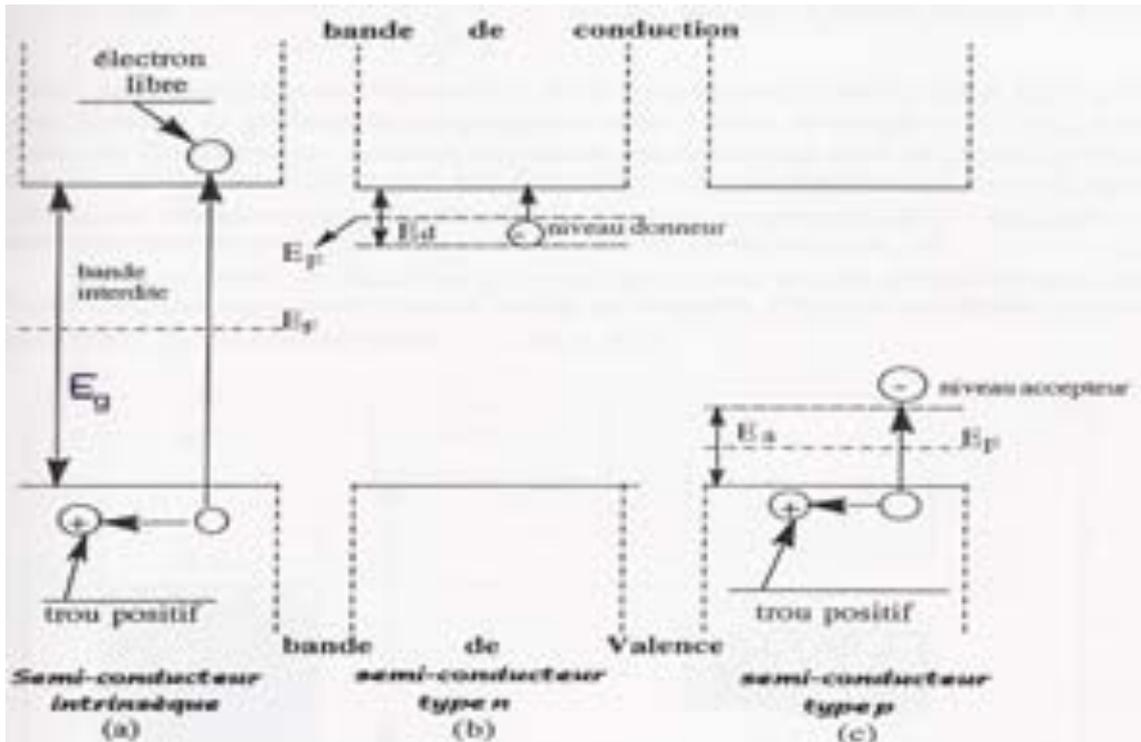


Figure 1.3: Mécanisme de la conductivité dans les semi-conducteurs:
Intrinsèque (a); de type n (b); de type (c) [4]

1.5 - Quelques matériaux semi-conducteurs et leurs structures

1.5.1 - Eléments semi-conducteurs

Le germanium et le silicium sont les mieux connus de tous les corps semi-conducteurs. Ils cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées du type diamant et fondent respectivement à 937°C et 1420°C. Le germanium a été le premier semi-conducteur utilisé. Le silicium est devenu le matériau prédominant (98% des composants solaires actuels).

1.5.2.- Composés semi-conducteurs : les dichalcogénures des métaux de transition

Les dichalcogénures constituent un important ensemble de matériaux présentant une structure lamellaire et une très grande anisotropie dans leurs propriétés physiques. Ces propriétés proviennent d'une superposition de feuillets comprenant une couche de cations prise en sandwich entre deux couches d'anions (**figure 1.4**) [9-11]. Dans ces composés, les liaisons sont différentes selon qu'elles soient dans un feuillet où entre feuillets; elles sont souvent ioniques, parfois covalentes dans un feuillet, mais de type Van der Waals donc relativement faibles entre feuillets, ce qui explique la grande facilité de clivage des cristaux.

1.5.2.1 - Structures cristallines des dichalcogénures des métaux de transition

La majorité des dichalcogénures de métaux de transition cristallisent avec une structure lamellaire qui dérive de la structure hexagonale de CdI_2 (**figure 1.5**) ou de la structure cubique de CdCl_2 . Dans ces deux structures le réseau anionique est un réseau compact qui ne diffère que par l'alignement relatif des deux couches d'anions à l'intérieur d'un sandwich : le cation métallique se trouve en coordinence de type octaédrique (**figure 1.6a**) dans un cas (structure de type, ZrSe_2 , ZrS_2), de type prismatique trigonal (**figure 1.6b**) dans l'autre (ex : WSe_2 , NbSe_2 , MoS_2). A l'interface des unités MX_2 existent des sites vacants dans le réseau hexagonal prismatique trigonal susceptible d'accueillir des ions ou des molécules.

Pour un même composé, des couches adjacentes peuvent s'empiler différemment les unes au dessus des autres. Ces variations dans les séquences d'empilement et la formation des couches successives le long de l'axe c de la maille hexagonale conduisent à un grand nombre de polytypes [12, 13] tridimensionnels dont les plus connus sont 2-H, 3-R, 4-H, ou 6-R (**figure 1.7**)

La maille élémentaire correspondant à chacune des structures de ces composés lamellaires contient n motifs structuraux. La structure est alors notée n-H ou n-R (n = 1, 2, 3, 4, 6) selon qu'elle possède une symétrie hexagonale ou rhomboédrique.

La détermination des paramètres c et a de la maille élémentaire du composé permet d'identifier la valeur de n pour chaque polytype. En effet, le rapport c /a des paramètres constitue un multiple d'ordre n d'un coefficient β de valeur théorique 1,633 pour un empilement hexagonal compact idéal.

Pour le cas particulier des systèmes Mo-Se, la littérature indique que trois phases sont susceptibles d'exister c'est à dire Mo_4Se_3 , MoSe_2 et MoSe_3 [14, 15]. Mais à l'heure actuelle seule MoSe_2 est connu sous deux polytypes c'est à dire 2-H et 3-R.

Pour les systèmes W-Se, seul WSe_2 est connu [16]. Il est non stœchiométrique et se présente sous la forme WSe_{2+y} où y varie entre -0,01 et +0,01 [17]. Son polytype est du type 2-H [18]

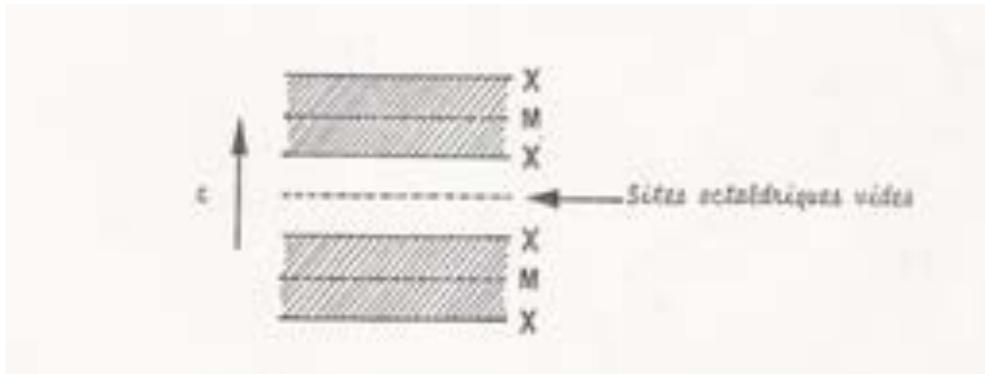


Figure 1.4: Schéma des feuillets X- M- X

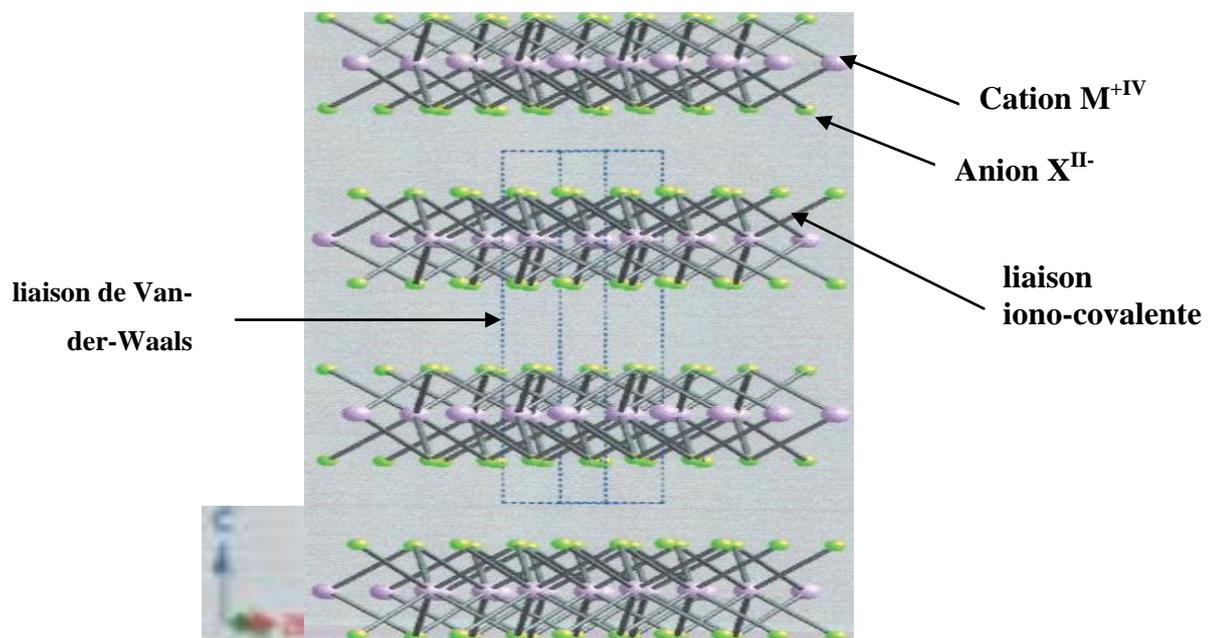


Figure 1.5: Structure lamellaire CdI_2 des composés MX_2

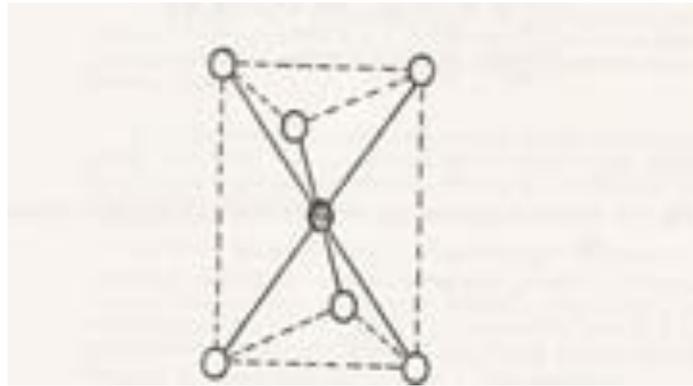


Figure 1.6a: coordination octaédrique

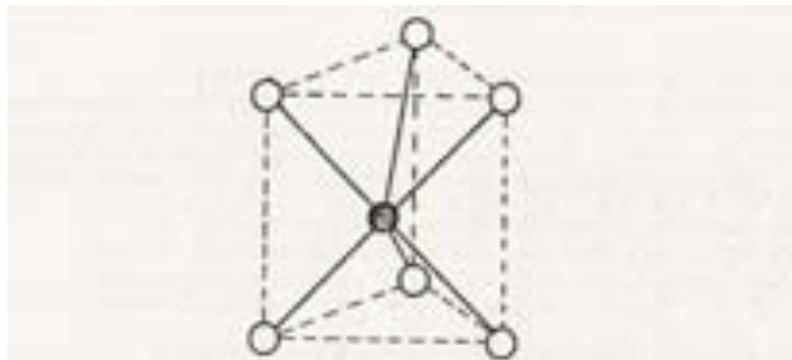


Figure 1.6b: coordination trigonale prismatique

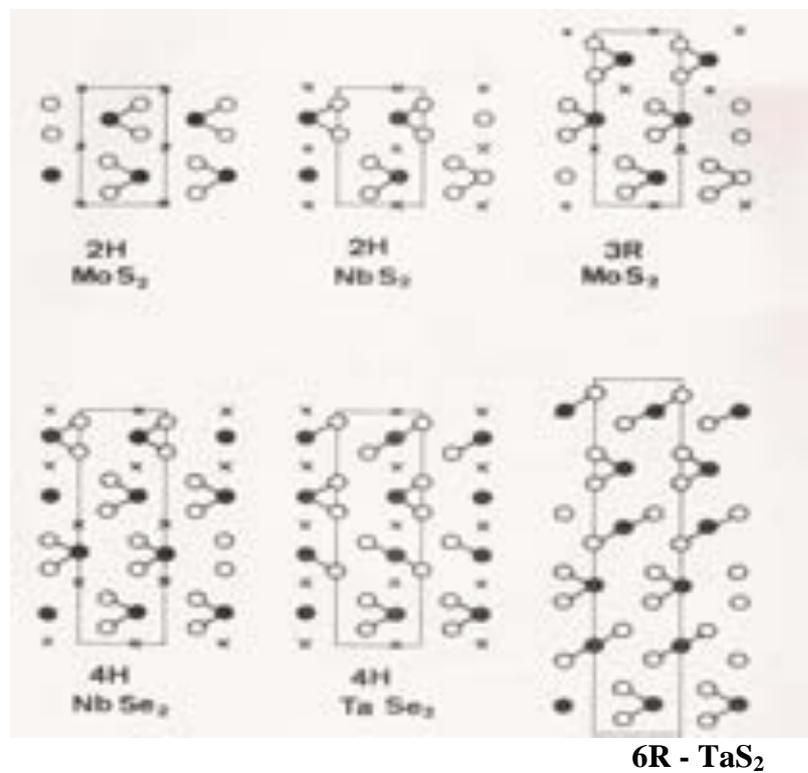


Figure 1.7 : Nomenclature des polytypes des dichalcogénures lamellaires MX_2 d'après la référence [15].

1.5.2.2 - Structure de bande des dichalcogénures des métaux de transition

MX_2

La structure lamellaire des dichalcogénures contient un métal dans un état d'oxydation +IV. L'équilibre des charges s'écrit alors $\text{M}^{\text{IV}+}(\text{Se}^{\text{II}-})_2$. Le métal peut adopter soit une coordinence octaédrique, soit une coordinence trigonale prismatique [9].

1- Si l'ion métallique est de coordinence octaédrique (comme dans le disulfure de zirconium ZrS_2), les états d (xy, xz, x^2-y^2, z^2) sont regroupés ensemble et séparés des états p du chalcogène (**figure 1.8a**)

2- Dans le cas où l'ion central est d'une coordinence trigonale prismatique, l'état z^2 est séparé des autres états d et se trouve au-dessus des états p du chalcogène ; c'est par exemple le cas du disulfure de molybdène ou molybdénite MoS_2 (**figure 1.8b**) qui est l'un des composés lamellaires le plus largement étudié.

Les travaux de TRIBUTSCH [19] ont permis d'obtenir des résultats sur quelques lamellaires. Selon l'auteur, la bande de conduction de MoS_2 large, de trois 3eV est constituée des orbitales 4d (xy, x^2-y^2) de Mo et des orbitales moléculaires anti-liantes. Une bande interdite large de 1,75 eV sépare l'orbitale non liante dz^2 saturée à deux (2) électrons de la bande de conduction (**figure 1.9a**). Cette orbitale moléculaire non liante s'étendrait sous forme d'une bande d'énergie large de 1eV. En dessous de cette bande z^2 et légèrement décalée de 0,1 eV se trouve la bande de valence (BV), constituée des orbitales moléculaires liantes σ (xz, yz, s, y, z). La principale différence entre le schéma de bande d'énergie de MoS_2 et de MoSe_2 (**figure 1.9b**) réside dans le fait que la bande interdite ne possède qu'une largeur de 1,4 eV pour MoSe_2 ; cette bande à une largeur de 1,57 eV dans le cas de WSe_2 .

1.5.2.3 - Propriétés optiques des dichalcogénures

Dans les domaines de l'infrarouge et du visible, les propriétés optiques des composés lamellaires MoX_2 et WX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) impliquent des transitions de types d-d : Ces transitions s'effectuent entre la bande z^2 et la bande de conduction.

Les photons absorbés doivent avoir une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite,

c'est-à-dire $h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g$, ce qui donne :

Pour MoSe_2 $E_g = 1,4$ eV, $\lambda = 887,9$ nm et

Pour WSe_2 $E_g = 1,57$ eV, $\lambda = 791,8$ nm

Ces longueurs d'ondes limites sont dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Des rayonnements de plus courte longueur d'onde, donc de plus haute énergie peuvent en outre exciter les électrons **p** de la bande de valence. Les trous générés dans de tels matériaux utilisés comme électrodes seront utiles dans les réactions de photo oxydation près du bord supérieur de la bande z^2 et n'entraîneront pas une rupture de liaisons comme cela c'est le cas dans GaAs ou CdSe.

1.5.2.3 - Insertion d'un métal de transition dans les dichalcogénures

Les faibles liaisons de Van der Waals entre feuillets permettent l'intercalation d'impuretés étrangères de natures diverses dans la région inter couches. Ce processus, bien connu dans le cas de TiSe_2 par exemple, s'avère susceptible d'entraîner une amélioration de la stœchiométrie, une variation de la structure cristalline ou même une variation de la position du niveau de Fermi [20, 21].

Pour les composés MoX_2 et WX_2 ($X=\text{S, Se}$), l'introduction d'un métal à haut degré de valence entraîne une déstabilisation de la coordination prismatique. Lors de l'intercalation d'un métal alcalin ($[\text{G.R.}] ns^1$), celui-ci transfère son électron dans la bande de conduction vide. Les dichalcogénures lamellaires MoX_2 et WX_2 deviennent métalliques et supraconducteurs [22].

L'intercalation d'un métal de transition dans ces composés lamellaires provoque la perte de leur caractère bidimensionnel et lamellaire. Le métal intercalé crée en effet des liaisons plus fortes que les forces originales de Van der Waals et leur confère un caractère tridimensionnel. Ce comportement est mis en évidence dans M_xNbS_2 [23] et Ni_xWS_2 [24] (M = métal de transition).

L'intercalation n'est pas le seul mode d'insertion d'un métal de transition dans le réseau lamellaire. Lors d'un dopage par un métal de transition, l'ion de transition peut aussi se substituer à un atome de métal dans un feuillet de composition MX_2 .

Lorsque les matériaux MoX_2 et WX_2 ($X = \text{S, Se}$) sont dopés avec des métaux tels que le niobium ou le rhénium, ils deviennent semi-conductrices (de type **n** ou **p**) [25-27]. A très forte concentration du dopant, ces matériaux lamellaires deviennent métalliques. Le métal intercalé a donc une stœchiométrie bien définie car sa concentration ne peut pas varier arbitrairement.

La synthèse des solutions solides mères polycristallines $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{Se}_2$ ($M = \text{Mo, W}$ et $M' = \text{Re, Nb}$), utilisées pour la préparation des solutions diluées à différentes concentrations

de x , doit donc tenir compte de la solubilité limite du métal M' dans la structure. Dans le cas de l'utilisation de Re, x est compris entre 0,02 et 0,03 [25,28]. Le système $M_{1-x}Nb_xSe_2$ présente, selon la littérature [25], l'intéressante propriété d'être complètement miscible quel que soit x .

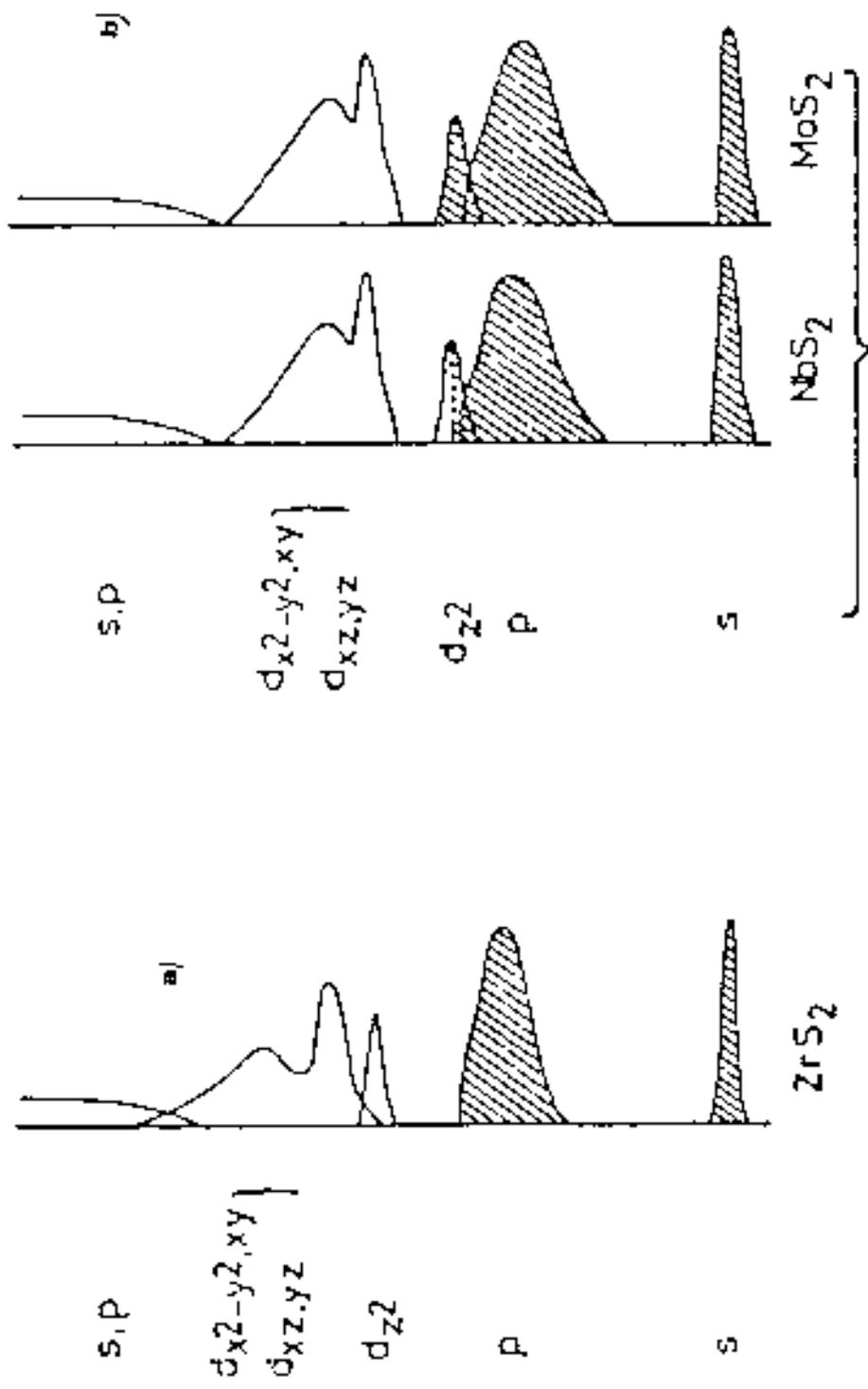


Figure 1.8 : Schéma de bande d'énergie pour les composés MX₂ bidimensionnels

a) Cas de la coordination octaédrique

b) Cas de la coordination trigonale prismatique. D'après la référence [9].

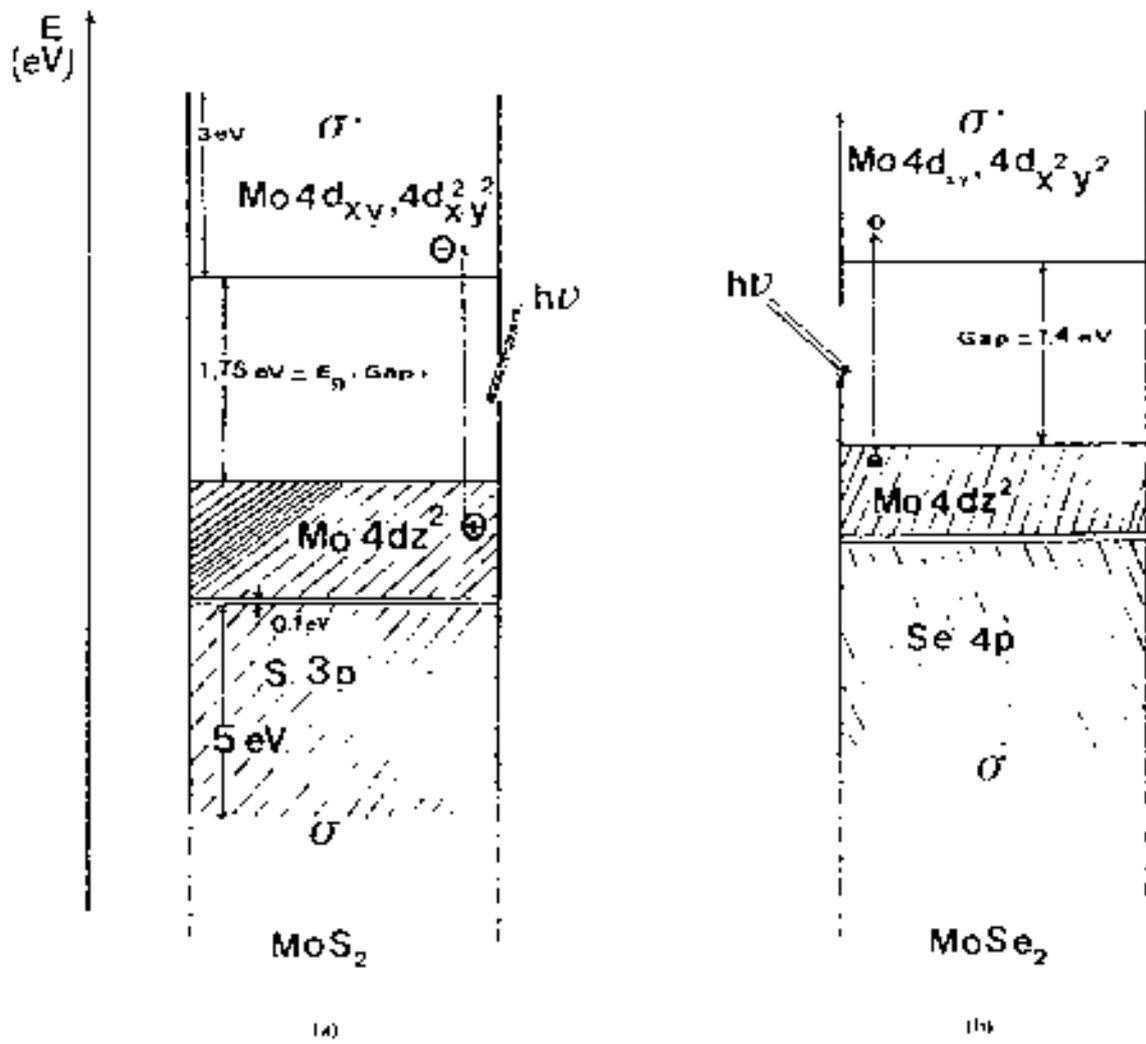


Figure 1.9 : Schéma simplifié de bande d'énergie d'après la référence [19]

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I et INTRODUCTION GENERALE

- 1- M. MOUNIC, *Semi-conducteurs, 1^{ère} partie*, Editions FOUCHER, Paris, (1972).
- 2- R. GUILLIEN, *Les semi-conducteurs*, Editions P.U.F, Paris, (1978).
- 3- A. CASALOT, A. DURUPHTY. *Chimie inorganique*; Edition Hachette, (1992), 463-468.
- 4- H. TRIBUTSCH: *J. Electrochem., sec., (vol. 1) (1978)*, 1086.
- 5- V.A. MYAMLIN and I.V. PLESKOV, *Electrochemistry of semi-conductors*, Editions Plenum Press, New-York, (1967).
- 6- A.K. JONSCHER, *Principles of semi-conductor device operation*, Editions Academic Press, New-York, (1980).
- 7- H. TRIBUTSCH, J.C. BENNET-J. *Electroanal. Chem. Interface. Electrochem.* 81 (1977), 169-174.
- 8- A.J. BARD, *Electrochimie : principes, méthodes, et applications*, Edition MASSON, Paris, (1983 ou 1963).
- 9- A. BALZAROTTI et M. PLACENTINI: *Electronic structure and electronic transitions in layered materials*, série A, 1976, Ed. V. Grasso.
- 10- N. D'OLIVERA. Thèse présentée à l'université de Provence ,1982.
- 11- M. CHAOUCH. Thèse présentée à l'université de Provence (1985).
- 12- A.A BALCHIN. *Crystallography and crystal chemistry of materials with layers STRUCTURES*, 1976, Ed. Dunod.
- 13- F. HULLIGER. *Structural chemistry of layer-type phases*, 1976, Ed. F. Levy.
- 14- J. C. WILDERVANCK. Thesis State University Groningen, 1970.
- 15- R. M. A. LIETH, J. C. J. TERHELL in: *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures (1977)*, Ed. R.M.A LIETH, D. Reidel Publ. Comp (Dordrecht).
- 16- 15 M. HANSEN IN : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, (1958), 1192.
- 17- W. T. HICKS: *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964), 1058.
- 18- O. GLEMSER, H. SAUER, and P. KONING: *Z. anorg. All. Chem.* 257 (1948), 241.
- 19- H. TRIBUSTCH et H. GERISCHER: *Ber. Bunsenges . Phys. Chem.*, 83 (1979), 1096.
- 20- T. GANDKE, L. LEY et M. CARDONA: *Phys. Rev. Let.* 38 (1977) 832.
- 21- T. GANDKE. L. LEY et M. CARDONA: *Phys. Rev. Let.* 38 (1977) 1033.
- 22- J.M. VANDENBERG et R.J.H. VOORHOEVE: *Optical And Electrical Properties*, 1976. Ed. P. A. Lee. Brighton.
- 23- K. AZENHOVER, J. VANDENBERG. P. COSSEE et J.N. HELLE: *J. Phys. Chem. Solids*, 31 (1970), 1057.
- 24- R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER: *J. Catal.*, 23 (1971). 243.
- 30- F. LEVY. Ph. SCHMID et H. BERGER: *Phil. Mag.*, 34 N°06 (1976). 1129.
- 31- RS. TITLE et M.W. SHAFER: *Phys. Rev. Lett.*, 28 (1972). 808.
- 32- T.J. WIETING: *J. Phys. Chem. Solids.* 31 (1970). 2148.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1 - Introduction

Dans ce chapitre, nous donnons d'abord une brève description de l'appareillage acquis dans le cadre du projet « Energie Solaire », pour l'élaboration des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition. Ensuite, une large place est faite au détail des techniques expérimentales utilisées.

2.2 - Appareillage utilisé pour l'élaboration des matériaux

L'appareillage utilisé dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des matériaux est composé d'une pompe à vide secondaire, d'un four de synthèse et d'un four de croissance cristalline.

2.2.1 - La pompe à vide secondaire

La pompe à vide secondaire de marque ILMVAC type DHV200M (**figure 2.1**) permet d'extraire l'air ou tout gaz contenu dans les tubes. Cette opération permet d'éviter l'oxydation éventuelle des produits lors de la synthèse ou du transport chimique en phase vapeur (TPV). Elle comprend un système de pompage à deux niveaux :

- Une pompe primaire permettant d'obtenir un vide primaire de l'ordre de 3 mbar et
- Une pompe secondaire permettant d'obtenir un vide secondaire compris entre 10^{-5} mbar et 10^{-8} mbar.

Ces pressions résiduelles sont mesurées par des jauges placées sur le corps de l'appareil.



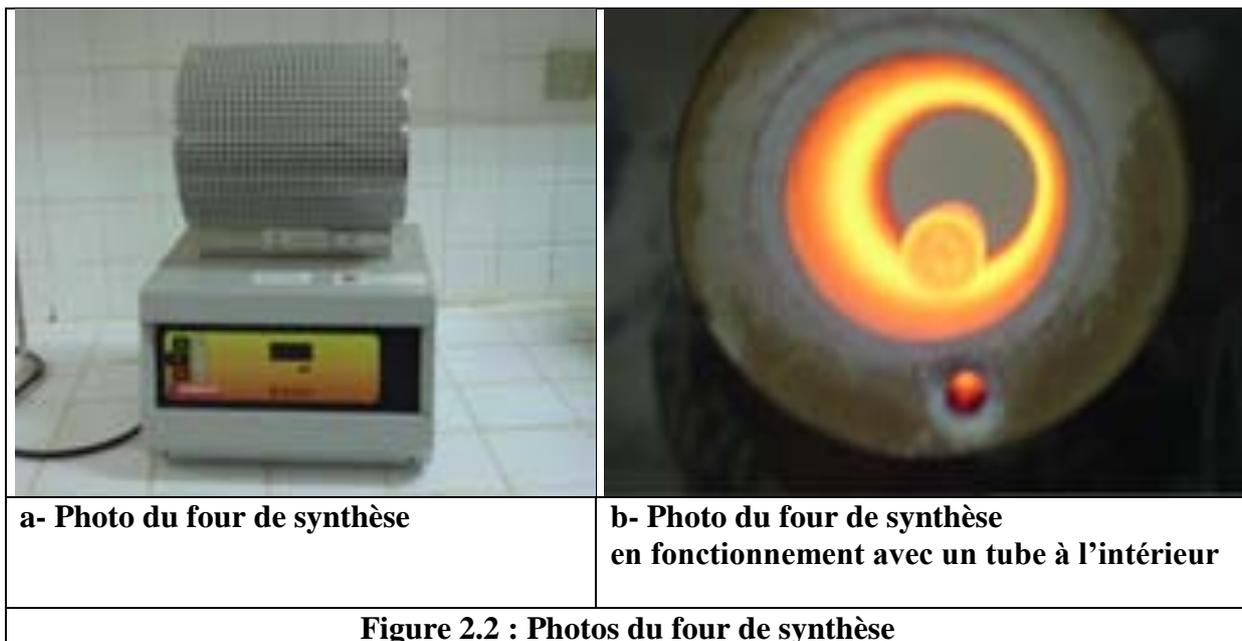
Photo 2.1 : Photo de la pompe à vide secondaire mettant en évidence des tubes sous vide

2.2.2 - Le four de synthèse

Le four utilisé pour les synthèses est un four CARBOLITE type 201 (**figure 2.2**). Il comporte des enroulements robustes pouvant supporter des échauffements de longues durées et une zone de chauffe sur laquelle la température se maintient constante, afin de permettre une meilleure homogénéité de la poudre polycristalline.

Le corps de chauffe est un tube cylindrique en céramique très réfractaire de longueur 500 mm et de diamètre intérieur 32 mm. La résistance électrique utilisée est constituée d'un fil de tantale de diamètre 1,44 mm bobiné directement sur le corps de chauffe. Elle permet d'atteindre une température maximum de 1200 °C. Le bobinage est recouvert d'une fine pellicule de ciment réfractaire destinée à éviter la dilatation des spires lors du chauffage.

Le four est équipé d'un système de réglage qui permet de fixer la température et la durée de chauffage. Cette température peut être obtenue par palier ou directement selon le mode de réglage.



2.2.3- Four de croissance

Le four utilisé pour la croissance cristalline est de type Lenton (**figure 2.3**). Il a trois zones de chauffage. Chaque zone pouvant atteindre une température maximum de 1200°C est shuntée par un rhéostat et commandé par un afficheur numérique.

Les afficheurs numériques (ou jauges), notés B1, B2 et B3 (un pour chaque zone du four), permettent le calibrage du four à l'aide d'un thermocouple extérieur Chromel / Alumel.



Figure 2.3 : Photo du four de croissance

3.3- Techniques expérimentales d'élaboration des matériaux

3.3.1-Technique expérimentale de synthèse des poudres polycristallines

La synthèse des poudres polycristallines de composition MoSe₂ et WSe₂ repose sur une équation simple :



où M représente le molybdène ou le tungstène métallique et X le sélénium.

Les produits « Aldrich » de pureté connue (99,99%) se présentant sous forme de poudres ou de granulés sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'un effilé en quantités stœchiométriques obtenues par pesée à 10⁻⁴ gramme près. L'enceinte réactionnelle est un tube en silice, de diamètre d = 8 mm et de longueur l = 120 mm. Elle est préalablement dégraissée à l'ajax commercial, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée. Elle est enfin séchée à l'étuve pendant au moins 24 heures à 110°C.

La quantité de produits introduits n'excède guère cinq (5) grammes, pour tenir compte des fortes pressions de vapeur des constituants en présence. Un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶ mbar est ensuite réalisé dans le tube grâce à la pompe à vide secondaire décrit précédemment. Une fois le vide secondaire atteint, les tubes sont scellés au chalumeau. Ils sont alors introduits dans le four de synthèse caractérisé par une zone sans gradient thermique. La température est portée, au bout de 48 heures, à la température de synthèse (Ts) égale à 750 °C, par paliers successifs. Ce palier permet d'éviter une surpression très importante au sein de l'ampoule par vaporisation totale du chalcogène au-delà de sa température d'ébullition (T_{eb} = 685 °C pour le sélénium).

La synthèse intervient en maintenant cette température pendant cinq (5) jours. Il en résulte un produit polycristallin noir, après arrêt et refroidissement du four pendant une demi-journée. Cette poudre, après un broyage et récupération de tous les résidus, est une nouvelle fois introduite dans une ampoule du même type, dégazée et scellée de nouveau sous vide. L'ampoule subit alors un recuit prolongé pendant sept (7) jours à une température de recuit Tr égale à 1050°C. Les ampoules sont retirées au bout de 12 heures après arrêt et refroidissement complet du four.

2.3.2-Technique expérimentale d'élaboration des monocristaux (Transport Chimique en Phase Vapeur (TPV)).

2.3.2.1- Principe du transport en phase vapeur

Le T.P.V. est l'une des méthodes de croissance les plus utilisées, pour l'obtention des cristaux de semi-conducteur complexes. Les réactions de transport chimiques sont des réactions renversables qui assurent dans une enceinte le déplacement d'un corps solide d'une zone donnée de température T_1 à une autre de température T_2 et ce, par l'intermédiaire de composés gazeux appelés agents de transport. Elles se produisent sous l'effet d'un gradient thermique. Cette méthode fait appel à deux techniques : La méthode du tube ouvert et la méthode du tube scellé. La méthode du tube scellé est celle utilisée dans le présent travail. Cette méthode est fréquemment utilisée, pour la préparation de cristaux massifs. La réussite de la technique nécessite un bon choix des différents paramètres suivants :

- le choix de l'agent de transport et de sa concentration,
- le choix de la concentration des éléments mis en jeu (Mo, W, Se).
- le choix du gradient de température $\Delta T = T_1 - T_2$

Pour que le transport d'un solide A soit théoriquement possible, il suffit qu'il puisse s'établir un équilibre hétérogène entre le solide A et un agent chimique quelconque B, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux. La réaction réversible s'écrit:



et intervient dans un gradient de température convenablement choisie. Ainsi, elle s'effectue à la température T_1 dans le sens 1, provoquant une pseudo sublimation du composé polycristallin $A(s)$. A la température T_2 , il se produit la réaction inverse (2) ce qui libère le composé dont la croissance cristalline peut ainsi s'effectuer. Si les températures T_1 et T_2 sont généralement fixées empiriquement, elles restent cependant conditionnées par les grandeurs thermodynamiques (influence de la constante K_p de la réaction de transport, influence de la pression et de la cinétique de croissance en phase vapeur) de la réaction hétérogène. Dans la majeure partie des cas, et en particulier pour tous les transports effectués dans le présent travail, $T_1 > T_2$. T_1 est la température de la zone chaude tandis que T_2 est la température de la zone froide encore appelée température de croissance.

2.3.2.2- Transport en phase vapeur des poudres polycristallines

Les enceintes de transport sont les mêmes que celles utilisées pour la synthèse. Elles sont nettoyées comme indiqué précédemment. Ici un soin particulier est accordé au nettoyage des tubes car toute trace d'impuretés sur la surface des enceintes de transport, constitue des sites favorables à la nucléation et limite l'obtention de cristaux massifs. Ainsi, la poudre polycristalline est introduite dans l'ampoule de transport à l'aide d'un effilé suffisamment long, pour ne pas souiller les parois du tube qui constitueront la zone de croissance. La masse de produit polycristallin mise en jeu n'excède pas 1 gramme (1g).

La pesée et l'introduction de l'agent de transport dans le tube de transport doivent se faire dans une boîte à gants dans le cas de l'utilisation d'agents de transports hygroscopiques tels que TeCl_4 ou SeCl_4 . A défaut de boîte à gants, l'introduction doit se faire rapidement. Une fois, l'agent de transport rajouté à la poudre polycristalline, le tube de transport est alors connecté immédiatement à la pompe à vide secondaire.

Après obtention préalable d'un vide primaire, dont le niveau est contrôlé par les jauges de la pompe à vide, les tubes de croissance sont piégés dans l'azote liquide, juste à l'extrémité contenant le produit et l'agent de transport. Cette opération a pour but d'empêcher la sublimation totale de l'agent de transport pendant le dégazage. Les tubes sont scellés au chalumeau oxyacétylénique après un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Dans le cas du transport par le sélénium, la quantité adéquate de sélénium est pesée et rajoutée au produit polycristallin dans le tube de croissance. Le tube est également scellé après un vide secondaire de 10^{-6} mbar.

L'enceinte contenant le solide pulvérulent et l'agent transporteur est maintenant prête pour la croissance cristalline. C'est ainsi que l'extrémité contenant le produit est placée dans la zone chaude tandis que l'autre extrémité occupe la zone froide (**figure 2.4**).

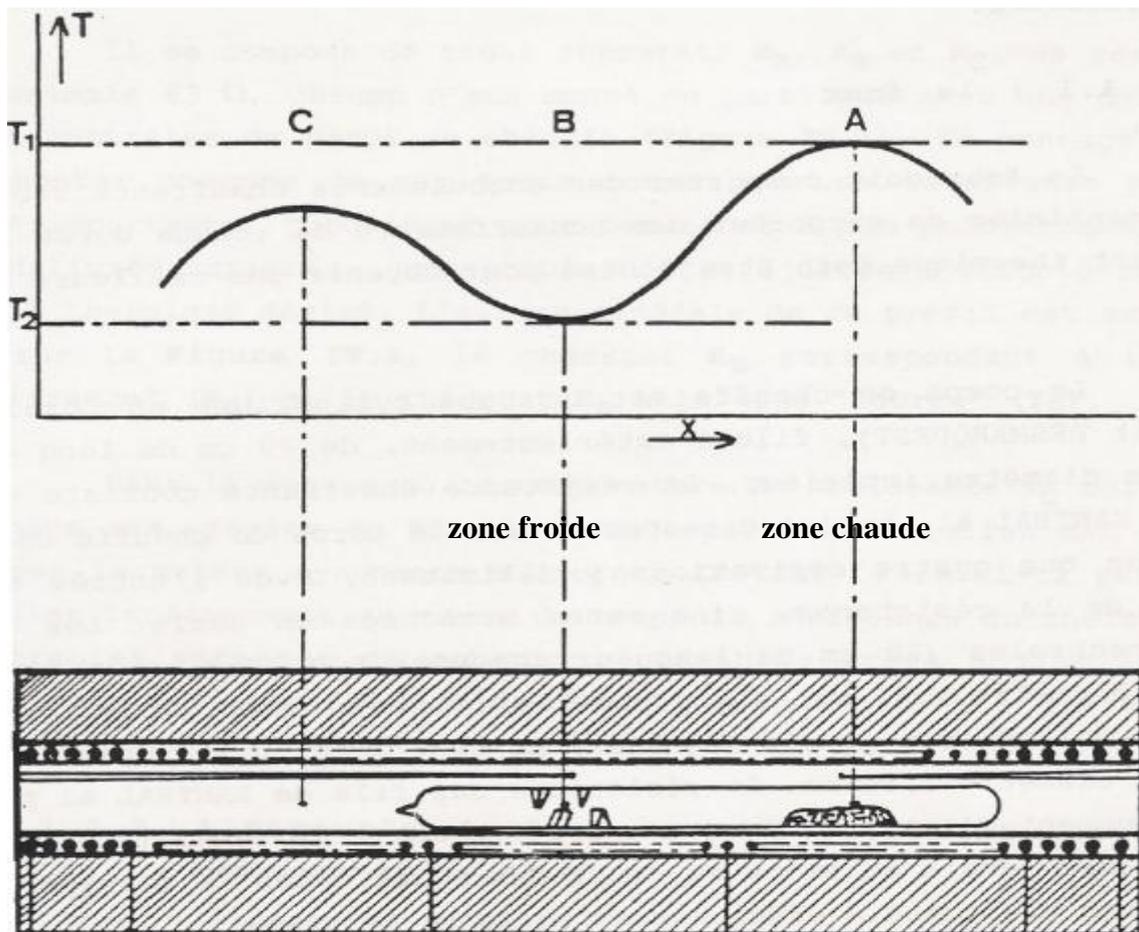


Figure 2.4 : Vu de l'enceinte de transport à l'intérieur du four de croissance : l'extrémité contenant la poudre polycristalline occupe la zone chaude tandis que l'autre extrémité occupe la zone froide (extrémité où doit se former les cristaux).

2.4- Méthodes expérimentales de caractérisation des matériaux

24.1 - Diffraction aux rayons X

Un contrôle de la qualité et de la structure de nos produits de synthèse est nécessaire. L'analyse à la diffraction aux rayons X donne de bonnes indications dans ce domaine et permet de ce fait l'identification précise du matériau en question. La structure des poudres polycristallines MSe_2 ($M = Mo, W$), $M_{1-x}M'_xSe_2$ ($M = Mo, W ; M' = Nb, Re$) et $Mo_xW_{1-x}Se_2$ ($x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$) obtenue par synthèse est contrôlée par diffraction de rayons X réalisée sur un diffractomètre RX à compteur D 5000 Siemens de la société Brücker, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Ce diffractomètre est piloté par un ordinateur utilisant les logiciels Diffrac Plus et Topas version 2.0, pour le calcul des paramètres de maille. Ces logiciels ont été utilisés pour déterminer les intensités des raies des spectres de diffraction, les paramètres de maille et les distances réticulaires d_{hkl} des différents échantillons. Les diffractogrammes

ont été enregistrés par pas de $\Delta(2\theta^\circ) = 0,02^\circ$, chaque pas durant 15 secondes, ce qui correspond à une vitesse de $0,08^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. L'indexation a été effectuée entre 10° et 70° .

Le principe de la méthode consiste à irradier la poudre polycristalline par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ . Les différentes familles de plans réticulaires d'indices de Miller (hkl) diffractent alors le faisceau incident pour des angles de diffraction 2θ selon la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.3)$$

où d_{hkl} caractérise la distance réticulaire qui représente l'intervalle entre deux plans parallèles consécutifs. L'intensité I_{hkl} de chaque rayon diffracté, proportionnelle à la densité électronique, s'avère caractéristique de la famille de plans réticulaires correspondants.

Pour chaque substance cristallisée, l'identification est rendue possible par comparaison des distances réticulaires obtenues à celles qui sont consignées dans les fiches de référence tirées des fichiers JCPDS [1]. L'analyse des diffractogrammes permet d'obtenir les informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).
- l'apparition de raies supplémentaires par rapport à un spectre connu, traduit la présence de phases étrangères ou l'existence de sur structures résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive ;
- un déplacement de raies auquel correspond une variation des distances réticulaires est la marque de l'existence d'une non stœchiométrie (insertion, substitution).

La détermination des structures cristallines se fait en ajustant systématiquement les paramètres structuraux (positions des atomes, par exemple) pour obtenir la meilleure correspondance possible entre les intensités I_{hkl} observées, qui sont proportionnelles au carré du facteur de structure, et celles calculées à partir d'un modèle de structure donné par les fichiers JCPDS. L'affinement de structure conduit à définir un facteur de raffinement R_{wp} qui traduit un agrément entre les valeurs expérimentales observées et les valeurs calculées. En général, une valeur de R_{wp} inférieure à 20 % est jugée acceptable, pour l'affinement de structure.

2.4.2- Microscopie électronique et microanalyse X

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (la matière). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires détectés par les détecteurs (électrons secondaires, électrons rétro diffusés, photons X...). Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre. De nombreuses radiations sont ainsi produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'une zone de l'échantillon choisi. La mesure du rayonnement d'une radiation émise, constitue la source de nombreuses informations relatives à la nature, à la surface, au relief et à la composition chimique de la cible (l'échantillon). Le principe du MEB est de traduire, sous forme d'image ou de spectre, chaque signal émis par l'intermédiaire d'un détecteur approprié. Pour caractériser nos échantillons (poudre polycristalline et monocristaux), nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, de marque Philips de type JEOL JSM-6100 du service Matières et Matériaux (groupe Chimie Industrielle) de l'Université Libres de Bruxelles. Ce microscope possède une gamme de grossissement qui s'étend de 10 à 100 000 avec une résolution entre 4 et 10 nm.

2.4.3- Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons (utilise, comme rayonnement des électrons) et pouvant atteindre un grossissement 5 000 000. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince, sous un faisceau d'électrons utilisés en faisceau cohérent, et de visualiser soit la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction (**figure 2.5**). Il comporte deux principaux modes de fonction, suivant que l'on veut obtenir une image ou un diagramme de diffraction :

- **Mode image**

Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut par transparence observer une image de la zone irradiée.

- **Mode diffraction**

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons (onde De Broglie). Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont être diffractés, c'est -à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimant qui dévient les électrons).

Les caractérisations ont été faites à l'aide d'un microscope électronique Philips de type CM 20, au Service Matières et Matériaux de l'Université Libre de Bruxelles. Les différents enregistrements ont été faits sous une tension d'accélération de 200 Volts.

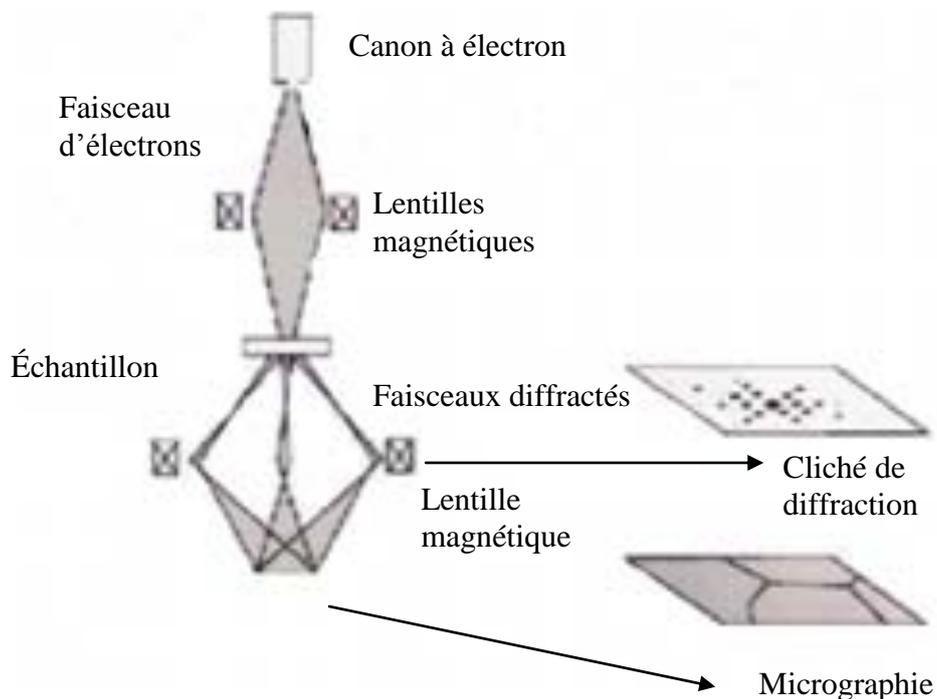


Figure 2.5: Principe du microscope électronique en transmission

2.4.4 - Analyse par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Ainsi lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autre, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. L'énergie des photons X est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. Ainsi, lorsqu'un photon X rencontre un atome, il a une probabilité d'éjecter un électron de cœur, par effet photo électronique. L'atome est alors dans un état excité. La désexcitation se fait par une transition électronique: un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique vide. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X ; soit ce photon sort de l'atome, c'est la fluorescence X ; soit il est capturé par l'atome même et provoque l'éjection d'un électron périphérique, c'est l'émission Auger.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Dans le cadre de nos analyses, l'appareil utilisé au Service de Matière et Matériaux (ULB) est un spectromètre XRF SRS 3000 Siemens (Société Bruker), utilisant le logiciel Spectra Plus.

2.4.5- Caractérisation par méthode gravimétrique des poudres polycristallines

La stœchiométrie des composés polycristallins MoSe_2 et WSe_2 est vérifiée en déterminant la teneur en métal du composé par une méthode gravimétrique [2]. Cette méthode est basée sur le fait que MSe_2 libère l'élément Se, par action de l'oxygène de l'air, les oxydes formés étant MoO_3 et WO_3 respectivement. L'oxydation à l'air est réalisée à la température de 800 °C environ. La détermination du rapport de la masse de MSe_2 de départ à la masse de l'oxyde métallique obtenu, permet de déterminer la masse de métal (Mo ou W) contenu dans le composé MSe_2 étudié. La masse en sélénium est estimée par soustraction entre la masse initiale de l'échantillon (MSe_2) et la masse du métal obtenu par calcul après la réaction d'oxydation.

2.4.6- Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique σ est une grandeur essentielle pour les semi-conducteurs qui peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur selon le niveau de dopage et la température. A température ambiante, les semi-conducteurs 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 semi-conducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, σ est proportionnel à la charge q , à la concentration p et à la mobilité μ des porteurs:

$$\sigma = qp\mu \quad (2.4)$$

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semi-conducteur 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.

Blood et Orton, dans les deux volumes "Electrical characterisations of semi-conducteurs" [3,4], exposent en détail la signification et les limites de ce type de mesures.

➤ Principe de la mesure

La conductivité électrique σ est obtenue par la mesure de son inverse, la résistivité ρ , selon la méthode dite "des quatre pointes" (celle utilisée dans le présent travail). Quatre électrodes à base de cuivre alignées et équidistantes viennent s'appliquer sur la surface plane de l'échantillon. Les contacts sont faits à la laque d'argent. Le courant I passe par les deux pointes extrêmes et la tension V est mesurée par les deux pointes centrales (**figure 2.6a**) L'échantillon (le monocristal) est découpé dans une forme bien régulière favorisant une distribution uniforme du courant par des équipotentielles perpendiculaires à un plan (**Figure 2.6b**).

La qualité des mesures dépend de :

- l'état de surface des échantillons (éviter les surfaces rugueuses ou poreuses)
- la taille des échantillons ($\sim 0.3\text{mm} < \text{longueur} < \sim 1\text{cm}$). Plus l'échantillon est grand, moins il y a d'incertitudes sur la mesure.

- la taille des contacts (réaliser des contacts fins).

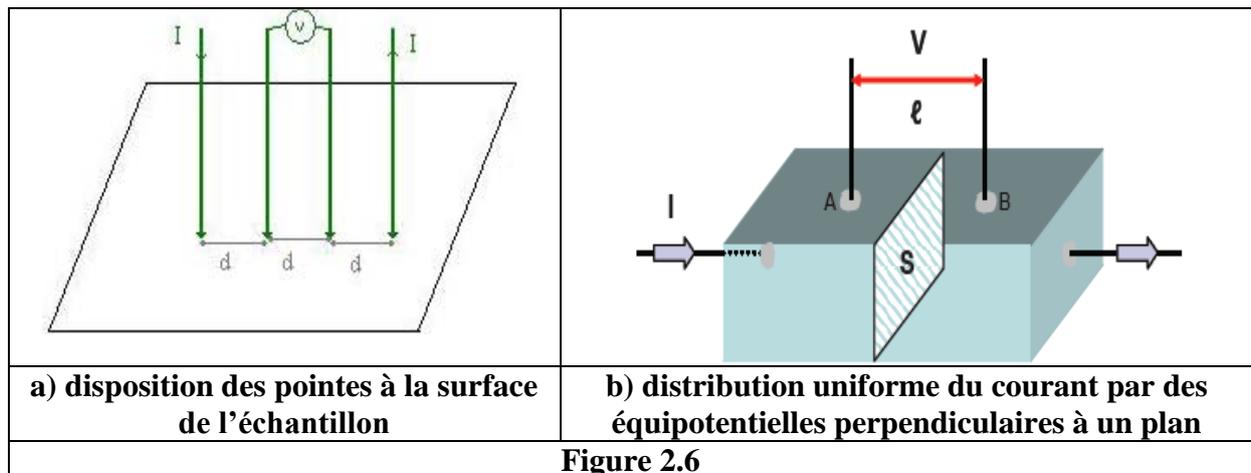
Dans ce travail, les mesures de conductivité électrique ont été effectuées au Campus de la Plaine dans le service : Matière Condensée et Résonance Magnétique (MCRM).

L'équipement ayant servi pour les mesures est un montage maison utilisant la méthode des quatre pointes décrit ci-dessus. L'échantillon dans son support est placé dans un Dewar rempli de sable auquel, on rajoute l'azote liquide. Les mesures se font en laissant s'évaporer l'azote liquide. Ce qui permet une élévation progressive de la température. Ainsi, les mesures ont été effectuées dans une gamme de températures allant de -196°C (77K) à 27°C (300K). Elles prennent 16 heures.

La résistivité ρ mesurée est reliée aux caractéristiques du barreau (de l'échantillon) par l'expression :

$$\rho = \frac{V_{AB}}{I} * \frac{S}{l} \quad (2.5)$$

(V_{AB} = potentiel entre A et B ; l = distance inter pointes ; S = surface de la section traversée par le courant, I = intensité du courant qui traverse la section S).



2.4.7-Appareillage et principes expérimentaux des mesures photo galvaniques

L'appareillage de mesure utilisé comporte deux parties essentielles :

1- Un montage en potentiostat associé à la cellule électrochimique. Le potentiostat utilisé pour nos mesures est de type PRT 20-2X TACUSSEL. Il assure une régulation automatique de la différence de potentielle imposée entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée.

2- Un dispositif optique permettant la photo excitation de l'électrode de travail

1-Montage en potentiostat

Ce montage représenté à **la figure 2.7**, se compose des unités suivantes :

1-Un potentiostat de type PRT 20-2X, dont la fonction de base a pour but de maintenir à une valeur déterminée (fixe ou variable) le potentiel de l'électrode de travail, indépendamment des autres facteurs intervenant dans le système électrochimique dont elle fait partie.

2-Trois électrodes sont reliées aux bornes de sortie du potentiostat :

-Une électrode de travail T, fabriquée à partir des monocristaux élaborés par transport chimique en phase vapeur (TPV).

- Une électrode au calomel située au voisinage immédiat de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique, servant d'électrode de référence R.

- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode inattaquable en fil de platine par où passe le courant électrique, nécessaire pour produire la d.d.p désiré : elle est notée **A**.

3- La cellule C, dans laquelle plonge les trois électrodes, est constituée d'un tube cylindrique en pyrex à fond de silice qui permet de récupérer au mieux la partie UV Visible du rayonnement lumineux.

4-Au cours des mesures, un agitateur, constitué d'une tige présentant à son extrémité basse un agitateur magnétique et solidaire d'un moteur adapté à son extrémité haute, assure le renouvellement de l'électrolyte au niveau de l'électrode de travail. Enfin, un thermocouple à mercure plongeant dans l'électrolyte permet de suivre l'évolution de la température du bain électrolytique.

5-Un mini voltmètre TACUSSEL contrôle les tensions asservies, qui peuvent varier entre +5V et -5V.

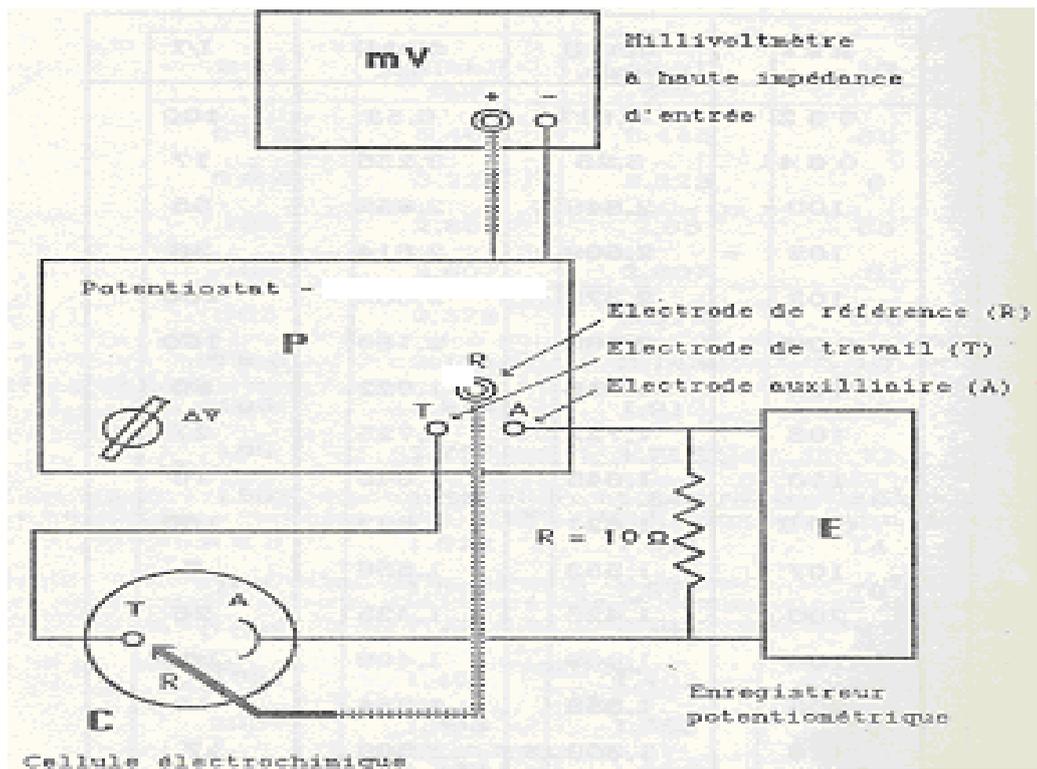


Figure 2.7 : Montage en potentiostat

2- Dispositif optique

Le dispositif de photo-excitation permet d'obtenir des intensités lumineuses assez importantes et une distribution spectrale identique en tous points de vue de la cellule de mesure. Le montage représenté par **la figure 2.8** comprend :

1-Une lampe quartz-iode à filament de tungstène, de puissance 100W, alimentée sous 12V par un transformateur connecté au secteur.

2-Un miroir concave et un miroir plan (orienté à 45°), dispositifs respectivement utilisés pour concentrer et réfléchir le rayonnement lumineux sur l'électrode photosensible.

3-un obturateur mobile, permettant d'isoler l'intérieur de la cellule du faisceau lumineux, pendant la mesure de l'intensité du courant à l'obscurité.

Tous les éléments de ce dispositif optique ont été montés sur un banc optique de manière à pouvoir opérer de bons réglages. Ce banc assure, par diverses fixations, le positionnement des différents éléments une fois les conditions optimales réalisées.

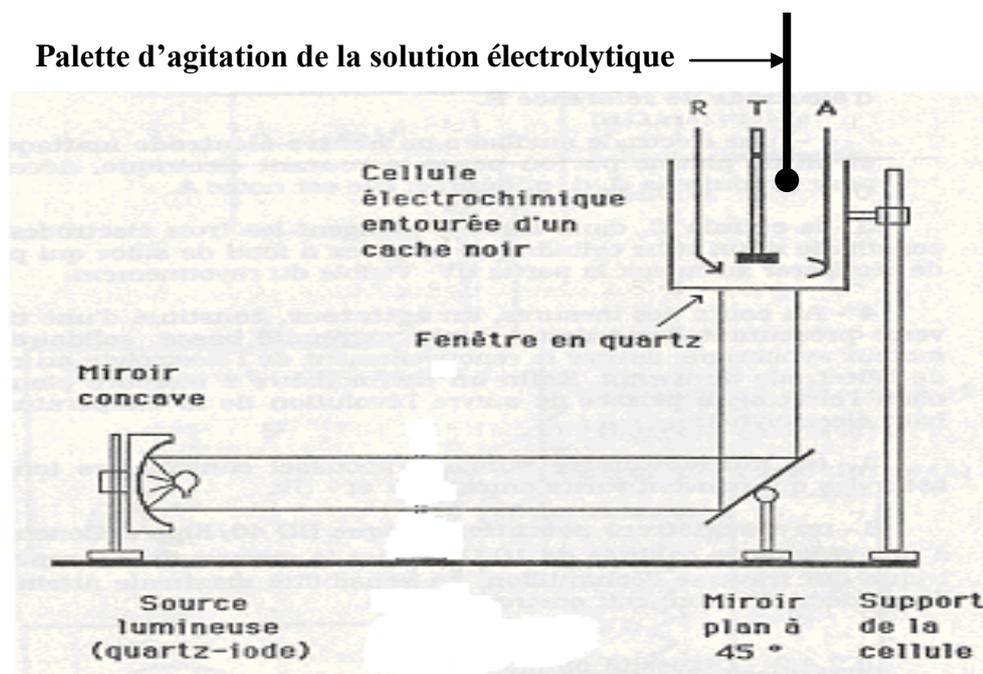


Figure 2.8 : Dispositif optique

3-Préparation de l'électrode

Le monocristal, obtenu par T.P.V., est choisi en fonction de son aire (mesurée préalablement sur papier millimétré), de la planéité et de la qualité de cette surface. Il est ensuite collé à l'aide de la peinture d'argent sur une rondelle de cuivre (ou de laiton) sur laquelle est préalablement soudé, au milieu d'une des faces, un fil de cuivre multibrins (**Figure 2.9.**). Le séchage de la laque en dessous du cristal requiert généralement une durée de 24 heures. L'échantillon soudé au milieu de la face de la rondelle de cuivre est isolé du reste du cuivre à l'aide de la résine Lam Plan, à base de méthacrylate de méthyle, autopolymérisante à prise ultra rapide et de grande dureté.

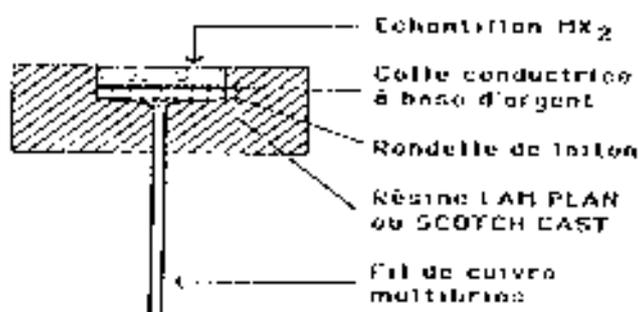


Figure 2.9: Montage de l'échantillon MX_2 en électrode de travail.

4-Mesure de photo-courant.

La mesure du photo courant se fait en appliquant des potentiels par pas de 100 mV à l'électrode semi-conductrice (électrode de travail). Pour une valeur donnée du potentiel appliqué et après attente de stabilisation qui se traduit par un palier sur l'échelle d'enregistrement des intensités, le cache est retiré du fond de la cellule. Cette opération soumet instantanément l'électrode photo-sensible à l'illumination. La photo-excitation se traduit par un signal du courant à l'éclairement ($I_{écl}$) dont l'importance dépend du semi-conducteur. Après stabilisation de $I_{écl}$ (celle-ci ne doit pas dépasser 2 minutes environ afin d'éviter l'effet thermique), l'éclairement est supprimé par interposition du cache. Cela provoque une nouvelle stabilisation du courant correspondant à l'intensité à l'obscurité (I_{obs}).

En termes de densité de courant, le gain de photo-courant est alors donné par la relation :

$$I = \frac{I_{écl} - I_{obs}}{S} (A.m^{-2}) \quad (2.6)$$

Il convient cependant de vérifier que la suppression de l'éclairement, par remise du cache, redonne bien la valeur I_{obs} précédente. Toute différence proviendrait d'un effet thermoélectrique parasite engendrant la création d'un potentiel supérieur au simple effet photo galvanique. Au cours de ces mesures, il faut assurer une agitation constante de la solution électrolytique afin d'éviter la formation de bulles gazeuses qui proviennent de la réduction ou de l'oxydation de l'eau et qui masquent l'échantillon en faisant chuter la photo-réponse.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

- 1- Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 1989.
- 2- A. BUJEWSKI, I. KWIATKOWSKA, H. MASIAKOWSKI et J. DOBROWOLSKI, Chemia, n°108(1983) 21.
- 3- P. BLOOD AND J.W. ORTON, The electrical characterisation of semiconductors: majority carriers and electron states in Techniques of Physics 14, Academic Press Limited, London (1992).
- 4- J.W. ORTON, P. BLOOD, The electrical characterisation of semiconductors: measurements of minority carrier properties, n° 14 in Techniques of Physics, Academic Press Limited, London (1990).



DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III
SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DES
DISELENIURES LAMELLAIRES DE TUNGSTENE ET DE
MOLYBDENE

3.1- Synthèse des poudres polycristallines de composition MSe_2 ($M = W ; Mo$) ; $Mo_{1-x}M'_xSe_2$ ($M' = Re ; Nb$) et $Mo_{1-x}W_xSe$ ($x' = 0,25 ; 0,50 ; 0,75$)

Les poudres polycristallines constituent la matière première de base utilisée pour la croissance des monocristaux. De ce fait, la synthèse reproductible de ces poudres, avec une structure et une microstructure bien connues, constitue une étape essentielle dans notre travail. Ainsi, pour étudier leur structure, leur morphologie et leur microstructure, les poudres préparées subiront un contrôle qualitatif en faisant recours à différentes techniques d'analyse comme la diffraction aux rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la micro-gravimétrie et la microanalyse X.

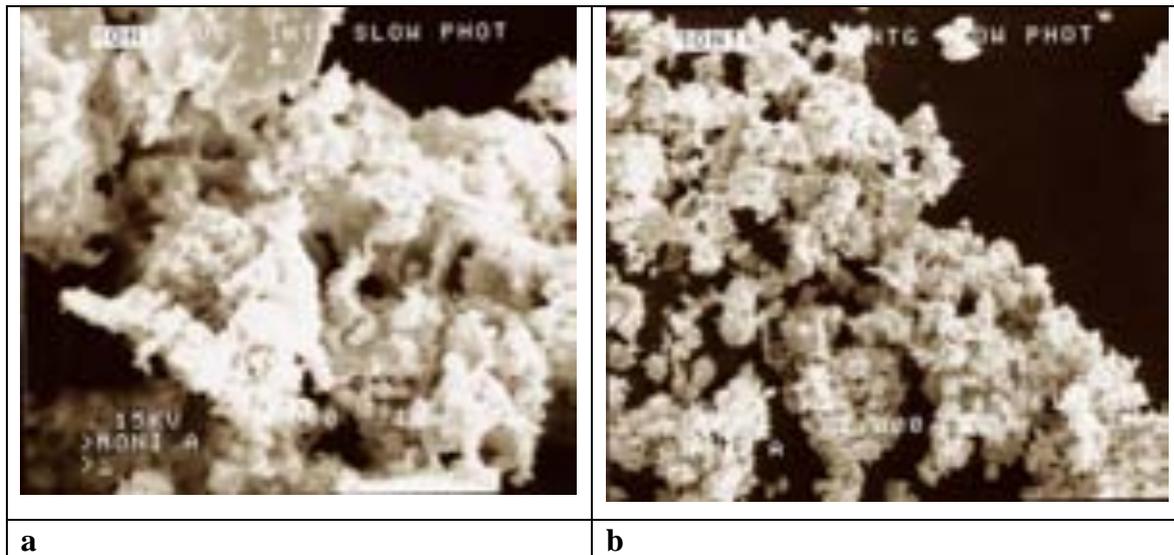
3.1.1- Température de synthèse et de recuit des poudres polycristallines

Pour obtenir des poudres polycristallines homogènes présentant une haute qualité cristalline, il est essentiel de bien maîtriser les températures de synthèse et de recuit de ces poudres.

Selon la bibliographie [1, 2,3-5], les températures de synthèse pour l'obtention d'un produit pur parfaitement cristallisé sont comprises entre 600 et 750°C [1, 2, 3-5]. Pour le recuit, elle indique deux gammes de température : 750 - 900°C [5, 6, 7] et 1000 - 1050°C [1, 2, 3, 4]. Pour obtenir de bons résultats, nous avons fait une investigation systématique des conditions de température en envisageant différentes valeurs de température comprises dans ces intervalles. Dans toutes les études envisagées, la synthèse donnait toujours une poudre polycristalline noire. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la bibliographie [1, 2]. Toutefois, pour le recuit, toutes les températures en dessous de 1000°C n'ont pas donné de bons résultats. En effet, à la fin du recuit, on obtenait un produit amorphe mal cristallisé (**figure 3.1**) qui a le même aspect (poudre noire) que celui obtenu après la synthèse ; ce résultat pourrait s'expliquer par une mauvaise recristallisation des poudres à cette température. Quant aux températures supérieures à 1000°C, une poudre polycristalline brillante et parfaitement cristallisée a été obtenue après chaque recuit. Ces résultats seront illustrés dans le paragraphe 3.2.

Les bons résultats de synthèse et recuit ont été obtenus avec des pressions résiduelles comprises entre 5×10^{-6} et 3×10^{-6} torr. Toutes les poudres synthétisées hors de cette gamme de

pression (environ 10^{-5} torr) ont quelque fois présenté des traces d'oxydes à cause de quelques traces d'oxygène toujours présentes à cette pression.



**Figure 3.1: Photos au MEB de poudres polycristallines de MoSe₂ amorphes obtenues par recuit à des températures inférieures à 1000°C
a : T = 800°C ; b : T = 850°C**

3.1.2- Synthèse des poudres polycristallines

Des poudres polycristallines de différentes compositions ont été synthétisées. Ce sont d'une part des poudres de diséléniures de molybdène pures (MoSe₂) et dopées respectivement à 1 et 5% at. en Nb, 1 et 2,5% at. en Re, des poudres polycristallines de diséléniures de tungstène pures (WSe₂) et dopées respectivement à 1 et 5% at. en Nb, 1% at. en Re et d'autre part des poudres polycristallines de compositions mixtes Mo_{1-x}W_xSe₂ (x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75).

3.1.2.1- Cas des poudres de MoSe₂ ; WSe₂ et Mo_{1-x}W_xSe₂ (x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75)

Ces poudres polycristallines sont obtenues par synthèse directe, à partir des éléments de pureté connue (Aldrich 99,99%) et pris en quantité quasi stœchiométrique à la balance de précision à 10^{-4} gramme près. La synthèse a lieu dans une ampoule scellée sous vide. Les ampoules sont introduites, après le scellage dans le four (de synthèse) où la température est portée au bout de 48 heures à 750°C par paliers successifs à raison de $0,26^{\circ}.\text{mn}^{-1}$. La synthèse intervient en maintenant cette température ($T_s = 750^{\circ}\text{C}$) pendant cinq (5) jours. Il en résulte, après refroidissement du four pendant une demi journée un produit polycristallin de couleur noire, qui, après un broyage, subit un recuit de sept (7) jours à 1000°C. Les ampoules sont

retirées au bout de 12 heures après arrêt et refroidissement complet du four. Le recuit assure une meilleure recristallisation de la poudre polycristalline qui devient alors très brillante.

3.1.2.2-Cas des poudres de MoSe₂ et WSe₂ dopées au niobium ou au rhénium

Pour la préparation des solutions solides polycristallines de MoSe₂ et WSe₂ dopées au niobium ou au rhénium, nous avons tenu compte de la solubilité limite du dopant dans ces deux composés.

Ainsi, dans le cas de MoSe₂, la limite de miscibilité au rhénium est comprise entre 2 et 3% atomique. Toutefois, le niobium est miscible dans MoSe₂ quelque soit la valeur de x (Mo_{1-x}Nb_xSe₂). On a ainsi pour x = 0, un composé de caractère semi-conducteur et métallique pour x = 1.

Des quantités stœchiométriques de métal (M = Mo ou W d'une part, M' = Nb ou Re d'autres part) et de sélénium sont pesées à la balance de précision, puis introduites dans des tubes en quartz. La synthèse et le recuit des produits sont réalisés comme décrit précédemment. Des solutions solides mères sont préparées en prenant x = 0,01 (soit 1% at), de sorte que leurs compositions soient M_{0,99}Nb_{0,01}Se₂ et M_{0,99}Re_{0,01}Se₂. Ces solutions mères sont ensuite utilisées pour préparer des solutions à différentes dilutions en niobium et en rhénium, correspondant à des valeurs de x comprises entre 10⁻⁵ et 10⁻³.

Dans le but de mieux comprendre l'effet du dopant (Nb ou Re) sur les matériaux MSe₂, des solutions solides de compositions M_{0,95}Nb_{0,05}Se₂ (5% at. Nb) et M_{0,975}Re_{0,025}Se₂ (2,5% at. Re) ont été préparées.

3.2- Caractérisation des poudres polycristallines synthétisées

Nous avons entrepris dans ce paragraphe d'étudier la qualité cristalline des poudres polycristallines par différentes méthodes d'analyse. Ce qui a permis d'établir une corrélation entre la stœchiométrie réelle, la structure ainsi que la morphologie des poudres polycristallines synthétisées.

3.2.1- Poudres polycristallines de composition MoSe_2 et ses différentes compositions dopées au rhénium ou niobium

➤ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les poudres polycristallines obtenues ont été caractérisées au microscope électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil de type Jeol JSM-6100. Cette technique d'analyse nous a permis de mettre en évidence les différentes morphologies présentes dans les poudres.

Ainsi, l'observation au MEB des poudres polycristallines de MoSe_2 permet de mettre clairement en évidence la forme lamellaire de ces cristallites (**figure 3.2**). Ainsi, on peut distinguer des cristallites individuelles bien cristallisées, disposées au hasard (**figure 3.2a**) et limitées par des surfaces bien régulières [8]. Le diamètre moyen de la majorité des cristallites varie entre 10 et 48 μm , avec une épaisseur moyenne comprise entre 2 et 8 microns. Toutes ces poudres sont caractérisées de façon générale par l'existence de plaquettes bien développées de forme hexagonale (**figure 3.2**). Elles présentent un éclat métallique bien renforcé (**figure 3.2**). Les photos présentent aussi des cristallites dont les surfaces individuelles sembleraient ne pas contenir de défauts (**figure 3.2a**).

Les poudres de MoSe_2 dopées à 1% atomique de niobium révèlent deux catégories de particules : de petites particules et de grosses particules. Les grosses particules possèdent la morphologie classique caractérisée par des plaquettes bien développées de forme hexagonale (**figure 3.3a, 3.3b, 3.3c**). Les petites particules, par contre, sont caractérisées par une forme polyédrique de longueur variant entre 5 et 9 μm (**figure 3.3d, 3.3f, 3.3e**). Les côtés du polyèdre sont constitués de franges sombres et brillantes alternées. Les franges sombres, qui semblent plus creuses que les franges brillantes, ont une épaisseur moyenne de 1 μm . Il en est de même pour les franges brillantes. Il faut noter que les petites particules apparaissent agglutinées les unes sur les autres et sont en proportion très faible par rapport aux grosses particules. Ce phénomène de grosses et petites particules, pour le moins surprenant, n'a été observé que pour les poudres de MoSe_2 dopées au niobium. En effet, un dopage à 5 % atomique de niobium, dans les mêmes conditions de synthèse que les poudres de MoSe_2 dopées à 1 % atomique de niobium, montre encore, avec la séparation des grains en grosses et petites particules, que ce phénomène est caractéristique de ce type de poudre MoSe_2 dopé au niobium (**figure 3.4**) [9].

De façon générale l'éclat métallique disparaît lorsque l'on passe aux échantillons de type MoSe_2 dopé au rhénium.

Les poudres polycristallines de $\text{MoSe}_2 + 1\%$ at. Re ont un diamètre moyen compris entre 5 et 11 μm (**figure 3.5**) tandis que celles de $\text{MoSe}_2 + 2,5\%$ at. Re ont un diamètre compris entre 20 et 30 μm (**figure 3.6**). Les cristallites de $\text{MoSe}_2 + 1\%$ at. Re sont de diamètre plus petit mais plus paisses que leurs homologues de MoSe_2 dopés à 2,5% at. Re. En outre, elles sont constituées par un mélange de petites et grosses plaquettes. Celles de $\text{MoSe}_2 + 2,5\%$ at. Re sont minces et constituées par des plaquettes bien développées. Contrairement à MoSe_2 dopé au niobium où les analyses au MEB ont mis en évidence deux morphologies, dans MoSe_2 dopé au rhénium, une seule morphologie est identifiable : des plaquettes bien développées de formes hexagonales.

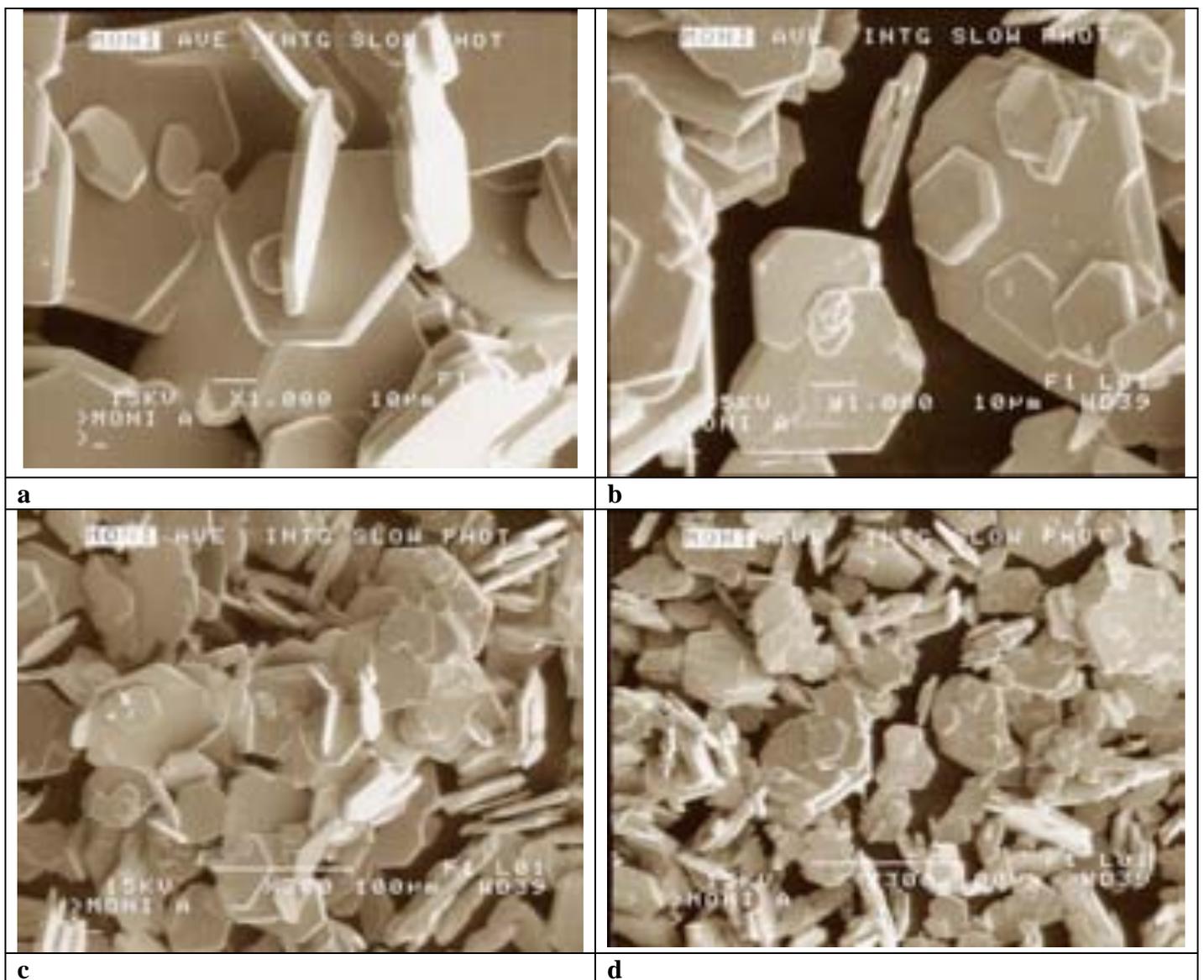


Figure 3.2: Photo au MEB de MoSe_2 polycristallin

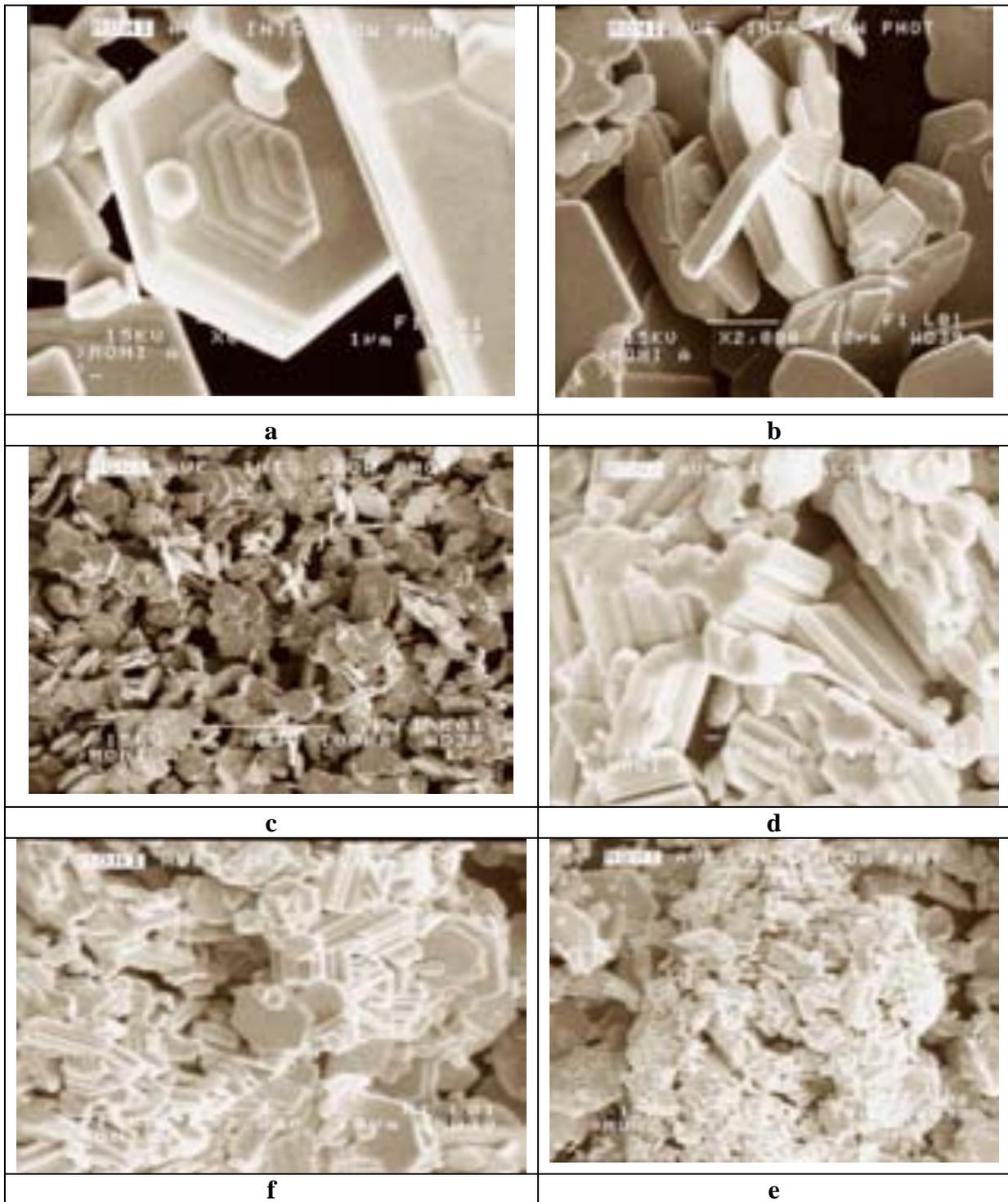


Figure 3.3: Photo MEB au de MoSe₂ + 1% at. Nb polycristallin

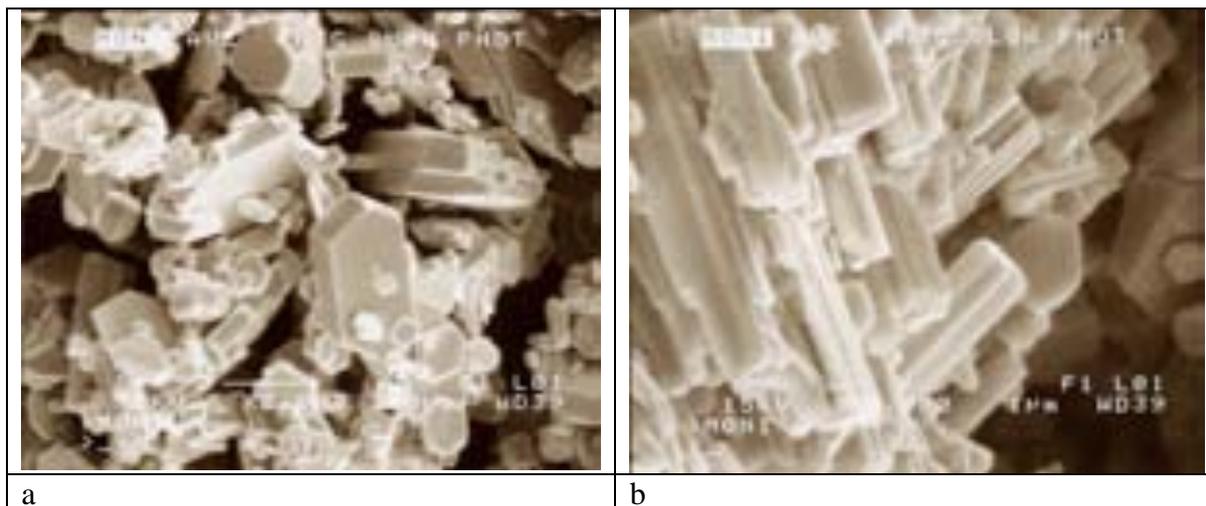


Figure 3.4: Photo au MEB de MoSe₂ + 5%at.Nb

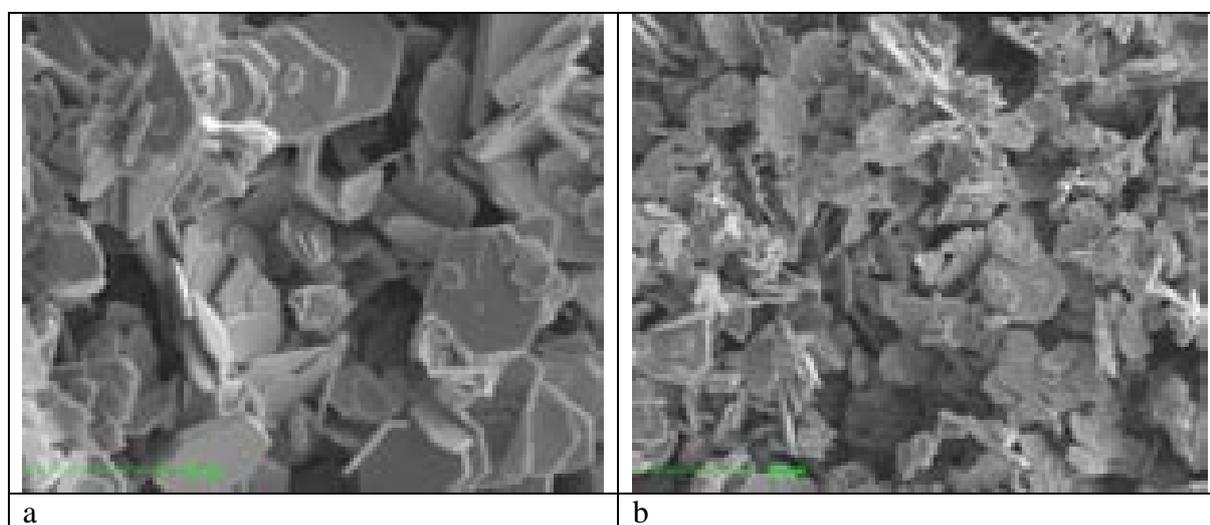


Figure 3.5: Photo au MEB de MoSe₂ + 1%at. Re

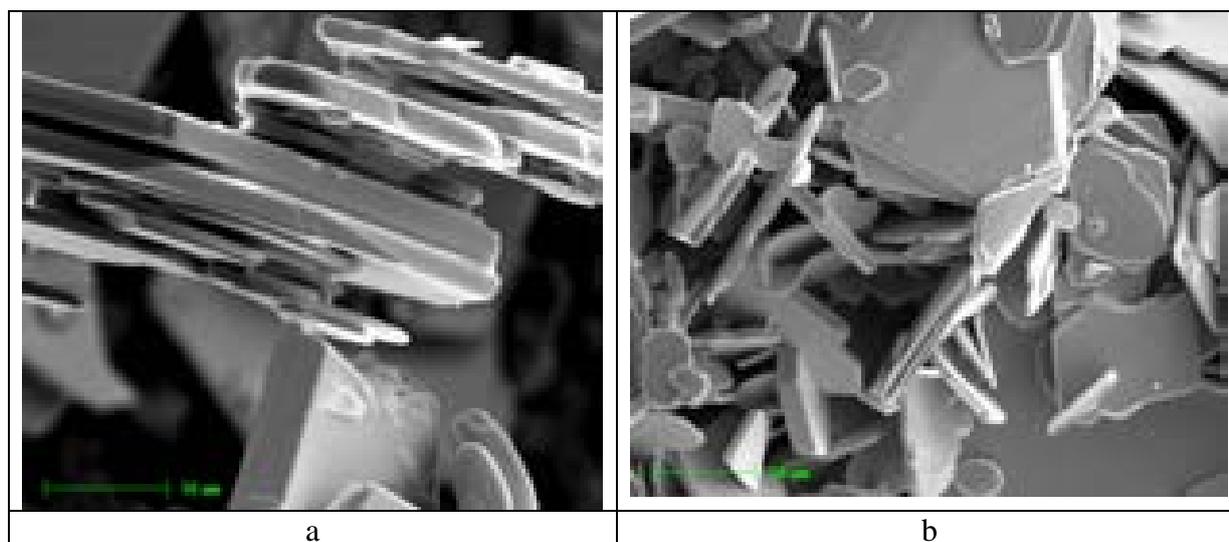


Figure 3.6: Photo au MEB de MoSe₂ + 2,5% at. Re

➤ **Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

La structure des poudres synthétisées a été contrôlée par diffraction aux rayons X. Les diffractogrammes des différentes compositions de poudres analysées sont présentées sur les figures **3.7** et **3.8**. L'indexation de ces diffractogrammes est faite par affinement des paramètres structuraux grâce aux logiciels de calculs Diffrac Plus et Topas V2.0. L'affinement des diffractogrammes est effectué en ajustant les paramètres structuraux pour obtenir la meilleure correspondance possible entre les intensités observées et celles calculées à partir des modèles de structures données par les tables ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Ces modèles sont déduits des spectres de diffraction calculés de *MoSe₂* et *WSe₂* [10, 11].

Dans le diffractogramme de *MoSe₂* (*figure 3.7a*), on ne note aucune orientation préférentielle d'une catégorie de plans de réflexion par rapport à une autre. Cependant, on note la présence d'un pic très intense à (103) et des pics d'intensité moyenne à (002), (100) et (105). Les raies (103) et (105) ont une base plus large que toutes les autres raies du diffractogramme.

Les diffractogrammes des poudres polycristallines de *MoSe₂* + 1% at. Nb et *MoSe₂* + 5%at. Nb sont présentés sur les *figures 3.7b et 3.7c*. Ces diffractogrammes sont semblables à celui de *MoSe₂* non dopé. Toutefois, il est indispensable de souligner l'augmentation, pour tous les pics, de la largeur à la base avec le dopage [9]. Ce résultat est beaucoup plus remarquable lorsqu'on compare les pics (105) et (103) de la *figure 3.7* où une superposition des trois diffractogrammes est faite. L'examen des trois diffractogrammes ne révèle l'existence d'aucune phase étrangère ou l'existence de sur-structures, qui se traduirait par l'apparition de raies supplémentaires par rapport au spectre connu de *MoSe₂*.

Dans les diffractogrammes de la *figure 3.7b et 3.7c* correspondant aux échantillons dopés au niobium de *MoSe₂*, rien n'indique la présence des petites particules dont la structure et la morphologie sont différentes des grosses particules comme l'a révélé le MEB. Ce phénomène serait lié à la quantité négligeable de ces petites particules. Ce qui fait que l'on ne peut les mettre en évidence à la diffraction de rayons X, bien qu'ils aient une structure différente des grosses. Soulignons que la diffraction de rayons X n'est pas particulièrement sensible à la présence de phase secondaire.

Les diffractogrammes de *MoSe₂* dopés à 1 et 2,5% atomique au rhénium (*figure 3.8b et 3.8c*) sont identiques à celui de *MoSe₂* non dopé (*figure 3.8a*). Contrairement aux

compositions dopées au niobium, tous les pics de diffraction sont fins. On ne note aucune orientation préférentielle d'une catégorie de plans de réflexion par rapport à une autre.

L'étude comparée des paramètres de maille expérimentaux à ceux donnés par les tables ICSD [10] est présentée dans le **tableau 3.1**. Cette étude montre une concordance satisfaisante. Il en est de même pour l'étude comparée des distances réticulaires (**tableau 3.3**). Les faibles écarts observés pourraient s'expliquer par deux facteurs principaux :

- les incertitudes dues aux manipulations et
- celles dues aux appareils de mesures.

Tous ces résultats indiquent que les poudres synthétisées sont homogènes et bien cristallisées.

Pour ce qui concerne les compositions de MoSe₂ dopées au niobium (1% et 5%at. Nb), les résultats montrent que le passage de la composition non dopée à celles dopées a une influence notable sur la valeur des paramètres de maille. Ces paramètres sont comparés à ceux donnés par les tables ICSD [10] dans le tableau 3.1. Le **tableau 3.1** montre bien une augmentation du paramètre **a** tandis que l'on observe une diminution du paramètre **c** avec le dopage au niobium. On constate que la diminution du paramètre **c** concorde parfaitement avec une légère diminution des distances inter réticulaires **d_{hkl}** pour toutes les compositions dopées au niobium (**tableau 3.3**).

Le calcul de la taille des cristallites a été fait en utilisant la formule de Scherrer ci-dessous :

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad 3.1$$

Dans cette relation :

- **t** désigne l'épaisseur de la cristallite mesurée perpendiculairement au plan de réflexion,
- **k** est la constante de Scherrer dont la valeur est choisie égale à l'unité en supposant une particule sphérique,
- **λ** est la longueur d'onde de la radiation X,
- **β** est la largeur de demi-intensité mesurée en radians
- **θ₀** est l'angle de Bragg.

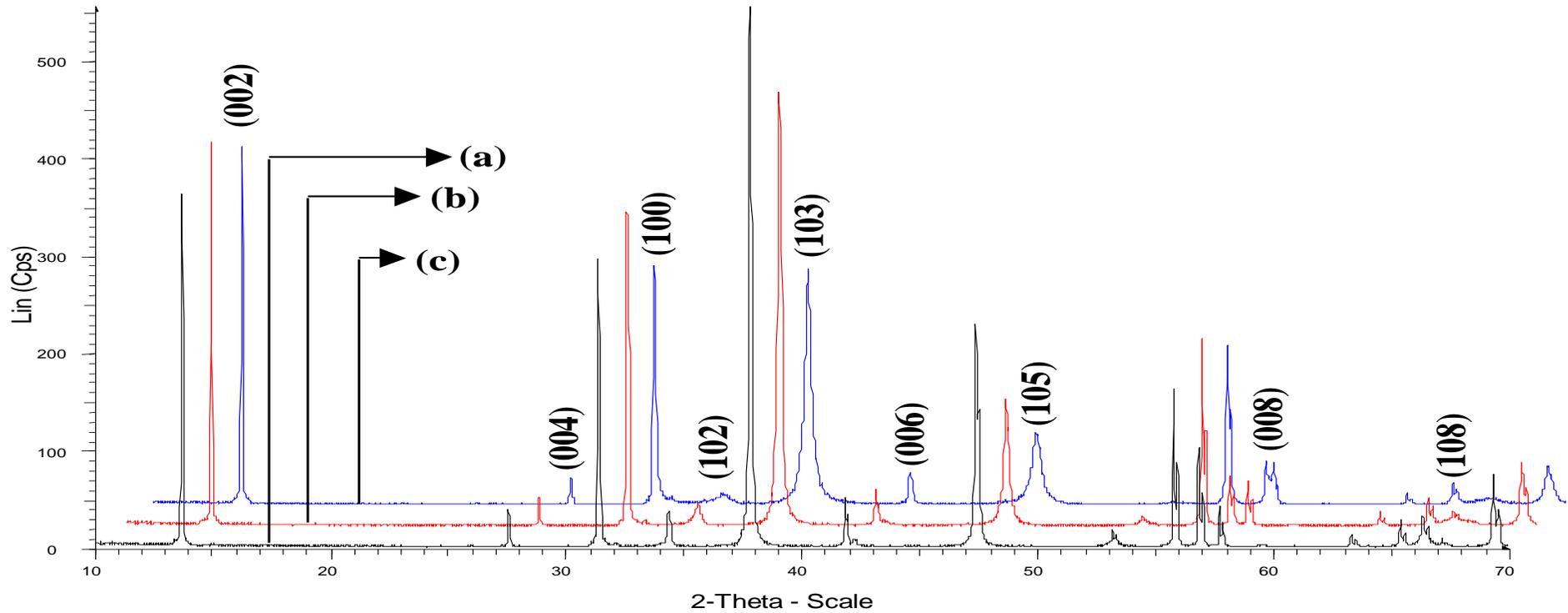
On observe une diminution de la taille des cristallites avec la concentration en agent dopant pour toutes les compositions dopées au niobium de MoSe₂ (**tableau 3.4**). Ce phénomène serait lié au fait que l'atome de niobium est plus petit que celui du molybdène.

Dans le cas des dopages au rhénium, on note une double variation des paramètres de maille. En effet les paramètres *a* et *c* subissent une très légère diminution (**tableau 3.2**) en passant de MoSe₂ non dopé à MoSe₂ dopé à 1% at. de Re alors qu'ils augmentent légèrement en passant de MoSe₂ dopé à 1% at. en Re à MoSe₂ dopé à 2,5% at. en Re. Cette double variation des paramètres de maille est en parfait accord avec la variation des distances inter-réticulaires (*d_{hkl}*) qui se comportent de la même manière (**tableau 4.3**). La double variation des paramètres de maille contrairement au cas des dopages avec le niobium pourrait s'expliquer par une perturbation du système cristallin compte tenu de la limite de miscibilité du rhénium dans MoSe₂. Rappelons que le niobium est miscible dans MoSe₂ à toute proportion tandis que la limite de miscibilité du rhénium dans ce composé est de 3% (proche de 2,5%). Ces résultats sont donc à considérer avec beaucoup de précaution lorsqu'on passe de MoSe₂ + 1% at. Re à MoSe₂ + 2,5% at. Re. Des dopages de MoSe₂ à différentes concentrations en rhénium comprises entre 1 et 3% doivent donc être entrepris pour tirer une conclusion claire sur le résultat constaté.

Les tailles des cristallites quant à elles ne varient pas de façon uniforme. Elles augmentent pour certaines familles de plans (002) ; (103) ; (105) ; (008), (203) tandis qu'elles diminuent pour d'autres (100) ; (006) ; (110), (018) (**tableau 3.4**). On remarque aussi que les tailles des cristallites de MoSe₂ + 1% at. Re sont plus grosses que leurs homologues de MoSe₂ + 1% at. Nb. Cela s'expliquerait par le fait que l'atome de rhénium est plus gros que celui du niobium.

Pour toutes les compositions analysées, le facteur de raffinement *R_{wp}* utilisé a une valeur moyenne inférieure à 20 %, ce qui indique que les structures utilisées pour l'affinement sont appropriées. La littérature [12] indique à cet effet qu'une valeur correcte de *R_{wp}* doit être comprise entre 10-20%.

B type Nb-doped MoSe₂: (a) 0 at %, (b) 1 at % , (c) 5 at %



File: MoSe2_B.raw - Step: 0.020 ° - WL1: 1.5406 - Generator kV: 40 kV - Generator mA: 40 mA - Divergence slit: 0.597 ° - Company: ULB Matières et Matériaux - Creation: 17/02/2006
X + 5.0 mm - Y + 5.0 mm - File: MoSe2_1%Nb_C.raw - Step: 0.020 ° - WL1: 1.5406 - Generator kV: 40 kV - Generator mA: 40 mA - Divergence slit: 0.597 ° - Company: ULB Matières et Matéri
X + 10.0 mm - Y + 10.0 mm - File: MoSe2_5%Nb_A.raw - Step: 0.020 ° - WL1: 1.5406 - Generator kV: 40 kV - Generator mA: 40 mA - Divergence slit: 0.597 ° - Company: ULB Matières et Mat

Figure 3.7 : Diffractogrammes de MoSe₂ dopé :

- (a) 0% at. Nb
- (b) 1% at. Nb
- (c) 5% at. Nb

B type Re-doped MoSe₂: (a) 0 at%, (b) 1 at%, (c) 2.5 at%

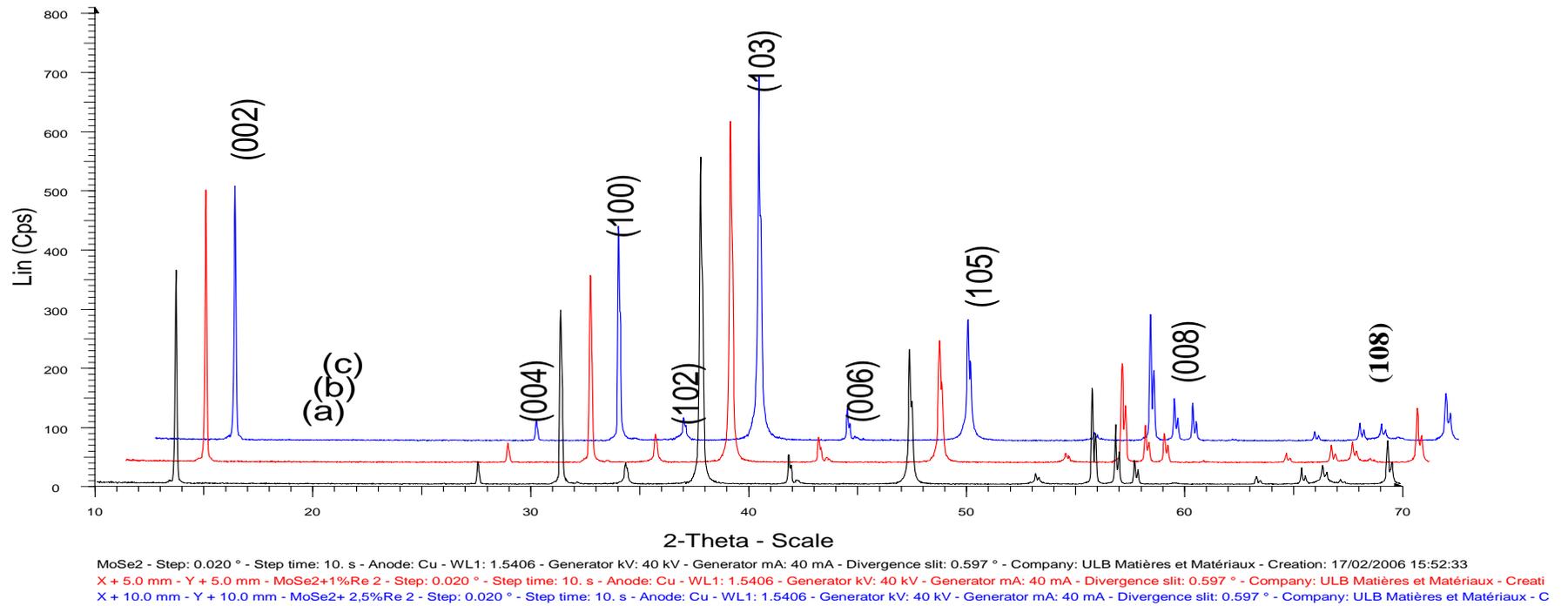


Figure 3.8 : Diffractogrammes de MoSe₂ dopé :

- (a) 0% at. Re
- (b) 1% at. Re
- (c) 2,5% at. Re

Tableau 3.1 : Etude comparée des paramètres de maille de MoSe₂ purs et dopés au niobium

Etude comparée de différents paramètres de MoSe ₂ purs et dopés au niobium				
	MoSe ₂ (ICSD)	MoSe ₂ non dopé	MoSe ₂ +1%at.Nb	MoSe ₂ +5%at.Nb
Groupe d'espace	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc1
a (Å)	3,28900	3,28999	3,2930	3,3000
c (Å)	12,92700	12,9330	12,9241	12,8590
Vol (Å ³)	121,10	121,23	121,347	121,859
Rwp	-	21,8	21,2	21,4
Déplacement (mm)	-	0,066	0,071	0,024

Tableau 3.2 : Etude comparée des paramètres de maille de MoSe₂ purs et dopés au rhénium

Etude comparée de différents paramètres de MoSe ₂ purs et dopés au rhénium				
	MoSe ₂ (ICSD)	MoSe ₂ non dopé	MoSe ₂ +1%at.Re	MoSe ₂ +2,5%at.Re
Groupe d'espace	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc1
a (Å)	3,28900	3,28991	3,28979	3,29149
c (Å)	12,92700	12,9330	12,9310	12,9319
Vol (Å ³)	121,10	121,23	121,15193	121,33317
Rwp	-	21,8	20,6	28,8
Déplacement (mm)		0,066	-0,04	0,026

Tableau 3.3 : Distances calculées d_{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet de MoSe₂ purs et non dopés

Distances calculées d _{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet						
Indices de Miler	MoSe ₂ (ICSD)	MoSe ₂ non dopé	MoSe ₂ +1%at.Nb	MoSe ₂ +5%at.Nb	MoSe ₂ +1%at.Re	MoSe ₂ +2,5%at.Re
Indices de Miler	MoSe ₂ (ICSD)	MoSe ₂ non dopé	MoSe ₂ +1%at.Nb	MoSe ₂ +5%at.Nb	MoSe ₂ +1%at.Re	MoSe ₂ +2,5%at.Re
hkl	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)
002	6,46500	6,46661	6,46075	6,42978	6,46553	6,46595
004	3,23250	3,2333	3,23038	3,21489	3,23277	3,23298
006	2,15500	2,15554	2,15358	2,14326	2,15518	2,15532
008	1,61625	1,61665	1,61519	1,60745	1,61638	1,61649

Tableau 3.4 : Répartition de la taille des cristallites des poudres de la série MoSe₂

hkl	Répartition de la taille (nm) des cristallites des poudres de la série MoSe ₂				
	MoSe ₂	MoSe ₂ +1% Nb	MoSe ₂ +5%Nb	MoSe ₂ +1%at.Re	MoSe ₂ +2,5%at.Re
002	144,6580	126,8294	127,125	145,2454	130,0999
100	161,596	131,4126	81,586	144,9558	192,4053
103	116,4873	85,754	32,085	143,7499	192,6894
006	173,1331	112,5171	90,22179	93,34733	103,4689
105	117,908	89,883	24,486	128,3347	170,0504
008	209,9394	111,4788	86,51565	243,3958	171,2031
110	205,430	131,410	86,516	133,6003	96,2063
018	148,793	95,314	91,582	145,2454	-
203	141,445	127,385	34,578	144,9558	-

➤ **Caractérisation par microscopie électronique en transmission (MET)**

Les poudres de MoSe₂ dopées à 1 et 5% atomique de niobium présentant deux catégories de particules ont fait l'objet d'une étude particulière à la microscopie électronique en transmission.

Les deux principaux modes de fonction du microscope ont été exploités (le mode diffraction et le mode image). Le microscope est équipé d'un système de microanalyse qui a été également exploité.

L'exploitation de la fonction image du microscope a permis de mettre en évidence deux types de particules. Des petites particules en très faibles quantités qui apparaissent agglutinées les unes sur les autres (**figure 3.9 d**) et des grosses particules dont la forme hexagonale est bien mise en évidence (**figure 3.9 c**). Ces photos ont également permis de mettre en évidence la forme lamellaire de même que la disposition par superposition de feuillets (**figure 3.9 a et b**) des cristallites.

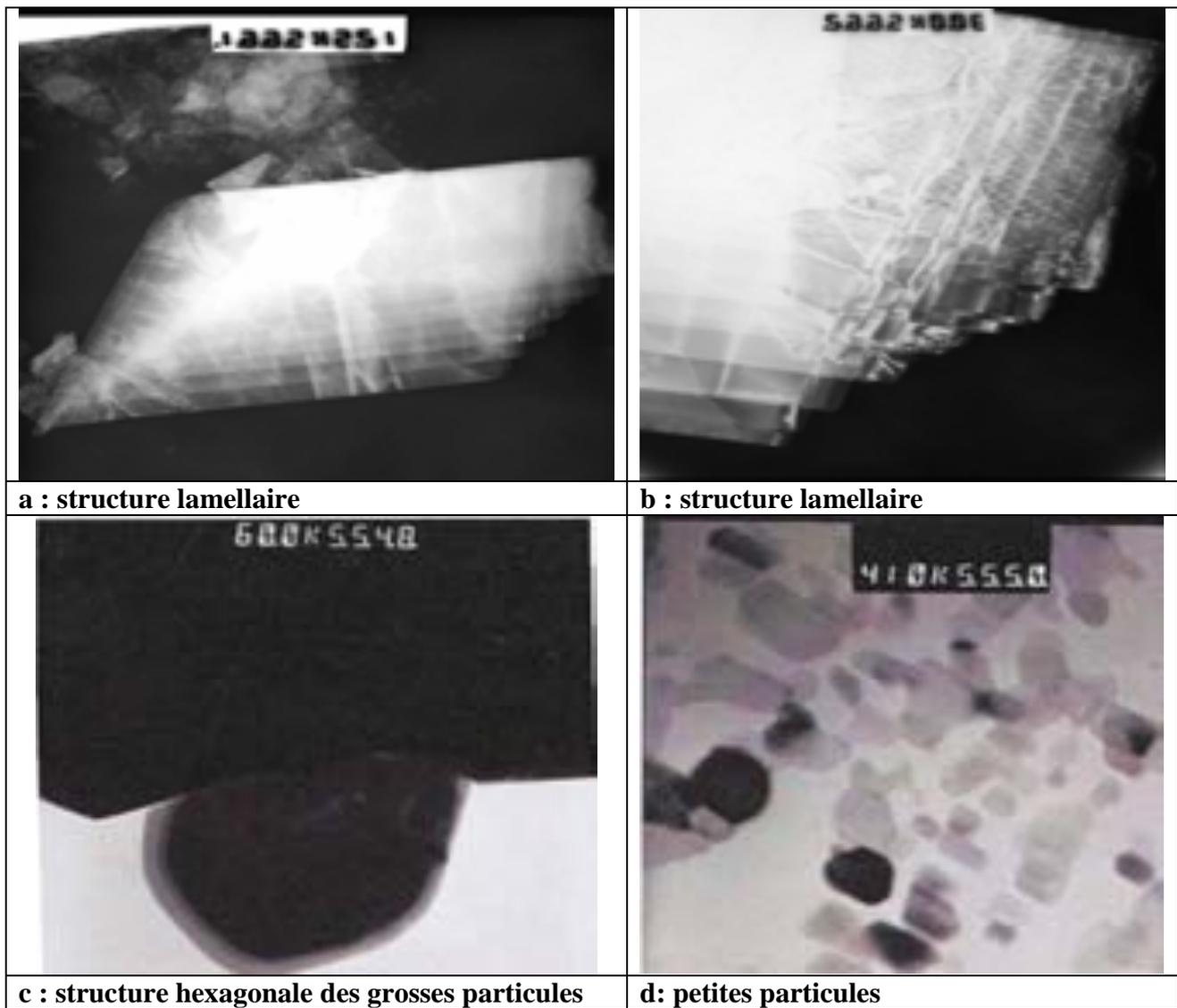


Figure 3.9 : Photo au MET de poudres de $\text{MoSe}_2 + 1\% \text{at. Nb}$

a et b : Mise en évidence de la structure lamellaire des grosses particules

c: Structure hexagonale des grosses particules

d : Petites particules agglutinées

L'exploitation du mode diffraction du microscope donne les diagrammes de diffraction présentés à la **figure 3.10**. Ces diagrammes obtenus au cours des différentes analyses se présentent sous deux aspects : ceux ayant la forme d'anneaux concentriques (**figures 3.10a et 3.10b**), et ceux constitués de tâches (**figures 3.10 c, 3.10 d, 3.10 e et 3.10 f**).

Dans le cas des diagrammes se présentant sous forme d'anneaux concentriques, on considère que la partie de la préparation de l'échantillon soumise à l'analyse qui contribue à la diffraction contient un très grand nombre de cristallites à désorientation statistique. Ainsi pour une famille de plans donnés et ces homologues, le lieu des rayons diffractés est une famille de cônes de révolution coaxiaux avec la direction incidente. Au cours des mesures, ils apparaissent sous forme d'anneaux circulaires concentriques dans le plan (**figures 3.10a et 3.10b**). Par la mesure de son rayon R_m , on affecte ainsi à chaque anneau un nombre $d_{(hkl)}$, pour l'ensemble du diagramme, on obtient ainsi une liste de nombres $d_{(hkl)}$ qui constituent un répertoire des distances réticulaires $d_{(hkl)}$ [13]. La comparaison des $d_{(hkl)}$ obtenues par calcul et ceux contenus dans les tables **ICSD** permet l'indexation des matériaux. Le principe est le même pour les diagrammes se présentant sous forme de tâches. Ici, on considère que la partie de la préparation soumise à l'analyse qui contribue à la diffraction contient très peu de cristallites à désorientation statistique [13].

Les diagrammes **a, b, d, e et f** de la **figure 3.10** sont relatifs aux grosses particules tandis que le diagramme **c** de la même figure correspond aux petites particules. A travers les diagrammes **a, b, d, e et f**, on voit bien que le faisceau d'électrons primaires focalisé sur les poudres rencontre de la matière organisée. Cela se traduit, par les tâches caractérisant les plans (**hkl**) apparaissant clairement et bien structurées sur les diagrammes **e et f** de la figure 3.10. Toutes ces observations justifient une bonne cristallisation des poudres. Les diagrammes **a et b** correspondants aux grosses particules ressemblent fort bien à ceux donnés dans la bibliographie [14; 15] par les auteurs de certains travaux, pour des matériaux (MoSe_2) à symétrie hexagonale. Le diagramme **c** largement distordu **est** relatif aux petites particules.

La comparaison entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales des d_{hkl} calculées à partir des diagrammes **a, b, d, e et f** (**tableau 3.5**) met en évidence des écarts relativement importants. Ces écarts sont liés en partie au dopage par le niobium. Ils seraient aussi dus au fait que les mesures des **Rm** (rayon d'un anneau) se font manuellement. Ce qui induirait des incertitudes assez importantes. On voit aussi que les diagrammes enregistrés présentent de légères distorsions. Par conséquent le calcul des d_{hkl} à partir des mesures faites sur ces diagrammes expliquerait les écarts observés entre valeurs théoriques et valeurs calculées (**tableau 3.5**). On peut néanmoins voir que les rapprochements existant entre les d_{hkl}

expérimentales de certaines familles de plan et celles données par les tables ICSD permettent d'affirmer que les grosses particules cristallisent dans le système hexagonal. Cette observation est confirmée par les photos obtenues par le mode image du MET.

Le système de microanalyse X du microscope a été également exploité. Cette micro-analyse a été menée à la fois sur les grosses et les petites particules. Les résultats de cette analyse sont consignés dans **le tableau 3.6**. D'après le **tableau 3.6**, on voit bien que la composition des grosses particules est en accord avec une composition de MoSe_2 dopée à 1% atomique de Nb aux écarts près observés. Il en va autrement pour les petites particules, compte tenu de la teneur élevée en Mo et de la faible teneur en sélénium. Des résultats analogues sont également obtenus avec MoSe_2 dopé à 5% atomique en Nb.

En conclusion, on retient que les analyses au MET confirment celles au MEB en mettant aussi en évidence deux types de particules : des grosses plaquettes hexagonales et des petites particules agglutinées les unes sur les autres.

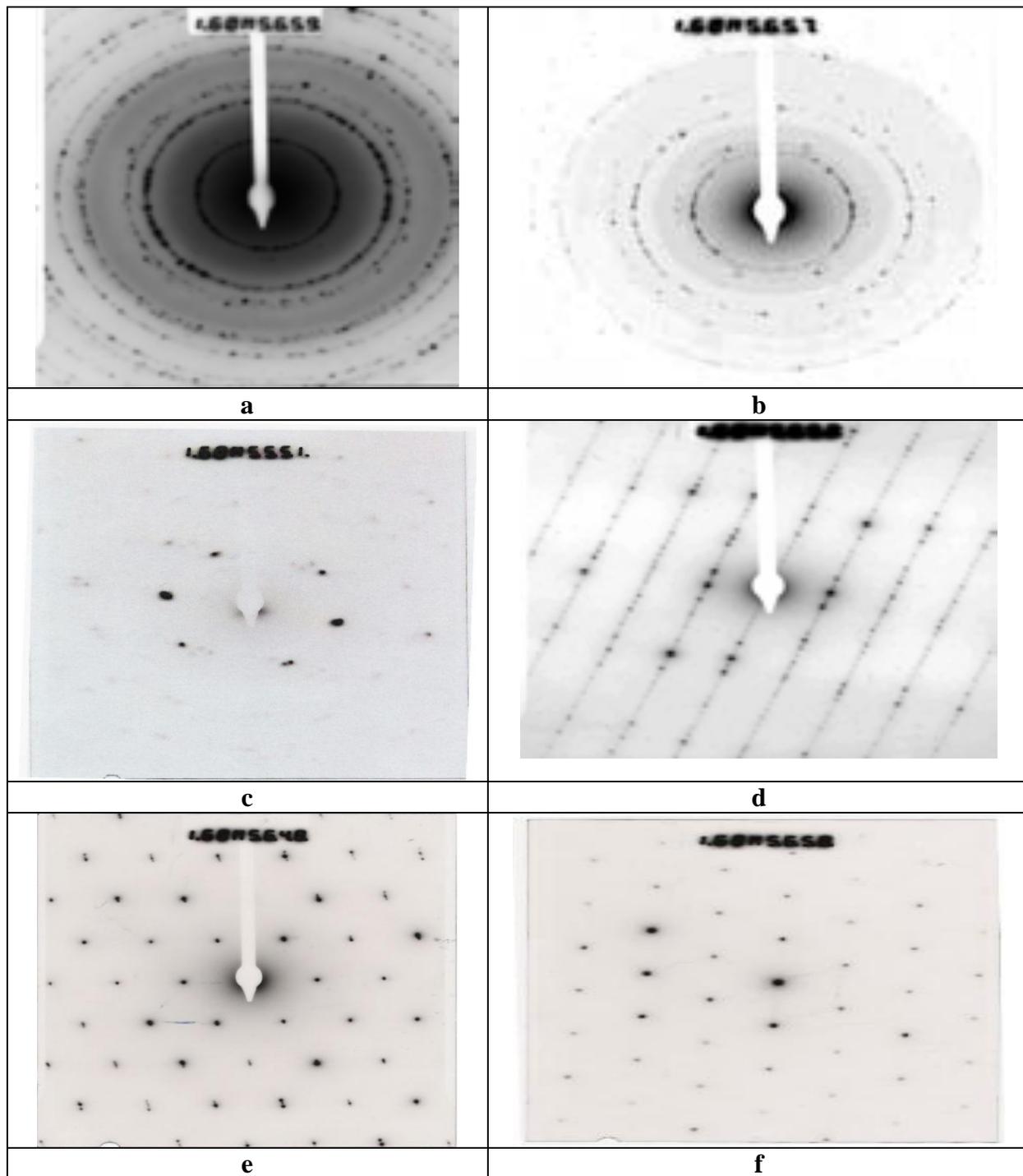


Figure 3.10 : Diagrammes de diffraction au MET de MoSe₂ + 1% at. Nb

Tableau 3.5 : Indexation des diagrammes de diffraction obtenus au MET

hkl	d_{hkl} (théorique)	d	d_{hkl} diag 1.60M5648	d_{hkl} diag 1.60M5650	d_{hkl} diag 1.60M5657	d_{hkl} diag 1.60M5659
002	6,464500	6,46661				
004	3,23250	3,2333	$d_1=3,100$	3,125	3,076	$d_1=3,076$
100	2,84749	2,8492				
101	2,78086	2,78248	$d_2=2,773$	1,767	$d_1=1,777$	$d_3=1,777$
102	2,60592	2,60733				
103	2,37581	2,37698				
006	2,15500	2,15554				
105	1,91436	1,91514		$d_2=2,982$		
106	1,71837	1,71902	$d_3=1,724$			$d_4=1,739$
110	1,64400	1,64498				
008	1,61625	1,61665				
112	1,59329	1,59421				
107	1,54965	1,5502			$d_3=1,538$	$d_5=1,538$
114	1,46537	1,46614				$d_6=1,454$
200	1,42375	1,4246				
108	1,40561	1,41603				
202	1,39043	1,39124				
203	1,35189	1,35266				
207	1,12765				1,142	1,126

Tableau 3.6 : Résultats de la microanalyse X (au MET) sur les grosses et petites particules de MoSe₂ dopées au niobium 1% atomique

Grosses particules			
Eléments	% atomique exp.	% atomique théo. Nb (Mo _{0,99} Nb _{0,01} Se ₂)	Ecart observés
%massique exp			
Se	57,100	61,769	-4,898
Nb	1,266	1,164	+0,831
Mo	41,634	37,067	+4,067
Petites particules			
Eléments	% atomique exp.	% atomique théo. (Mo _{0,99} Nb _{0,01} Se ₂)	Ecart observés
Se	2,090	2,526	-64,141
Nb	3,614	3,711	+3,378
Mo	94,295	93,763	+60,763

3.2.2 Poudres polycristallines de composition WSe_2 ; $WSe_2+1\%at.Nb$; $WSe_2 + 5\%at.Nb$ et $WSe_2+1\%at.Re$

➤ Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB)

Ces poudres polycristallines ont été caractérisées dans les mêmes conditions que les poudres précédentes. De façon générale, la morphologie observée est semblable à celle des poudres de $MoSe_2$ non dopées. Les diamètres moyens de la majorité des cristallites de WSe_2 dopé et non dopé au niobium varient entre 10 et 48 μm , avec une épaisseur moyenne variant entre 2 à 4 μm . Ces poudres sont caractérisées de façon générale par l'existence de plaquettes bien développées de formes hexagonales (**figures 3.11, 3.12 et 3.13**). On constate comme précédemment (cas de $MoSe_2$ dopé au rhénium) que l'éclat métallique disparaît lorsqu'on passe aux échantillons de type WSe_2 dopé au rhénium. Ces poudres présentent un aspect beaucoup plus sombre.

Dans le cas $WSe_2+1\% at Re$, l'étude au MEB montre des plaquettes hexagonales bien cristallisées de diamètre moyen compris entre 5 et 10 microns. Ces poudres présentent beaucoup de grosses plaquettes plus épaisses (**figures 3.14a et 3.14b**) mélangées avec une quantité importante de petites plaquettes.

Contrairement à $MoSe_2$ dopé au niobium où les analyses au MEB ont mis en évidence deux morphologies différentes, dans WSe_2 dopé au niobium ou au rhénium, nous n'avons qu'une seule morphologie.

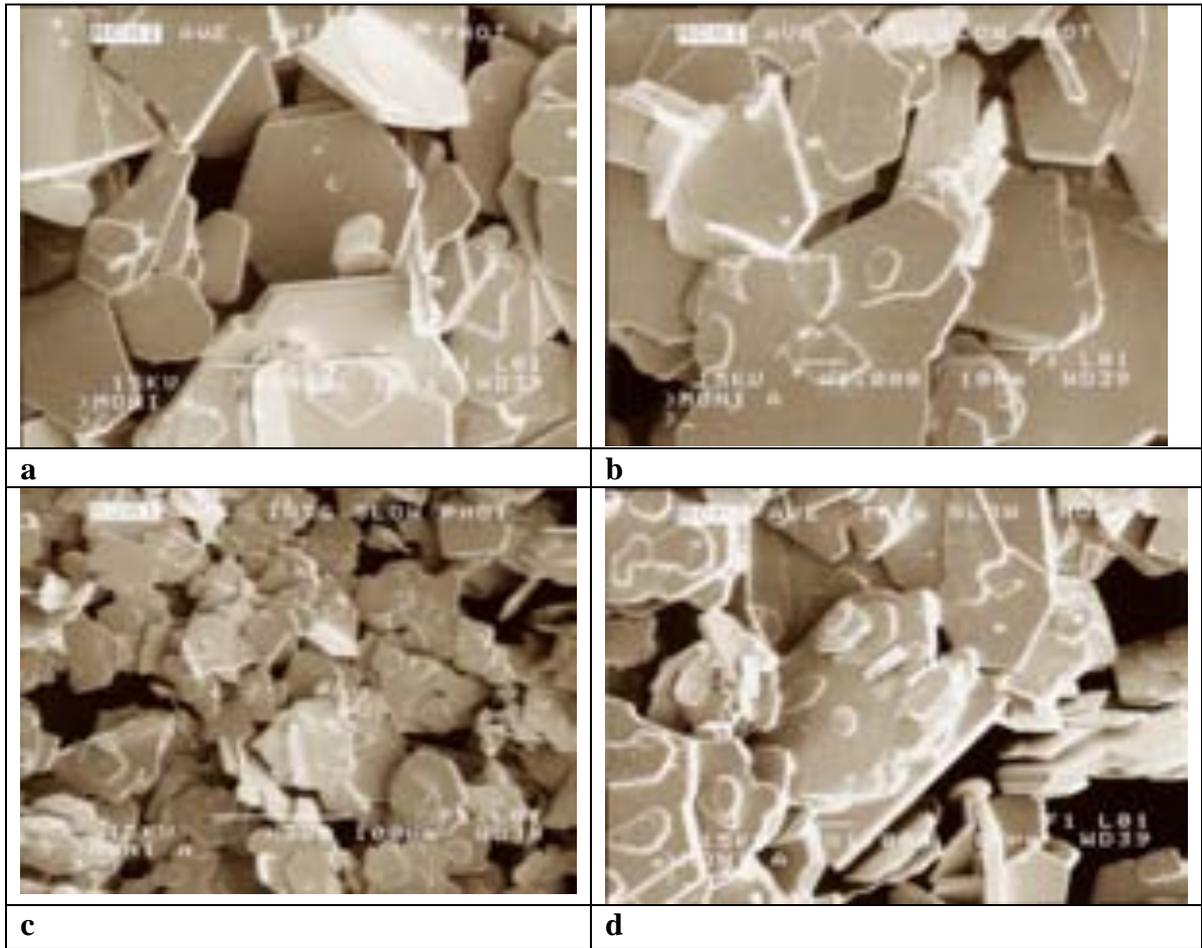


Figure 3.11 : Photo au MEB de WSe₂ polycristallin

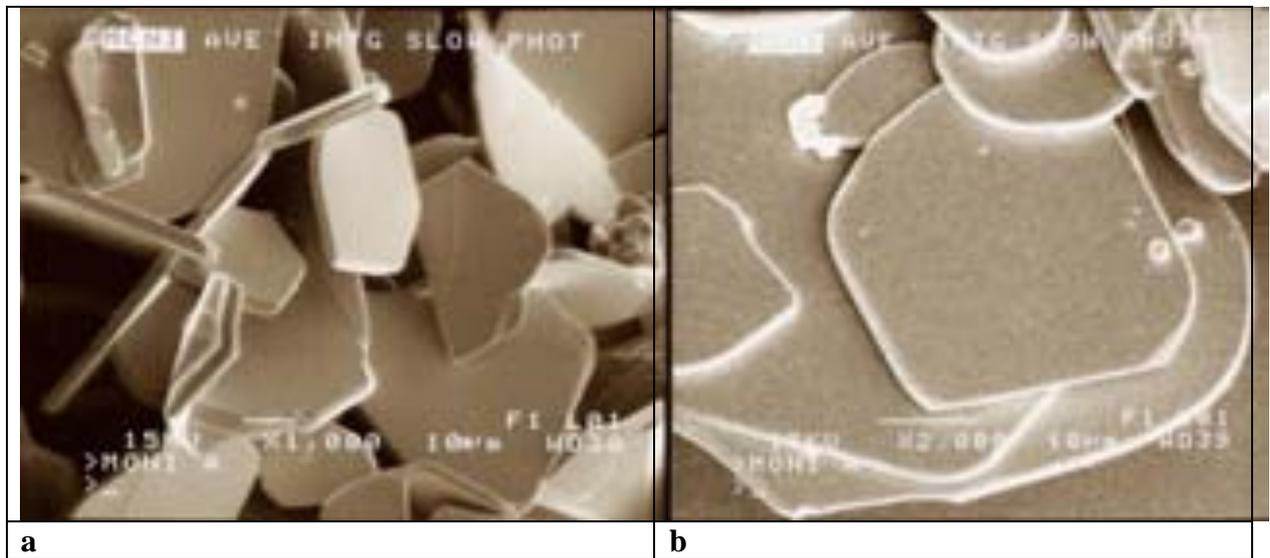


Figure 3.12: Photo au MEB de WSe₂ + 1% at. Nb polycristallin

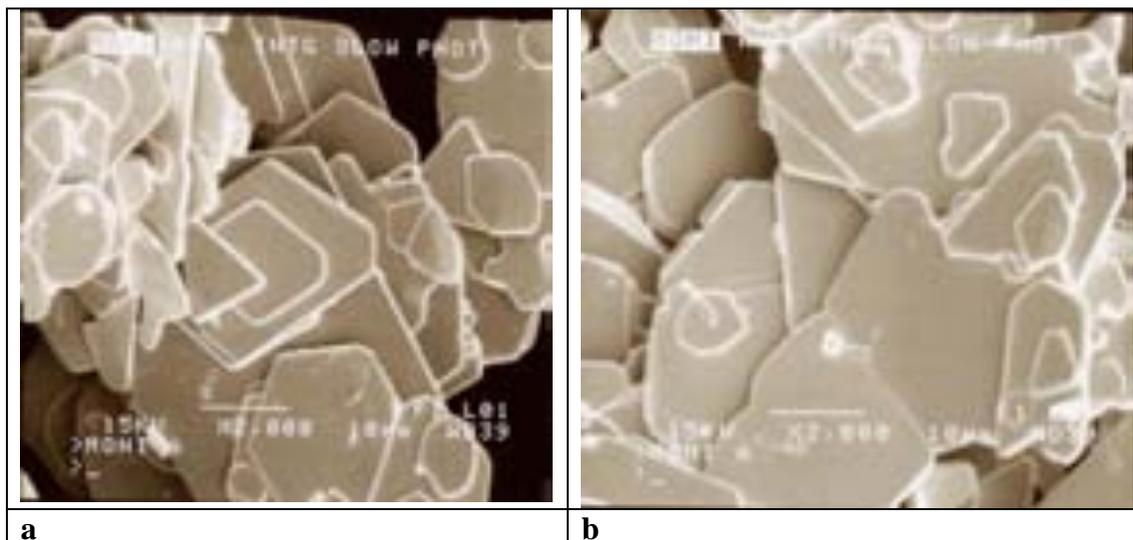


Figure 3.13: Photo au MEB de WSe₂ + 5% at. Nb polycristallin

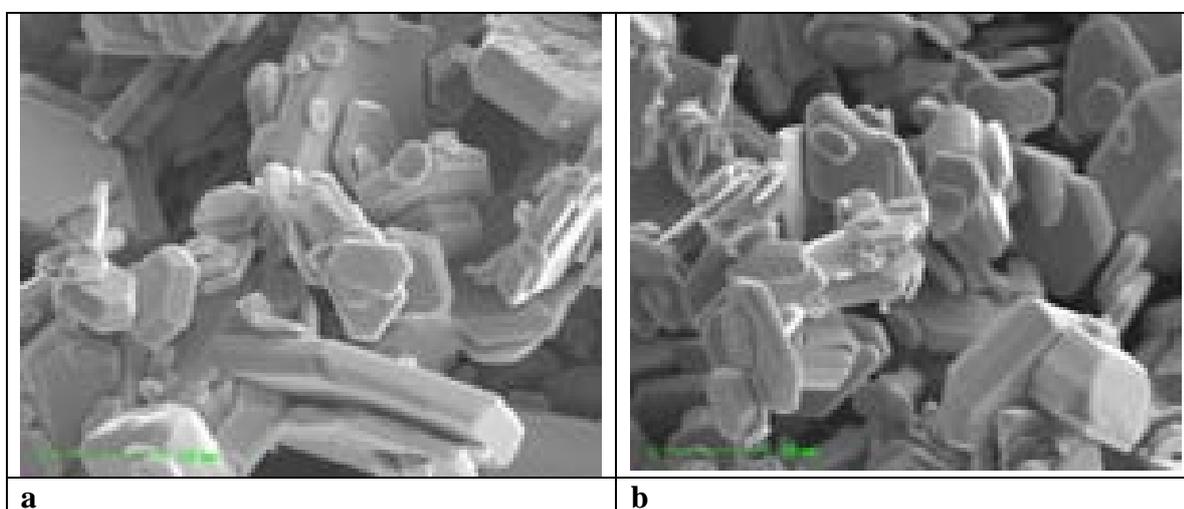


Figure 3.14: Photo MEB de WSe₂ + 1% at. Re polycristallin

➤ **Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)**

Ces poudres ont été caractérisées dans les mêmes conditions que les précédentes. Les diffractogrammes sont comparés aux modèles déduits des spectres de diffraction calculés de WSe₂ [11]. Le diffractogramme de WSe₂ non dopé (**figure 3.15a**) ne présente aucune orientation préférentielle. On note, cependant la présence d'un pic plus intense à (002) et des pics d'intensité moyenne: (100), (103), (006), (105), (008). L'examen du diffractogramme ne révèle l'existence d'aucune phase étrangère (pas de pics supplémentaires). Ceux des compositions de WSe₂ dopées à 1 et 5 % atomique présentent aussi des pics de diffraction fins sans aucune phase étrangère (**figure 3.15b** et **4.15.c**). Cependant ils font apparaître deux pics

très intenses (002) et (103), et des pics d'intensité moyenne (100), (006), (105) et (008).

L'examen des diffractogrammes de la **figure 3.15** montre que contrairement aux poudres polycristallines de MoSe₂ dopées au niobium, on ne note aucun élargissement des raies de diffraction avec le dopage au niobium de WSe₂.

Pour ce qui concerne la composition WSe₂ + 1% at. Re, l'étude montre qu'elle comporte des raies supplémentaires par rapport au diffractogramme de WSe₂ connu. Ces raies se situent à 35,9° et 36,4° (**figure 3.16**). Ce phénomène traduit la présence de phases étrangères résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive. Ce qui est justifié par le dépouillement du diffractogramme qui montre que la phase secondaire en question s'identifie au diséléniure de rhénium (**ReSe₂**). Ce cas de figure pourrait traduire une limite de miscibilité du rhénium dans WSe₂.

L'étude comparée des paramètres de maille expérimentaux résultants de l'exploitation des diffractogrammes et ceux calculés (**tableau 3.7**) montre une concordance satisfaisante. Il en est de même pour les distances réticulaires (**tableau 3.8**). Ces résultats indiquent donc que les poudres synthétisées sont homogènes et bien cristallisées. On constate aussi (comme MoSe₂) que le dopage au niobium de WSe₂ a une influence notable sur les paramètres de maille. Le **tableau 3.7** montre bien une augmentation du paramètre **a** tandis que l'on observe une diminution du paramètre **c**. On constate que la diminution du paramètre **c** concorde parfaitement avec une légère diminution des distances inter-réticulaires d_{hkl} (**tableau 3.8**). Les différents calculs sur la répartition de la taille des cristallites montrent une diminution de la taille avec la concentration en agent dopant pour toutes les compositions dopées au niobium (**tableau 3.9**). Pour la composition WSe₂ + 1% at. Re, l'étude comparée des paramètres de maille (**tableau 3.7**) et des distances inter-feuillet (d_{hkl}) à ceux de WSe₂ non dopé (**tableau 3.8**) montre que sa symétrie originelle reste quasiment inchangée avec le dopage au rhénium.

B type Nb-doped WSe₂: (a)0 at%, (b) 1 at%, (c) 5 at%

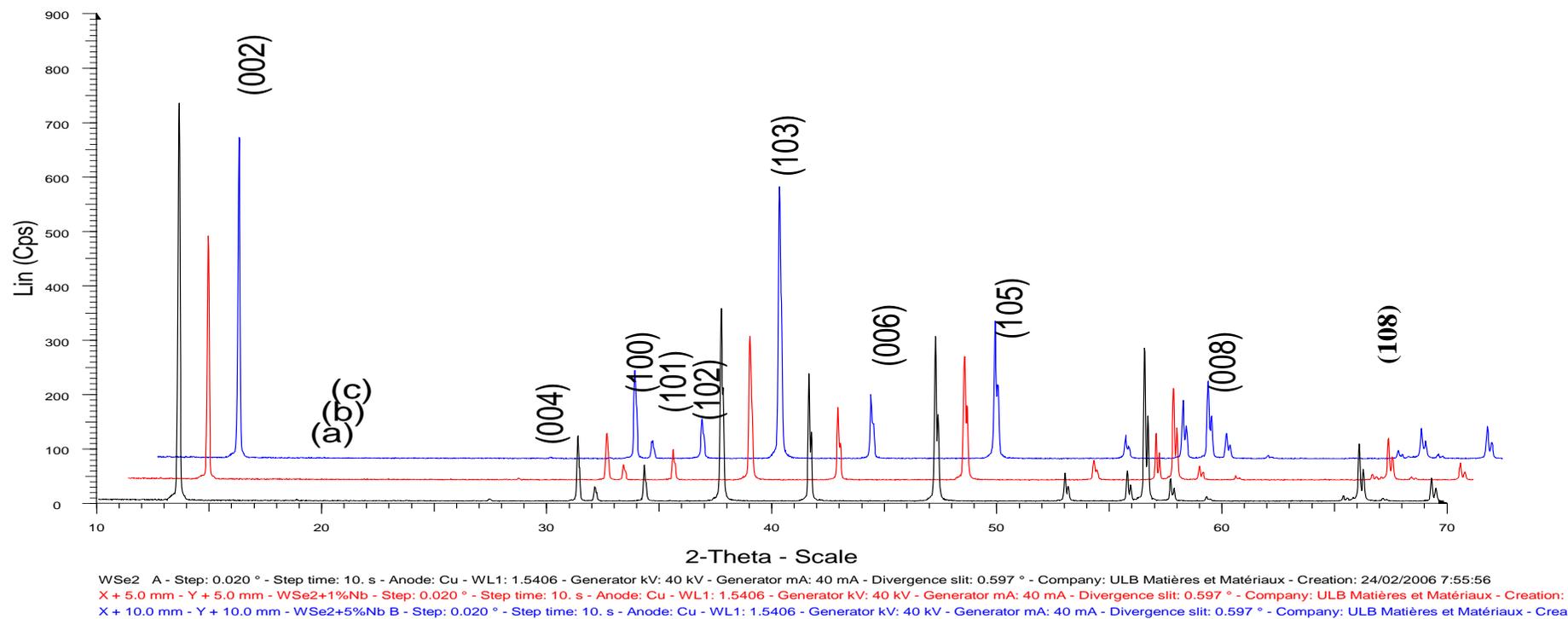


Figure 3.15 : Diffractogrammes de WSe₂ dopé:

(a) 0% at. Nb

(b) 1% at. Nb

(c) 5% at. Nb

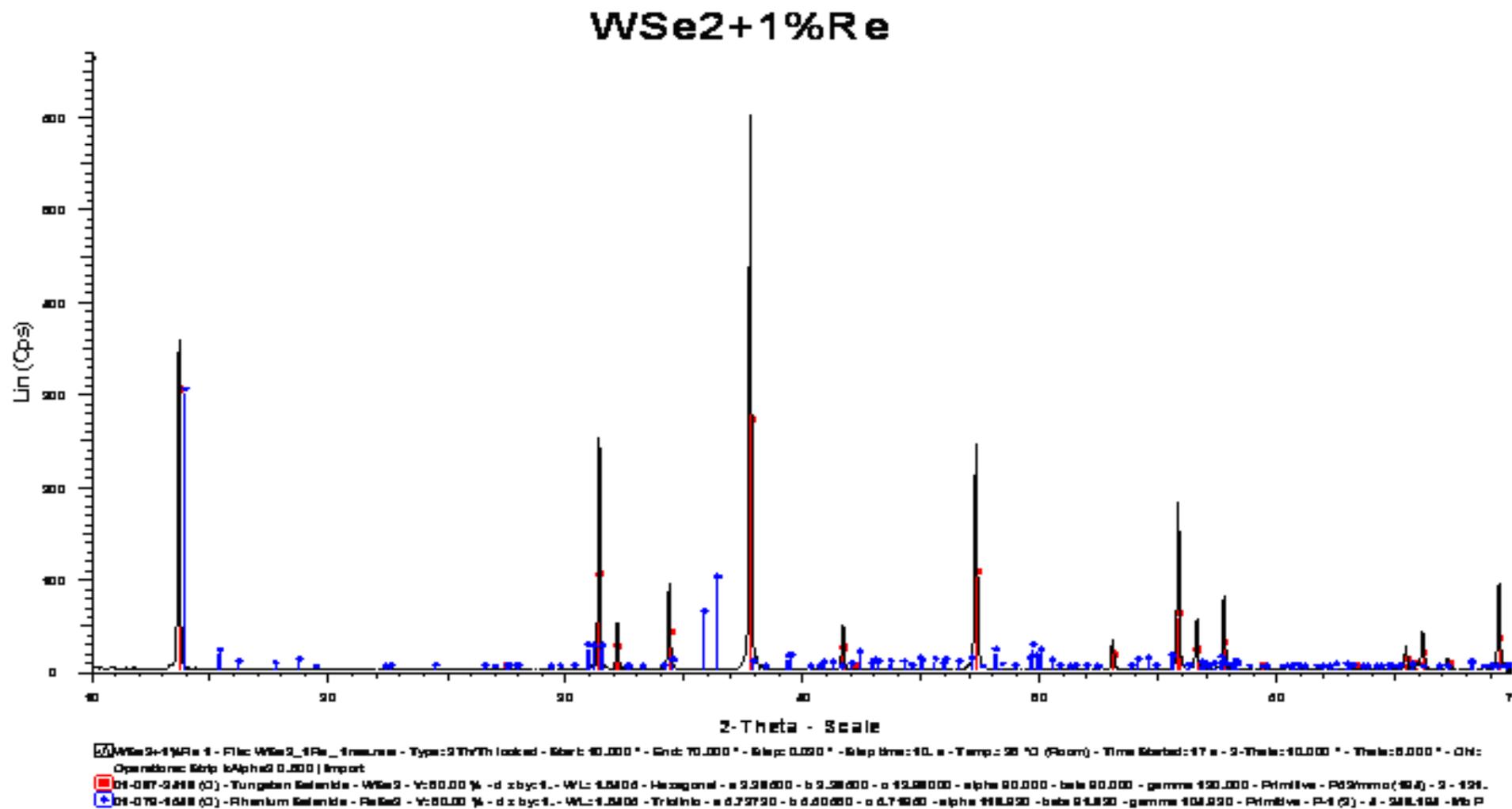


Figure 3.16 : Diffractogramme de WSe₂+1%at.Re polycristallin

Tableau 3.7 : Etude comparée des paramètres de maille de WSe₂ dopé et non dopé

Etude comparée de différents paramètres de la série WSe ₂						
Paramètres	WSe ₂ (ICSD)	WSe ₂ non dopé	WSe ₂ + 1%at.Nb	WSe ₂ + 5%at.Nb	WSe ₂ + 1%at.Re	WSe ₂ + 2,5%at.Re
groupe d'espace	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc
a (Å)	3,28590	3,28670	3,28777	3,2948	3,2872	3,2869564
c (Å)	12,9825	12,98185	12,9736	12,9413	12,9818	12,9816929
Vol (Å ³)	121,39	121,4473	121,5435	121,67	121,4881	121,46467
R Bragg	-	1,702	1,61	0,761	0,963	0,698
Déplacement (mm)	-	0,058	0,076	0,053	-0,002	0,003

Tableau 3.8 : Distances d_{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet de WSe₂ dopé et non dopé

Distances calculées d _{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet						
Indices de Miler	WSe ₂ (ICSD)	WSe ₂ non dopé	WSe ₂ +1%at.Nb	WSe ₂ + 5%at.Nb	WSe ₂ + 1%at.Re	WSe ₂ + 2,5%at.Re
hkl	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)
002	6,49428	6,49093	6,48781	6,46943	6,49092	6,49099
004	3,24511	3,24546	3,2439	3,23472	3,24546	3,2455
006	2,16388	2,16364	2,1626	2,15648	2,16364	2,16366
008	1,62291	1,62273	1,62195	1,61736	1,62273	1,62275

Tableau 3.9 : Répartition de la taille des cristallites de WSe₂ dopé et non dopé

Répartition de la taille (nm) des cristallites des poudres de la série WSe ₂					
hkl	WSe ₂	WSe ₂ +1%at. Nb	WSe ₂ +5% at.Nb	WSe ₂ +1%at.Re	WSe ₂ +2,5%at.Re
002	126,2313	116,4462	112,6129	107,4796	115,0777
100	188,8836	138,5764	122,5841	114,3296	119,7191
103	151,773	138,7392	112,773	106,5529	111,2693
006	180,1141	103,2252	116,8073	111,2777	59,19851
105	166,9365	133,522	116,8073	103,9105	135,1049
008	188,1141	141,565	170,8392	112,8761	137,3823
110	246,3715	133,462	127,985	100,7033	167,8537
203	254,8275	186,572	127,0326	-	121,1234

3.2.3-Poudres polycristallines de composition $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$

➤ Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude au MEB des poudres de composition mixtes ($\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$) montre aussi des cristallites individuelles bien cristallisées ayant la morphologie classique des poudres déjà décrites (**figures 3.17, 3.18 et 3.19**). Les cristallites de $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$, ont un diamètre moyen compris entre 25 et 60 microns, avec une épaisseur comprise entre 3 et 5 microns (**figures 3.17 et 3.19**) tandis que celles de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ ont un diamètre moyen compris entre 13 et 25 μ (**figure 3.18**). On constate ici aussi que les poudres ont un aspect relativement sombre avec un éclat métallique moins renforcé.

Les analyses à la microanalyse X couplée au MEB, ont montré la présence simultanée des trois éléments dans les trois types de composition $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$, $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ (paragraphe 3.2.4). Cette présence simultanée des trois éléments a été aussi montrée par les cartographies effectuées.

La cartographie est aussi une méthode d'analyse couplée au MEB. Elle permet d'établir la carte d'une surface donnée de l'échantillon. L'information recueillie à l'issue du balayage de la surface par un faisceau d'électrons primaire pendant un temps suffisamment long (une demi-heure environ) permet de colorer en des couleurs différentes tous les éléments présents à la surface de la zone balayée. Il s'agit donc d'établir la carte de la zone de l'échantillon choisi par la mise en évidence de tous les éléments présents en sa surface. Au niveau de la **figure 3.20**, les trois éléments du ternaire sont mis en évidence par les couleurs suivantes : rouge pour le sélénium, bleue pour le molybdène et vert pour le tungstène. L'examen des **figures 3.20a et 3.20b** montre que le molybdène, le sélénium et le tungstène sont généralement présents simultanément aux mêmes endroits à la surface de l'échantillon. Cela est remarquable sur les parties des **figures 3.20a et 3.20b** où une superposition des trois couleurs symbolisant les trois éléments est effectuée (**Se Mo W**). L'occupation simultanée d'une zone plus étendue de l'échantillon par les trois éléments traduirait nettement la formation du ternaire.

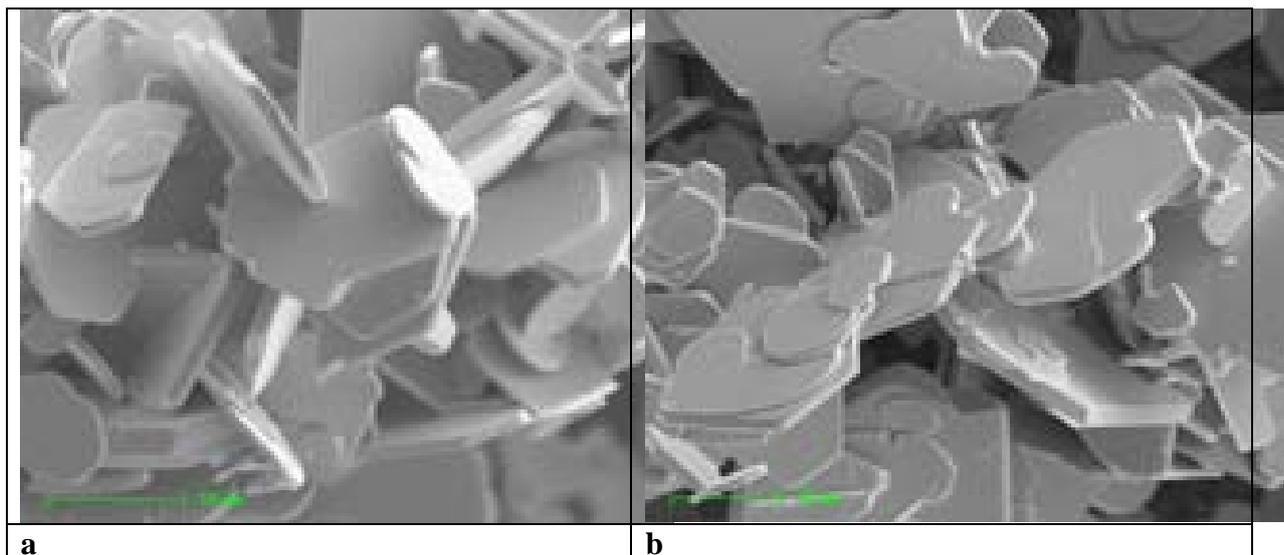


Figure 3.17 : Photo au MEB de $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$ polycristallin

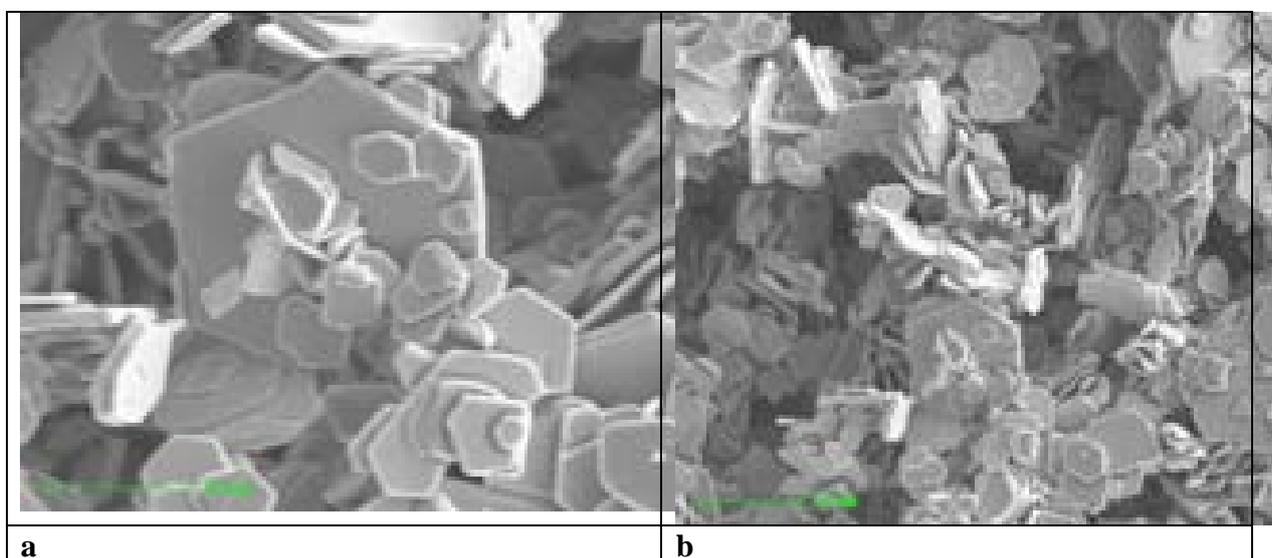


Figure 3.18: Photo au MEB de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ polycristallin

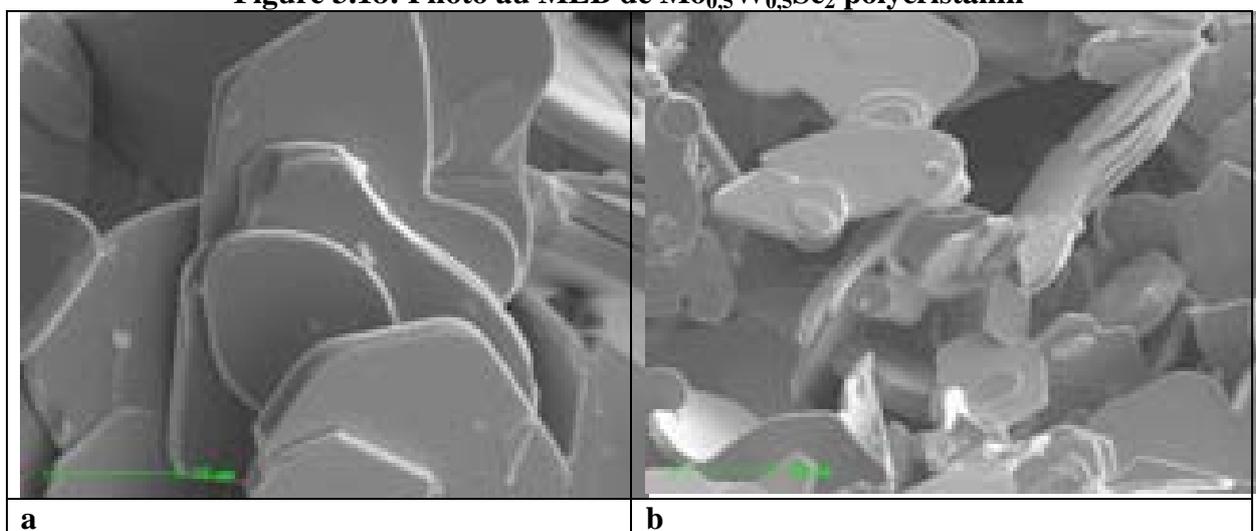
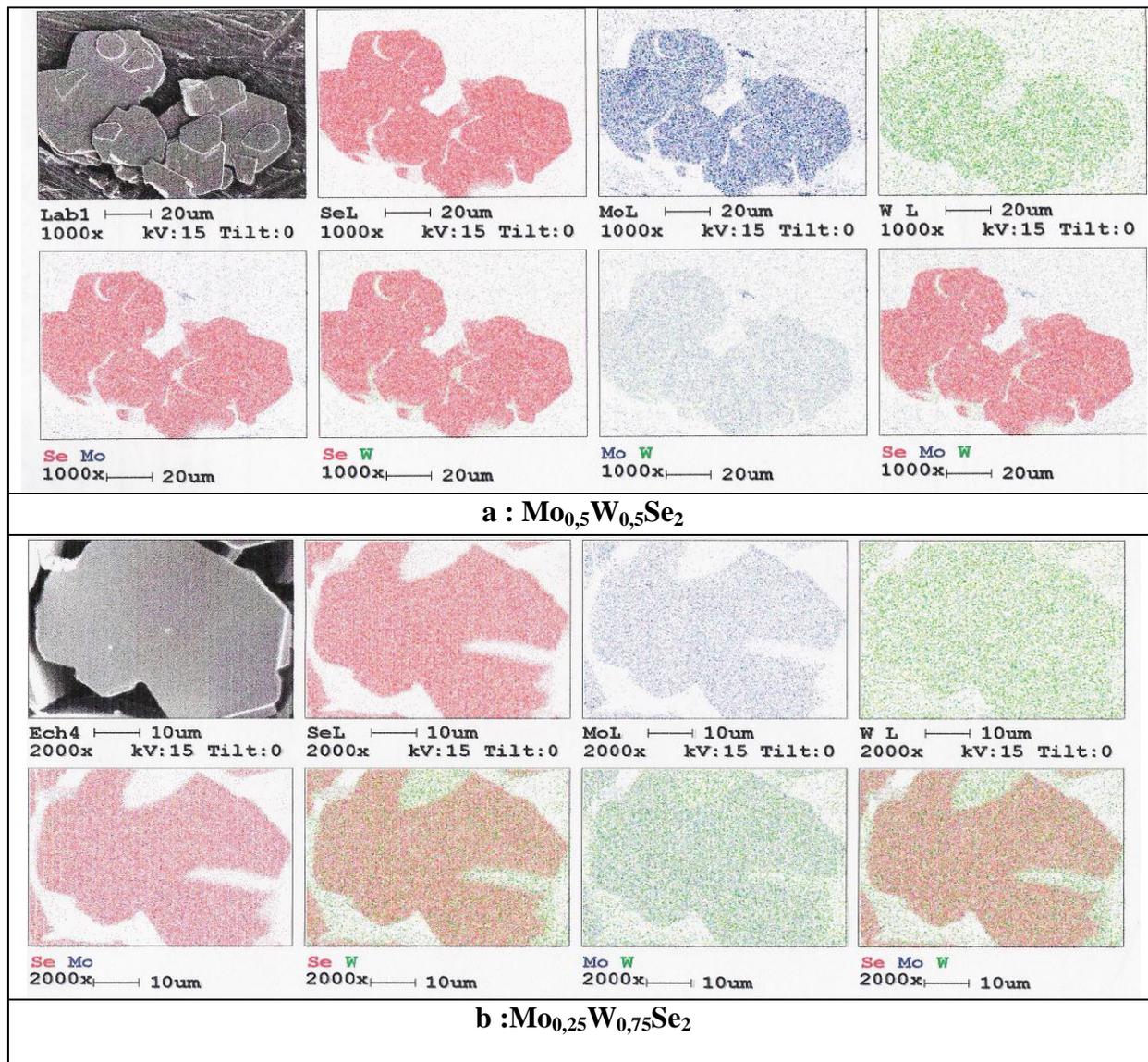


Figure 3.19 : Photo au MEB de $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$



**Figure 3.20 : Cartographie mettant en évidence la présence de Mo, W et Se
Rouge = Se ; Bleu = Mo ; Vert = W**

➤ **Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)**

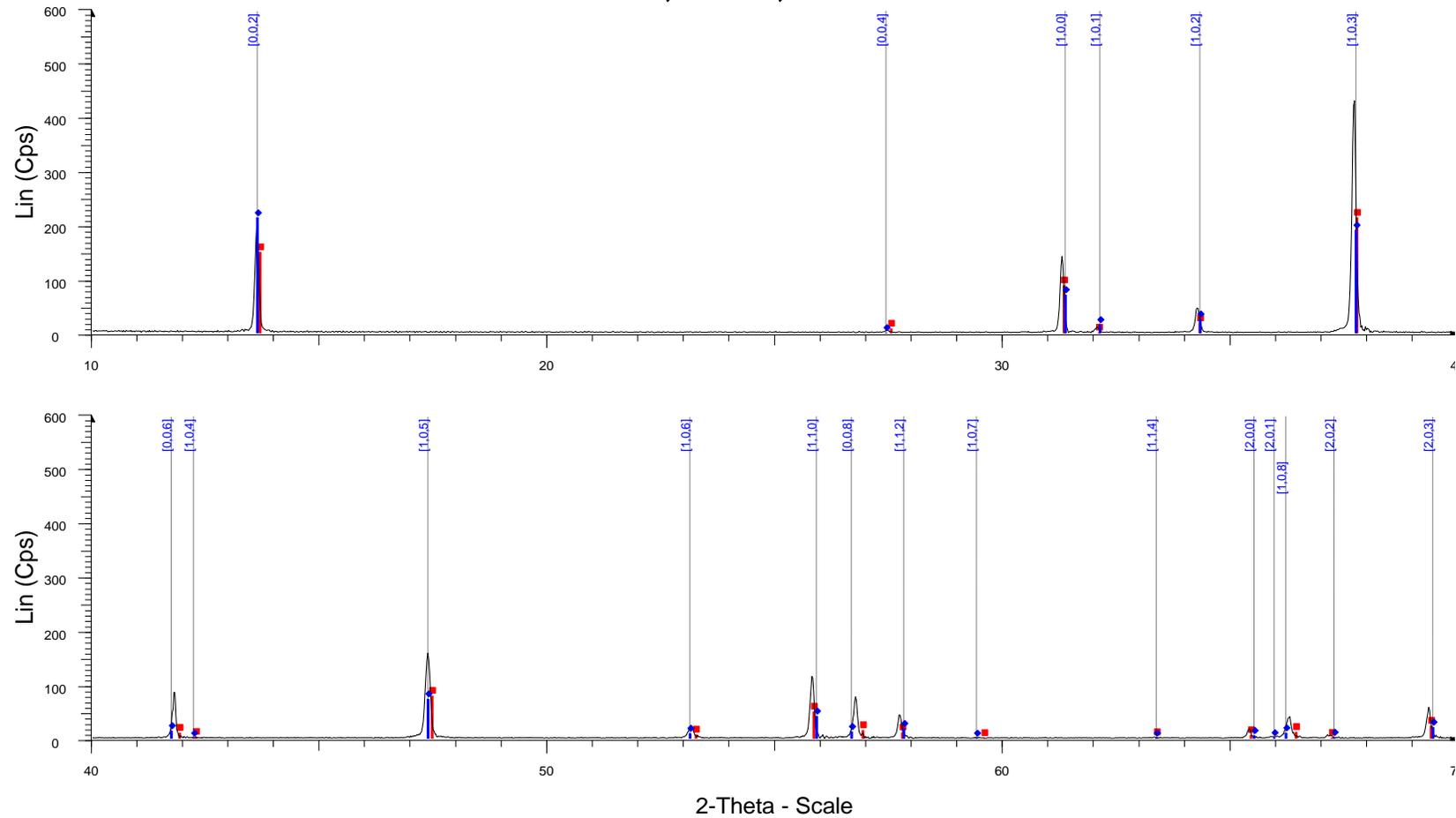
Les diffractogrammes (**figures 3.21, 3.22 et 3.23**) ont été enregistrés sur l'échelle 2θ (0 à 70°) divisé en deux segments. Cela permet une meilleure étude des raies. L'étude montre de façon générale un déplacement des raies des compositions mixtes par rapport à celles calculées de MoSe_2 (en rouge) et WSe_2 (en bleu). Selon la littérature [1], le déplacement des raies se traduit par une variation des distances réticulaires, due notamment à l'existence d'une solution solide et éventuellement celle d'une non stœchiométrie. Le cas présent présagerait donc la formation d'une solution solide mixte molybdène –tungstène –sélénium.

Le déplacement des raies vers les petits angles et leur léger élargissement à la base pour certaines familles de plan traduit en outre de nombreux défauts d'empilement et des contraintes internes [16].

Le dépouillement des diffractogrammes a permis d'étudier la variation des paramètres de maille. Ainsi, on remarque que **a** varie légèrement avec l'un ou l'autre des pourcentages atomiques du ternaire (molybdène ou tungstène) tandis que **c** varie de façon plus importante. On constate que le paramètre **a** augmente légèrement en accord avec l'augmentation du pourcentage atomique du molybdène dans le ternaire tandis que **c** évolue dans le sens contraire. Ce phénomène est inversement observé, quand on considère le pourcentage atomique du tungstène (**tableau 3.10**).

L'étude comparée des d_{hkl} de ces composés montre qu'elles sont proches (**tableau 3.11**). Leur comparaison (cas de $\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Se}_2$ par exemple) avec celles de la littérature montre une concordance satisfaisante [17]. Le calcul de la répartition de la taille des cristallites (**tableau 3.11**) avec la formule de Scherrer montre que les tailles des cristallites de $\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Se}_2$ sont plus petites que celles de toutes les autres compositions (**tableau 3.12**).

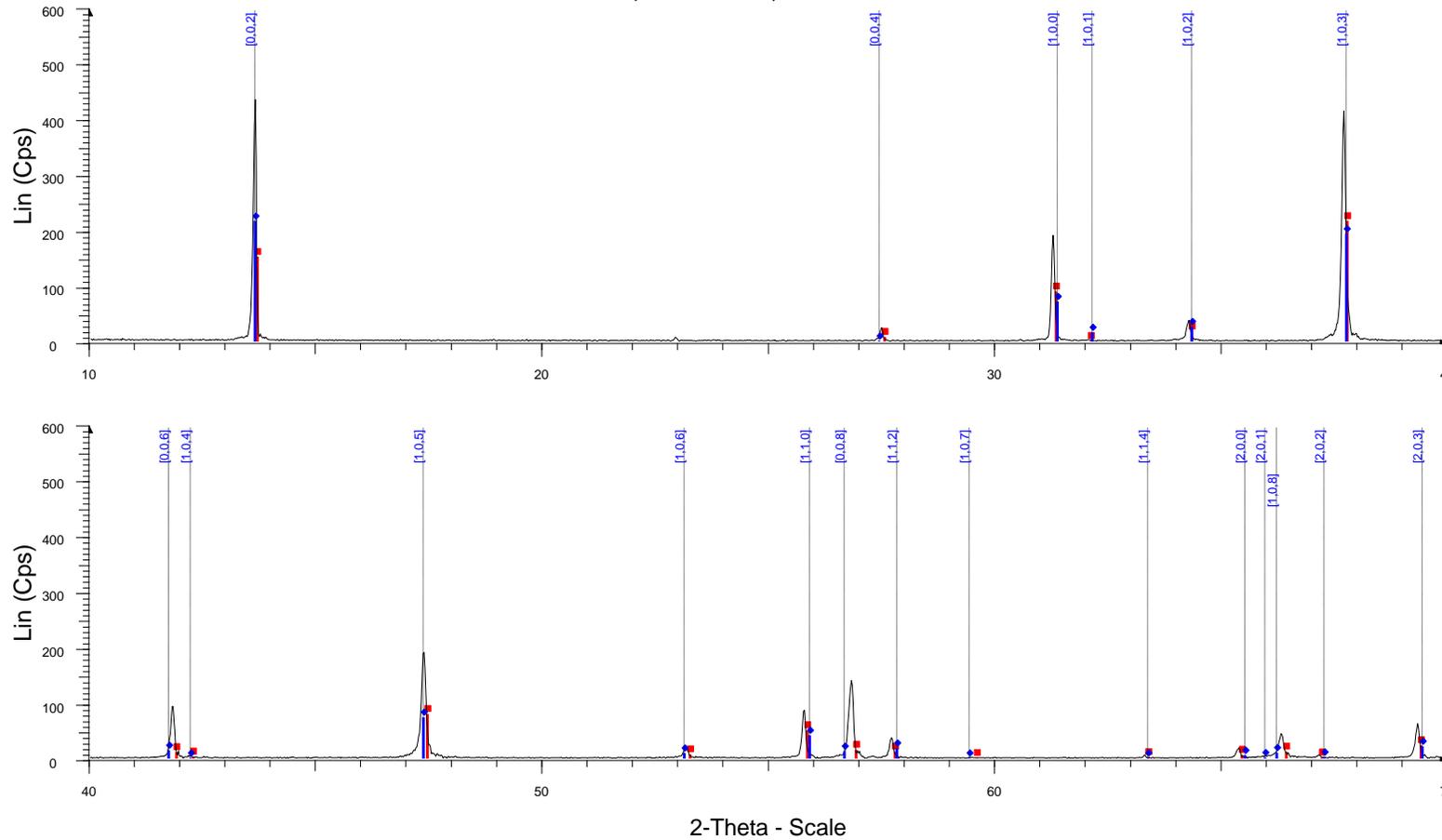
Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂



Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ - File: Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ 2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0
 Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import
 ■ 01-077-1715 (C) - Molybdenum Selenide - MoSe₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.28900 - b 3.28900 - c 12.92700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63/mmc (194) - 2 -
 ◆ 01-087-2418 (C) - Tungsten Selenide - WSe₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.28600 - b 3.28600 - c 12.98000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63/mmc (194) - 2 - 121.

Figure 3.22: Diffractogramme de Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ polycristallin

Mo_{0,75}W_{0,25}Se₂



Mo_{0,75}W_{0,25}Se₂ - File: Mo_{0,75}W_{0,25}Se₂.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Ch
 Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Import
 [red square] 01-077-1715 (C) - Molybdenum Selenide - MoSe₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.28900 - b 3.28900 - c 12.92700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63/mmc (194) - 2 -
 [blue diamond] 01-087-2418 (C) - Tungsten Selenide - WSe₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.28600 - b 3.28600 - c 12.98000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63/mmc (194) - 2 - 121.

Figure 3.23: Diffractogramme de Mo_{0,75}W_{0,25}Se₂ polycristallin

Tableau 3.10 : Etude comparée des paramètres de maille des composés mixtes

Mo_{1-x}W_xSe₂ (x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75)					
paramètres	WSe ₂ non dopé	MoSe ₂ non dopé	Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂	Mo _{0,50} W _{0,50} Se ₂	Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂
Groupe d'espace	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc	P63/mmc
a (Å)	3,2867024	3,2899	3,2891789	3,2905888	3,291567
c (Å)	12,9818536	12,9330	12,9708325	12,9573095	12,9437177
Vol (Å ³)	121,44737	121,23	121,5272	121,50459	121,44931
Rwp	15,5	21,8	17	18,1	18,7
déplacement	0,058	0,066	-0,018	0,07	0,05

Tableau 3.11 : Distances inter-réticulaires des composés mixtes

Distances calculées d_{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillets					
Indices de Miler Indices de Miler	MoSe ₂ d _{hkl}	WSe ₂ d _{hkl}	Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂ d _{hkl}	Mo _{0,5} W _{0,5} Se ₂ d _{hkl}	Mo _{0,7} W _{0,2} Se ₂ d _{hkl}
002	6,46661	6,49093	6,48542	6,47865	6,47186
004	3,2333	3,24546	3,24271	3,23933	3,23593
006	2,15554	2,16364	2,16181	2,15955	2,15729
008	1,61665	1,62273	1,62135	1,61966	1,61796

Tableau 3.12 : Tailles des cristallites des composés mixtes

Taille (nm) des cristallites des composés Mo_{1-x}W_xSe₂ (x=0,25 ; 0,50 ; 0,75)			
hkl	Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂	Mo _{0,5} W _{0,5} Se ₂	Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂
002	140,2631	123,4502	152,9638
004	146,9389	113,0571	149,1207
010	127,7983	134,4828	159,9536
011	130,7076	100,6651	270,8973
013	113,7628	106,5601	121,8548
006	119,6217	109,5922	133,0393
014	120,9345	106,5934	106,6566
015	128,1613	109,289	114,4642
016	117,8262	111,4134	157,9938
110	151,8276	108,4261	105,2774
008	179,5728	116,3133	141,1859
112	132,7639	123,1978	150,0067
114	109,6671	103,1693	153,4584
020	117,6513	113,5961	137,9635

3.2.4- Caractérisation des poudres par micro-gravimétrie et microanalyse EDX

Pour mieux expliquer les résultats des caractérisations physiques (MEB, DRX, TEM), nous avons déterminé la stœchiométrie des poudres par méthode gravimétrique et microanalyse EDX (méthode semi-quantitative).

Le principe de la méthode gravimétrique [8, 9, 18, 19-22] est basé sur le fait que la poudre de composition MSe_2 ($M = Mo ; W$) libère le sélénium (Se), par action de l'oxygène de l'air au-delà d'une température d'oxydation supérieure à la température de vaporisation du chalcogène (Se). L'oxydation des matériaux à l'air est donc réalisée à 800 °C environ (la température de vaporisation du sélénium est 675 °C), les oxydes formés étant respectivement WO_3 pour WSe_2 et MoO_3 pour $MoSe_2$. La détermination du rapport de la masse de MSe_2 ($M = Mo, W$) de départ à la masse de l'oxyde obtenu permet d'obtenir la quantité des différents éléments majeurs Mo ou W contenu dans le composé MSe_2 étudié. La masse en sélénium est estimée par soustraction entre la masse initiale de l'échantillon et la masse du métal obtenu par calcul à l'issue de la réaction d'oxydation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau 3.13**

Tableau 3.13 : Résultats de l'analyse gravimétrique

Matériaux	Rapport Se/Mo	Rapport Se/W
$MoSe_2$	1,8857	-
WSe_2	-	1,9148

La micro-analyse EDX (Energy-dispersive X-ray microanalysis) est une méthode d'analyse couplée au MEB. Elle est semi-quantitative mais permet néanmoins d'avoir une idée de la stœchiométrie des matériaux élaborés. Le système est équipé d'une microsonde à électrons dont le principe de fonctionnement est le « bombardement » par un étroit faisceau d'électrons primaire d'une portion de surface ponctuelle de l'échantillon prise au hasard (**figures 3.24a**) ou en balayant une zone plus étendue (**figure 3.24b**). Cela permet de recueillir l'information produite par un rayonnement secondaire principalement de rayons X, par le traitement de l'énergie émis par ceux-ci par un ordinateur. Le traitement de l'information produite permet une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

Des poudres de différentes compositions ont été analysées. Les rapports Se/W et Se/Mo montrent aussi (comme la méthode gravimétrique) que les poudres synthétisées

présentent un écart par rapport à la stœchiométrie. Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature [23, 24].

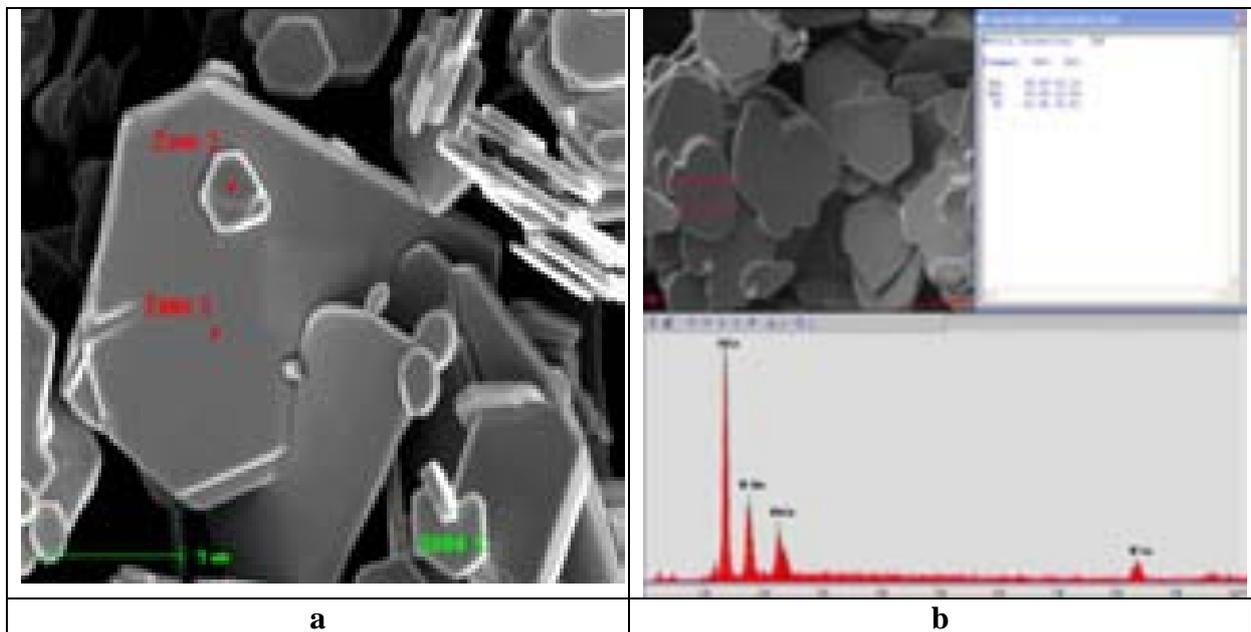


Figure 3.24 : Echantillonnage au MEB: a = (zone ponctuelle) b = (surface large)

La micro-gravimétrie et la microanalyse X (méthode semi- quantitative) ont montré que les poudres présentent un écart par rapport à la stœchiométrie. Ce phénomène serait lié en partie aux conditions de synthèse notamment la température. En effet, l'augmentation de la température de recuit en vue de l'obtention d'une poudre homogène et parfaitement cristallisée se traduit par une légère perte du mélange stœchiométrique de départ en sélénium. Cette perte est attribuée à une vaporisation des atomes de sélénium (température de vaporisation = 685°C), favorisée par la haute température. Il existe donc au niveau de la synthèse des poudres polycristallines un compromis entre bonne cristallisation et composition proche de la stœchiométrie qui rend apparemment délicate la préparation des poudres polycristallines de MSe_2 à la fois stœchiométriques ($Se/M = 2$) et bien cristallisées.

3.3- Discussion des résultats de la synthèse et de la caractérisation des poudres.

3.3.1-Stœchiométrie et diagrammes de diffraction des composés MSe_2 dopés et non dopés.

D'après *LIETH* et *TERHELL*, trois phases semblent s'établir à l'état solide dans le système Mo-Se, à savoir Mo_3Se_4 , $MoSe_2$ et $MoSe_3$ [8, 25, 26]. Parmi ces phases, seuls deux polytypes sont connus, pour la structure $MoSe_2$: 2H et 3R [8]. Les travaux de NARUKE et collaborateurs [8] ont pu mettre en évidence l'influence de la composition en Mo et Se sur la structure observée pour $MoSe_2$. En effet, d'après ces travaux, un rapport Se/Mo tel que $1,85 \leq Se/Mo \leq 1,9$ serait caractérisé par une co-existence de deux types de défauts structuraux en proportion identique, à savoir : Mo en position interstitielle et lacune de Se. Toutefois, alors que pour la composition $1,9 \leq Se/Mo \leq 2$, les diffractogrammes obtenus présentent des pics de diffraction fins et sont caractérisés par une orientation préférentielle des plans basaux de réflexion (001), il en va autrement pour la composition $1,85 \leq Se/Mo \leq 1,9$. En effet, pour cette dernière composition, il n'y a pas d'orientation préférentielle des pics (001). A l'exception du pic (002), les autres pics (001) sont de faible intensité par rapport aux pics (100), (103) et (105) qui sont plus intense. En outre, les raies (103) et (105) ont une base plus large que les autres raies. Cet élargissement à la base des raies (103) et (105) serait dû à un empilement mixte de feuillets 2Hb et 3R. La simulation sur ordinateur des spectres de diffraction a montré que la composition $(Se/Mo) = 1,85$ correspond à une structure à empilement mixte de feuillets 2Hb et 3R dans un rapport 2Hb/3R égal à 85/15. Dans la littérature, les spectres de diffraction de telles structures résultant d'un empilement mixte de feuillets sont généralement caractérisés par de larges pics h0l [27]. C'est le cas d'une structure telle que $Ta_{1-x}Re_xSe_2$ où pour $x = 0,2$, on obtient un empilement mixte constitué de 20 % de feuillets de type 2Hb et 80 % de feuillets de type 3R [27, 28].

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de la bibliographie [8]. Les poudres $MoSe_2$ pures, possédant un rapport moyen Se/Mo égal à 1,88, présentent bien un spectre de diffraction identique à celui décrit par la bibliographie pour la composition $1,85 \leq Se/Mo \leq 1,9$. On peut donc envisager pour ce type de poudre un empilement mixte de feuillets 2Hb et 3R. Toutefois, la formation de feuillets 3R n'a aucune influence sur les propriétés de conduction des matériaux, du fait que les structures électroniques des types 2Hb et 3R sont identiques [29]. Les propriétés de conduction sont dues aux niveaux donneurs créés dans la bande interdite du semi-conducteur.

Les poudres de MoSe₂ dopées au niobium présentent des pics de diffraction dont l'élargissement avec l'augmentation du pourcentage atomique en niobium est bien constaté. Ce qui n'est pas le cas des poudres dopées au rhénium où les pics de diffraction restent fins. Pour les poudres dopées au niobium, puisque cet élargissement concerne presque tous les pics et n'est pas limité aux seules réflexions ($h-k = 3n \pm 1$; $n = 0$ ou entier) [20] normalement attribuées aux défauts d'empilement dans ces matériaux [28, 30, 31], cet élargissement des raies pourrait indiquer une certaine distribution inhomogène du niobium dans la poudre MoSe₂ [31]. Ce résultat est, en première analyse, en accord avec les images (au M.E.B et au MET) réalisées sur les poudres MoSe₂. On voit bien l'apparition de petites particules dont la composition peut être difficilement corrélée avec une composition de MoSe₂ dopée au niobium. Toutefois, compte tenu de la quantité négligeable de ces petites particules, elles n'ont pas été détectées dans les spectres de diffraction X correspondants. Les poudres de MoSe₂ ont des cristallites dont la taille diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en niobium. Ces résultats traduisent une augmentation des défauts avec l'augmentation de la teneur en niobium.

Pour le système W-Se, une seule phase est connue [25, 32]. Les investigations menées par HANSEN ont montré que le seul polytype existant, pour cette phase est le type 2H, le polytype Rhomboédrique n'ayant pas pu être mis en évidence [25]. Ces études ont en outre démontré que la phase WSe₃ n'existe pas [25].

La microanalyse montre que le rapport Se/W est égal à 1,91. Ce rapport est bien proche de 2. Le diagramme de diffraction enregistré pour le composé WSe₂ donne des pics fins sans aucune orientation préférentielle particulière. On note aussi l'absence de phases étrangères. Les matériaux synthétisés correspondent donc à la phase WSe₂ connue.

Les poudres de WSe₂ dopées au niobium présentent aussi des pics de diffraction fins sans aucune phase étrangère. Il en va autrement pour les poudres dopées au rhénium où la présence d'une phase secondaire est notifiée. Ce fait traduirait une certaine limite de miscibilité du rhénium dans WSe₂ certainement proche de 1. Les poudres de WSe₂ ont aussi des cristallites dont la taille diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en niobium. Ce comportement traduit aussi une augmentation des défauts avec l'augmentation de la teneur en niobium.

3.3.2-Dopage et mode d'insertion du niobium dans les MSe₂

L'étude des dopages relatifs aux solutions solides Mo_{1-x}Nb_xSe₂ et W_{1-x}Nb_xSe₂ montre que l'insertion du niobium dans MSe₂ se fait de façon complexe. Il existe en effet deux possibilités pour les ions de transition de s'insérer dans la structure lamellaire des composés MSe₂ (M = Mo; W) [33].

- L'ion de transition peut s'intercaler entre deux feuillets, compte tenu de la faiblesse des forces de Van der Waals qui les relie. Ce processus bien connu entraîne d'ailleurs une variation de la stœchiométrie, une distorsion du cristal et/ou une variation du niveau de Fermi. Le métal ainsi pris dans l'espace inter-feuillet est susceptible de créer des liaisons plus fortes que les forces originelles de Van der Waals et de convertir la structure bidimensionnelle de ces composés en une structure tridimensionnelle. Nous avons par exemple l'intercalation de l'indium In dans WSe₂ [32] qui provoque une variation de la structure cristalline et de la stœchiométrie (**c** augmente tandis que **a** reste constant). Il en est de même pour l'intercalation d'ions tels que Ga³⁺, In³⁺ et Ti³⁺ [34].

- L'ion de transition peut se substituer à un atome de métal M dans un feuillet MSe₂ (M = Mo, W). Dans ces conditions la substitution se fait sans distorsion grave de la maille cristalline avec conservation de symétrie si l'atome substituant a un rayon ionique semblable à l'atome de métal du réseau initial. L'étude de la phase Ti_{1-x}Nb_xS₂ (x variant de 0 à 0,98) a montré que la substitution de Ti⁴⁺ (3d⁰) par un ion plus riche en électrons, à savoir Nb⁴⁺ (4d¹), entraîne une augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a [27]. Il en est de même pour les phases Re_xNb_{1-x}Se₂ et Os_xNb_{1-x}Se₂ (x variant de 0 à 0,5) [35], Re_xTa_{1-x}Se₂ et Os_xTa_{1-x}Se₂ [28], (x variant de 0,1 à 0,5) où un ion plus riche en électrons remplace un ion moins riche en électrons. Selon les auteurs de ces travaux ces phénomènes seraient liés à une répulsion des électrons de l'orbitale d_{z²} du métal de transition par les électrons de l'orbitale p_z du chalcogène.

Les résultats obtenus au cours de nos travaux montrent que l'introduction du niobium dans le réseau de MoSe₂ et WSe₂ entraîne une diminution du paramètre **c** et une augmentation du paramètre **a**. La diminution du paramètre **c** est en accord avec une légère diminution des distances d_{hkl} de l'espace inter-feuillet. On vérifie bien que le rapport c/a décroît avec l'augmentation de la teneur en niobium. Cette décroissance de **c** avec la teneur en niobium pourrait trouver son origine dans des considérations géométriques.

Dans les composés MSe_2 ($M=W ; Mo$), l'équilibre des charges est $M^{4+}(Se^{2-})_2$, avec le molybdène et le tungstène dans les états stables d'oxydation respectifs $Mo^{4+}(4d^2)$ et $W^{4+}(5d^2)$. Cela signifie que chaque atome de métal M engagerait 4 électrons dans les liaisons $M-Se$, et le niveau non liant ($4dz^2$) serait rempli à 2 électrons [36].

Les états d'oxydation du niobium ($[Kr] 4d^4 5s^1$) sont : $Nb^{3+}(4d^2)$, $Nb^{4+}(4d^1)$ et $Nb^{5+}(4d^0)$. Les travaux de LEGMA et collaborateurs [37] ont montré que l'insertion du niobium dans le réseau de MSe_2 était à l'origine de la création de niveaux donneurs profonds qui accentuaient le caractère n des monocristaux obtenus par transport en phase vapeur à partir des poudres dopées correspondantes. La création de niveaux donneurs n'est compatible qu'avec la fixation du niobium sous forme d'ions Nb^{5+} et non sous forme d'ions Nb^{3+} qui favoriseraient plutôt un caractère p . La fixation du niobium sous forme d'ions pentavalents Nb^{5+} dans le réseau MSe_2 signifie que chaque atome de Nb , qui remplace un atome M , engagerait 4 électrons dans les liaisons $Nb-Se$ avec les atomes de Se . Le cinquième électron excédentaire serait alors disponible pour peupler les niveaux donneurs. Toutefois, le remplacement des atomes M par les atomes de niobium introduit moins d'électrons dans les feuillets. En conséquence, moins d'électrons sont introduits dans les orbitales non liantes. Les atomes de Se sont alors moins repoussés par les orbitales non liantes. Ce qui signifie qu'il faut alors tenir compte de la gêne stérique entre les atomes de Se au travers de la lacune de Van der Waals, autrement dit la répulsion due aux recouvrements des orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ de Se [38]. La conséquence première de l'interaction entre deux orbitales pleines est la déstabilisation due à l'interaction électrostatique entre des charges de même signes. L'importance de cette déstabilisation augmente quand la distance entre les charges diminue, c'est-à-dire quand le recouvrement entre orbitales augmente. La répulsion entre les orbitales $3p_x$ et $3p_y$ de l'atome Se à l'intérieur d'un feuillet devrait être beaucoup plus forte que celle entre les orbitales $3p_z$ occupées entre deux feuillets. En effet, les orbitales $3p_z$ entre deux feuillets ne sont pas coplanaires, à la différence des orbitales $3p_x$ et $3p_y$ à l'intérieur du même feuillet. Afin de réduire la répulsion résultant des recouvrements des orbitales $3p_x$ et $3p_y$, la structure va se réorganiser pour augmenter la distance selon les directions a et b séparant ces orbitales. Le résultat est, outre une compression dans la direction c , une augmentation du paramètre a et donc une diminution du rapport c/a .

Dans l'hypothèse d'une fixation du niobium dans le réseau de MSe_2 ($M=W, Mo$) sous forme d'ion Nb^{5+} , l'étude comparée des rayons ioniques des différents ions W^{4+} (0,66 Å), Mo^{4+} (0,65 Å) et Nb^{5+} (0,64 Å) donnés dans la littérature pour une coordinence 6 [39] montre que le niobium peut se substituer facilement à un atome de molybdène ou de tungstène.

3.3.3-Dopage et mode d'insertion du rhénium dans les MSe₂

Pour ce qui concerne le rhénium ([Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s²), les travaux de LEGMA et collaborateurs [36] ont montré qu'il est fixé dans le réseau de MoSe₂ et WSe₂ sous forme d'ions hexavalents Re⁶⁺ (5d¹). Un raisonnement identique à celui mené pour l'introduction du niobium (Nb) dans le réseau de MoSe₂ expliquerait la compression dans la direction *c* dans le cas du dopage de MoSe₂ au rhénium, Re⁶⁺ introduisant tout comme Nb⁵⁺ moins d'électrons dans les orbitales non liantes lorsqu'il prend la place du molybdène. Cette observation est valable lorsque l'on passe de MoSe₂ pur à MoSe₂ dopé à 1% atomique en rhénium. Le cas MoSe₂ + 2,5% at. Re où le paramètre *c* subit une légère décompression (tend à augmenter) ne peut être pris en compte car il ne satisfait pas à l'interprétation ci-dessus. Le phénomène observé serait lié à la limite de miscibilité du rhénium dans MoSe₂ (3%) assez voisine de 2,5%. Une étude qualitative de MoSe₂ dopé au rhénium entre 1 et 3% at. doit donc être menée pour mieux comprendre et tirer une conclusion claire sur ce phénomène.

En ce qui concerne WSe₂ dopé au rhénium, les variations observées sont si faibles que l'on peut considérer que les paramètres de maille restent inchangés.

Toutefois les diffractogrammes enregistrés font apparaître une phase secondaire. Les investigations doivent donc se poursuivre en faisant des synthèses complémentaires pour déterminer la limite de miscibilité du rhénium dans WSe₂ qui serait proche de 1.

3.4-Conclusion sur la synthèse et la caractérisation des poudres polycristallines

Les différentes techniques d'analyse ont montré que les poudres polycristallines de composition MSe_2 ($M = Mo, W$) pures et dopées (au niobium ou au rhénium) de même que celles de $M'_xM_{1-x}Se_2$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) sont parfaitement cristallisées et ont des structures cristallographiques identiques à celles décrites dans la littérature. Ces caractérisations ont en outre permis l'étude de la microstructure et de la structure des poudres élaborées. Les poudres de WSe_2 constituées par un empilement de feuillets de type **2H** se distinguent de leurs homologues de $MoSe_2$ caractérisées par un empilement mixte de feuillets de type **2H : 3R**.

Les résultats obtenus montrent que les synthèses conduisent bien à une phase homogène dans tous les cas étudiés, à l'exception de WSe_2 dopé au rhénium 1% Re, phase qui conserve la symétrie originelle du matériau de départ et en outre présente une phase secondaire. Ainsi ces études montrent que les poudres de WSe_2 dopées à 1 % atomique rhénium ne peuvent être envisagées pour l'élaboration de monocristaux. Les études ont aussi montré que le dopage des poudres conduit à une variation des paramètres de maille.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III

- 1- J.B. LEGMA, Thèse présentée à l'Université de Provence, juillet 1989.
- 2- N. D'OLIVERA, Thèse présentée à l'Université de Provence, 2 juillet 1982.
- 3- H. TRIBUTSCH, Z. Naturforsch., 32 (1977), 972.
- 4- J. B. LEGMA, G. VACQUIER and A. CASALOT. J. Crystal Growth 130 (1993) 253.
- 5- R. KERSHAW, M. VLASSE, A. WOLD – Inorg. Chem. 6 (1967) 1599.
- 6- M CHAOUCH, Thèse présentée à l'Université de Provence (Aix-Marseille I) 27 septembre 1985.
- 7- A.A. AL-HILLI and B. L. EVANS: J. Crystal Growth 15 (1972) 93.
- 8- H. NARUKE; N. WAKATSUKI; Y. HOSHI; Y. SASAKI. *Mat. Res. Bull.* 31(1996) 647.
- 9- M. BOUGOUMA; B. GUEL; T. SEGATO; J. B LEGMA; M.P. DELPLANCKE. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 22(2) (2008) 225.
- 10- JCPDS X-ray Powder data File, Pattern: 00-038-1388.
- 11- JCPDS X-ray Powder data File, Pattern: 01-077-1715.
- 12- A.R. WEST, *Basic Solid State Chemistry, Second Edition, John Wiley and Sons, LTD, Chichester, (1999).*
- 13- J. P EBERHART: *Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed DUNOD, Strasbourg et Blaesheim, mars 1989.*
- 14- P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY and M. J. WHELAN, *Electron microscopy of thin crystals, Ed Butterworths, LONDON 1965.*
- 15- J.C. BERNÈDE, N. MANAI, M. MORSLI AND J. POUZET. *Thin Solid Films*, 214 (1992) 200.
- 16- C BALLIF; Thèse N° 1787, Lausanne, EPFL 1998.
- 17- S.K. SRIVASTAVA, D. PALIT. *Solid State Ionics* 176 (2005) 513.
- 18- G. VACQUIER, Thèse présentée à l'Université de Provence (Aix-Marseille I), septembre 1987.
- 19- A. BUJEWSKI, I. KWIATKOWSKA, H. MASIAKOWSKI AND J. DOBROWOLSKI, *J. Chemia* 108 (1983) 21.
- 20- B. GUEL, Thèse de doctorat d'état présentée à l'Université de Ouagadougou, 15 Mars 2007.
- 21- A. MICHEL, J. BENARD, *Chimie Minérale, Edition Masson et Cie Editeurs, Paris (1964) 564*
- 22- R. B. HESLOP et P.L. ROBINSON, *Chimie Inorganique, Edition Flammarion Médecine Sciences, Paris (1973)*
- 23- O. P. BAHL, E. L. EVANS AND. M. THOMAS, *Proc. Roy. Soc A*306 (1968) 53.
- 24- V. DOUAY and O. GOROCHOV, *J. Chim Phys.*4 (1986) 83.
- 25- R.M.A. LIETH, J.C.J.M. TERHELL in: *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures, Editions R.M.A. LIETH, D. REIDEL Publ.Comp., Dordrecht, (1977).*
- 26- J. C. WILDERVANCK. Thesis State University Groningen, 1970.
- 27- S. J. FURUSETH, *Alloys Comp.* 178(1992) 211.
- 28- K. HAYASHI, T. IKEUCHI; H. TAKEUCHI; M. SHIMAKAWA, *J. Alloys Comp.* 219(1995) 161.
- 29- N.J. DORAN, *Physica*, vol.99B (1980), 227.
- 30- R. PRATAP; R.K. GUPTA, *Phys. Status Solidi* vol.A 9 (1972) 415.
- 31- J. BAGLIO, E. KAMIENIECKI; N. DECOLA, C. STRUCK. *J. Solid State Chem.* 49, (1983)166.

- 32- M.P. DESPHANDE; P.D. PATEL; M.N. VASHI; M.K. AGARWAL. *J. Crystal Growth* 197 (1999) 833.
- 33- T. GANDE; L. LEY; M CARDONA. *Phys. Rev. Let.* 38(1977)872; 38(1977) 1033.
- 34- W. SIENICKI. *Mat. Chemistry and Physics*, vol.68 (2001)119.
- 35- K. HAYASCHI, Y. CHIJIMATSU, N. MAEDA, T. IKEUCHI, E. ONUMA. *J. Alloys Comp.* 269(1998)271.
- 36- H. TRIBUTSCH. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1086.
- 37- J.B. LEGMA, G. VACQUIER, H. TRAORE and A. CASALOT, *Mat.Sci. & Eng.*, vol. B8 (1991)167.
- 38- C SORTAIS-SOULARD, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale STIM Nantes, septembre 2004.
- 39- *Handbook of Chemistry and Physics*, David R. LIDE Editor-in-Chief, 80th Edition, CRC Press LLC, 1999-2000.

CHAPITRE IV

ELABORATION DES MONOCRISTAUX PAR TRANSPORT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (TPV)

4.1-Introduction

Les différentes caractérisations des poudres polycristallines ont montré qu'elles sont homogènes et bien cristallisées. Il ressort de ces différents résultats qu'elles peuvent être utilisées, pour l'élaboration des monocristaux par transport chimique en phase vapeur (*TPV*) [1-8].

4.2- Calibration du four de croissance cristalline.

Le four utilisé pour l'élaboration des monocristaux comporte un ensemble de régulation et de lecture de la température. Ainsi, un réglage manuel de la température d'une zone de croissance devrait correspondre à la lecture faite sur la jauge correspondante. Mais une étude menée avec un thermocouple extérieur (chromel / alumel) montre un écart important entre la valeur de température mesurée dans une zone et celle lue sur la jauge correspondante. Ce thermocouple nous a permis d'étudier le profil thermique du four de croissance à la suite de plusieurs essais. Les essais ont montré que les résultats obtenus dans les profils thermiques représentés par les courbes des **figures 4.1** et **4.2** sont satisfaisants. En effet, en sortant les tubes de transport du four de croissance, on voit bien que la croissance des cristaux s'est bien déroulée et que toute la poudre polycristalline introduite au départ est entièrement transportée (**figure 4.3**).

Les différents essais ont permis le choix des températures extrêmes T_1 (température de la zone de croissance), T_2 (température de la zone source) et la distance Δl à observer entre ces deux températures extrêmes. Ainsi, la distance à respecter est de l'ordre de 22 à 25 cm entre la zone source à la température T_2 et la zone de croissance à la température T_1 . Une distance inférieure engendre un gradient thermique trop faible ne favorisant pas la croissance, tandis qu'une distance très grande conduit à une nucléation dans toute la zone intermédiaire et à l'obtention de monocristaux de taille réduite. Au cours des différents travaux qui ont conduit à des monocristaux massifs, la température de la zone de croissance a été toujours maintenue à la température $T_1 = 980^\circ\text{C}$ tandis que celle de la zone source était maintenue à $T_2 = 1020^\circ\text{C}$.

Le profil thermique de la **figure 4.1** est obtenu en fixant respectivement les boutons de calibrage du four à $B_1 = 1150^\circ\text{C}$ pour la zone une, $B_2 = 1000^\circ\text{C}$ pour la deuxième zone et

$B_3 = 1100^\circ\text{C}$ pour la troisième zone. Le choix de $\Delta T = 980 - 1020^\circ\text{C}$ est obtenu en positionnant le tube à l'intérieur du four à $\Delta l = 54 - 79 \text{ cm}$ (le tube de chauffage du four à une longueur d'un mètre). Dans le cas du second profil thermique (**figure 4.2**), on règle le four à $B_1 = 600^\circ\text{C}$, $B_2 = 1000^\circ\text{C}$ et $B_3 = 1150^\circ\text{C}$ tandis que le tube est positionné à $\Delta l = 32 - 57 \text{ cm}$ pour avoir $\Delta T = 980 - 1020^\circ\text{C}$.

Les expériences menées hors de ces deux profils thermiques n'ont pas permis d'obtenir de bons résultats. En effet, en sortant le tube du four, on constatait soit que la poudre n'avait pas du tout été transportée ou que toute la poudre se trouvait transformée en une masse compacte à l'autre extrémité du tube. Le premier cas s'explique par le fait que le gradient de température choisi est faible pour qu'il y ait équilibre hétérogène entre la phase solide (poudre polycristalline) et la phase gazeuse (agent transporteur), condition sine qua non au bon déroulement de la croissance cristalline. Dans le second cas, on a simplement une cinétique de transport très rapide ne permettant pas à la croissance cristalline d'avoir lieu. En effet, le gradient de température trop élevé provoque une vaporisation assez rapide de l'agent de transport, ce qui rompt l'équilibre thermodynamique entre la phase solide et la phase gazeuse.

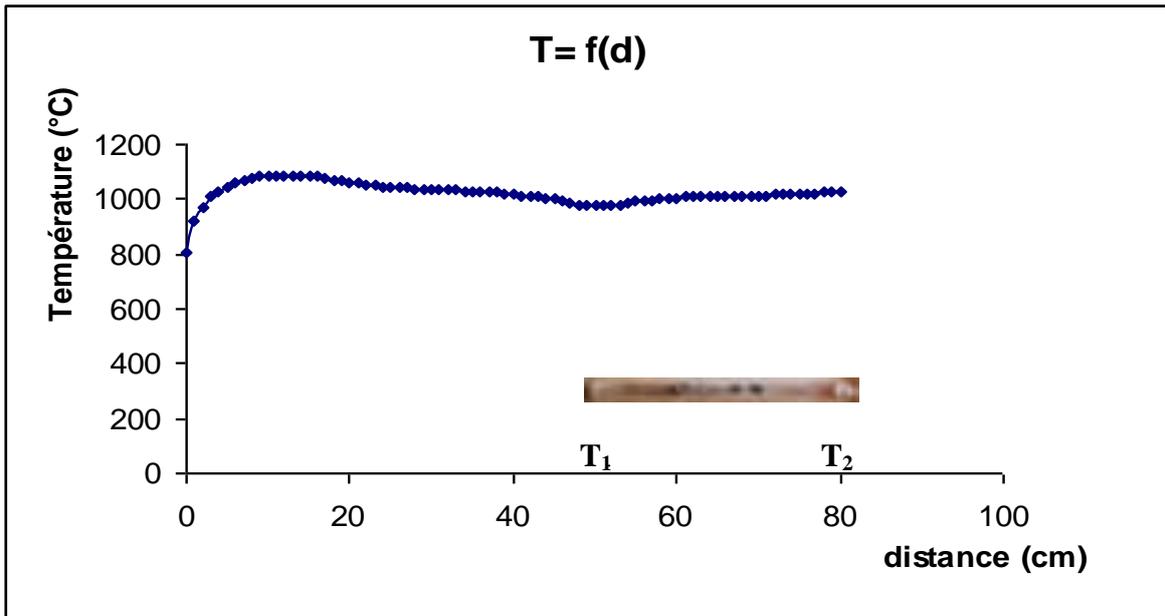


Figure 4.1: Profil thermique du four de croissance correspondant à $B_1 = 1000^\circ\text{C}$; $B_2 = 1100^\circ\text{C}$; $B_3 = 1150^\circ\text{C}$

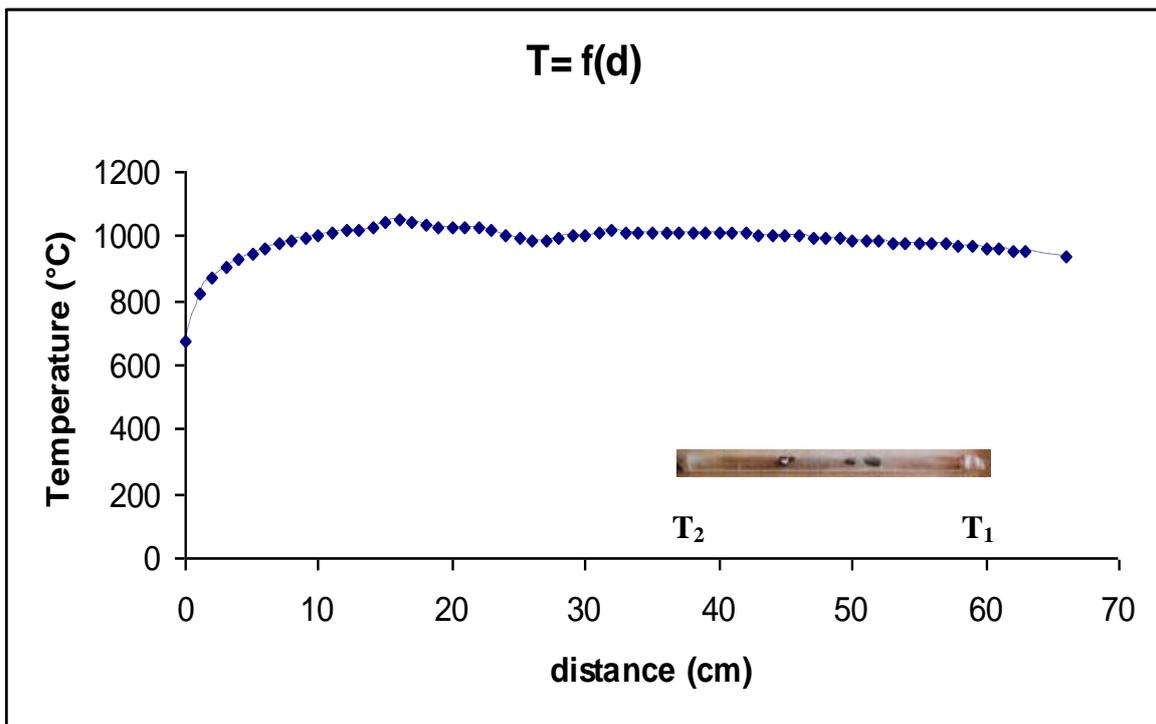


Figure 4. 2 : Profil thermique du four de croissance correspondant à $B_1 = 600^\circ\text{C}$; $B_2 = 1000^\circ\text{C}$; $B_3 = 1150^\circ\text{C}$

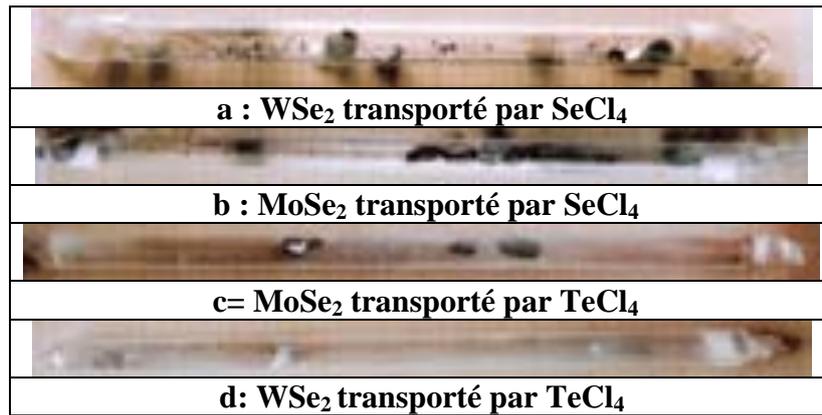


Figure 4.3 : Tubes de croissance cristalline mettant en évidence des monocristaux

4.3- Croissance cristalline des monocristaux

La croissance cristalline des monocristaux à partir des poudres polycristallines a été effectuée par Transport chimique en Phase Vapeur (TPV). Les agents de transport utilisés sont : le tétrachlorure de sélénium ($SeCl_4$), le tétrachlorure de tellure ($TeCl_4$) et le sélénium (Se).

4.3.1 - Transport par le sélénium (Se)

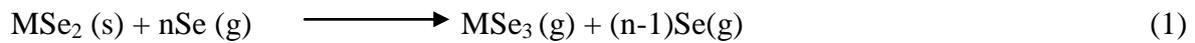
La croissance cristalline des poudres polycristallines de $MoSe_2$ et WSe_2 à l'aide du sélénium a été opérée dans le gradient de température $\Delta T = 1020 - 980^\circ C$. L'agent de transport, le sélénium (en granulés) qui n'est autre que le produit servant à la synthèse des produits polycristallins est introduit dans le tube de croissance à une concentration atomique de 3 ou 5g/L. Les deux profils thermiques décrits précédemment ont été exploités.

La durée du transport est très longue avec cet agent de transport. En effet, au cours de tous les essais réalisés à l'issue d'une durée de 120 heures, la poudre polycristalline est restée intacte dans la zone source. Avec une durée de transport plus longue (168 heures), on note un début de croissance cristalline mais les monocristaux obtenus sont de très petites tailles.

Une étude antérieure [2] menée dans notre laboratoire justifie bien cela. En effet, la croissance cristalline entreprise, au cours de cette étude malgré des durées plus longues (192 à 792 heures) a donné des monocristaux très petits.

Dans le cas du sélénium, la difficulté à obtenir des monocristaux de tailles suffisantes s'expliquerait par un mécanisme de transport assez complexe. En effet, selon LEGMA [2], le sélénium gazeux évoluant progressivement avec la température d'un état

polymère Se_n vers un état monomère Se stable, au-delà de $1000^\circ C$, la réaction de transport pourrait se schématiser comme suite :



Cette réaction n'est envisageable qu'avec des composés qui comportent un triséléniure gazeux stable (WSe_3 ou $MoSe_3$ par exemple). Or d'après **LIETH** et **TERHELL** [1], trois phases semblent s'établir à l'état solide dans le système Mo-Se (Mo_3Se_4 , $MoSe_2$, $MoSe_3$), les plus étudiés à l'heure actuelle étant les polytypes 2-H et 3-R de $MoSe_2$.

Dans le chapitre **III**, les études ont mis en évidence dans le cas de $MoSe_2$ les polytypes 2-H et 3-R tandis que dans WSe_2 , on a un seul polytype qui est le 2-H. En aucun cas les études menées n'ont révélé la présence d'un triséniure. Cette nature des poudres polycristallines pourrait clairement expliquer leur transport assez difficile par le sélénium.

Les investigations au MEB montrent que les monocristaux obtenus présentent les mêmes morphologies classiques que ceux obtenus dans le cas des transports avec $SeCl_4$ et $TeCl_4$ (paragraphe 4.3.2 et 4.3.3). Leurs surfaces sont comprises entre 4 et 6 mm^2 , les épaisseurs entre 0,01 et 0,1 mm. Ces résultats sont bien en accord avec ceux de la bibliographie [7, 9, 10].

4.3.2- Transport par le tétrachlorure de sélénium ($SeCl_4$)

Le transport des poudres polycristallines de WSe_2 et $MoSe_2$ purs, $MoSe_2$ et WSe_2 dopés au niobium à 0,01%at. et $Mo_{1-x}W_xSe_2$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) a été possible avec cet agent de transport dans le gradient de température $\Delta T = 980 - 1020^\circ C$.

Le profil thermique utilisé est celui représenté par la **figure 4.1**. La durée du transport est de 120 heures. Une étude systématique a été faite, afin de déterminer la concentration d'agent de transport, permettant d'avoir des cristaux bien développés. Cette étude a montré qu'une concentration d'agent de transport comprise entre 4 et 5 g/L conduit à une cinétique de transport trop rapide, de sorte que la croissance cristalline n'intervient pas. L'étude montre aussi qu'une concentration d'agent de transport trop faible (comprise entre 1 et 2g/L) permet d'amorcer le processus de croissance cristalline mais celle-ci requiert une durée de transport très longue, par suite d'une cinétique de transport très lente (environ 240 heures). On obtient dans ce cas des monocristaux de petites tailles.

La concentration d'agent de transport, ayant permis d'avoir des monocristaux assez massifs est de 3g/L. La masse de poudre polycristalline pesée pour le transport étant d'environ un gramme (**1g**). Avec une concentration d'agent de transport de 3g/L, toute la poudre polycristalline introduite est transportée et il y'a absence totale de zone de germination sans croissance dans le tube de transport. En outre le transport est rapide (4 à 5 jours) et provoque la croissance de cristaux en zone froide. Cependant on a parfois noté la formation de cristaux en zone chaude (zone source). Ces cristaux sont aussi bien développés que ceux obtenus en zone de croissance. Les monocristaux les plus massifs ont été obtenus avec les poudres de MoSe₂ et WSe₂ dopées au niobium. Ils atteignent respectivement des surfaces de **40 à 90 mm²** et de **30 à 100 mm²**. Les épaisseurs sont respectivement comprises entre **0,09 - 0,30 mm** et **0,03 - 0,8 mm (figure 4.4)**. Tous les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau 4.1**.

Les différentes photos obtenues à l'issue de la caractérisation de ces monocristaux au MEB (**figure 4.5**) mettent bien en évidence la croissance lamellaire de ces monocristaux. Elles permettent en outre de mettre en évidence la croissance par superposition de feuillets, la structure hexagonale ainsi que les différents états de surface des cristaux non clivés et clivés. La surface non clivée est rugueuse et présente de très nombreuses cavités. La surface soigneusement clivée est brillante et lisse. Bien propre, elle s'avèrera active lors des études de photo-conversion. Tous ces résultats permettent de rapprocher les monocristaux obtenus par TPV avec SeCl₄ à ceux décrits dans la littérature par certains auteurs [**11, 17**].

Dans le cas du transport par SeCl₄, l'agent de transport réel à envisager semble être le chlore. SeCl₄ ne saurait être le véritable agent de transport au cours d'un TPV où il est mis en jeu. Ceci provient du fait qu'à haute température, l'agent de transport se décompose selon l'équation [**18**]:

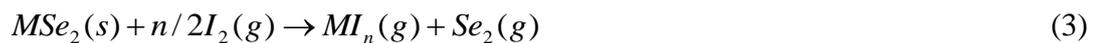


Avec apparition d'une couleur rouge qui est caractéristique du sélénium gazeux à la sortie de l'enceinte de transport du four de croissance. Après refroidissement, un dépôt important de sélénium amorphe rouge est observé sur les parois du tube, attestant de cette réalité de décomposition. Le sélénium et le chlore sont deux gaz capables de transporter MoSe₂ ou WSe₂. Mais comme la croissance est extrêmement lente par le sélénium [**2, 7**] alors

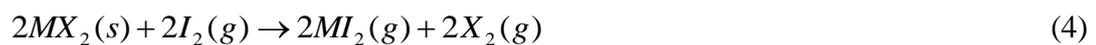
que la cinétique de transport avec SeCl_4 est très rapide, il est alors raisonnable de penser que le chlore gazeux constitue le principal agent transporteur après la dissociation de SeCl_4 .

On remarque aussi que dans la plupart des travaux de la littérature, le transport par le chlore donne des monocristaux de type **n** [19, 20]. Il en est de même pour la plupart des transports effectués par SeCl_4 [7, 11, 13, 21, 22]. Par contre les transports effectués avec le sélénium donnent des monocristaux de types **p** [2, 7, 9, 23]. SeCl_4 et Cl_2 donnent donc des monocristaux de même type. Cette observation faite sur ces résultats répertoriés dans la littérature est une preuve de plus que le chlore constitue le principal agent de transport lors de l'utilisation de SeCl_4 comme agent transporteur. Ce qui permet de proposer une équation bilan de transport par le chlore (**Cl**) à l'aide de certains travaux de la littérature.

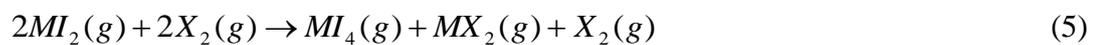
VACQUIER [3] grâce à ses travaux sur MSe_2 ($M = \text{W}, \text{Mo}$) et NbSe_2 tous transportés par l'iode a proposé l'équation bilan suivante comme celle responsable du transport de ces matériaux :



Cependant d'après BALCHIN [16], le problème serait en fait un peu plus complexe : Il interviendrait dans la croissance cristalline des dichalcogénures, une phase chimique intermédiaire à travers l'équilibre :

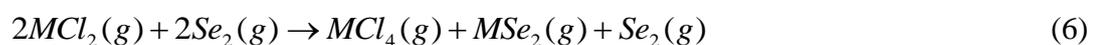


A la température de croissance, la dissociation du diiodure en tétra iodure favoriserait le dépôt du cristal, suivant l'équation bilan suivante :



Le tétra iodure étant recyclé jusqu'au transport total de tout le produit poly cristallin.

Ainsi, en s'appuyant sur ces travaux de la littérature, on pourrait aussi imaginer le même processus pour le transport des MSe_2 par le chlore quand SeCl_4 est utilisé comme agent de transport, c'est à dire :



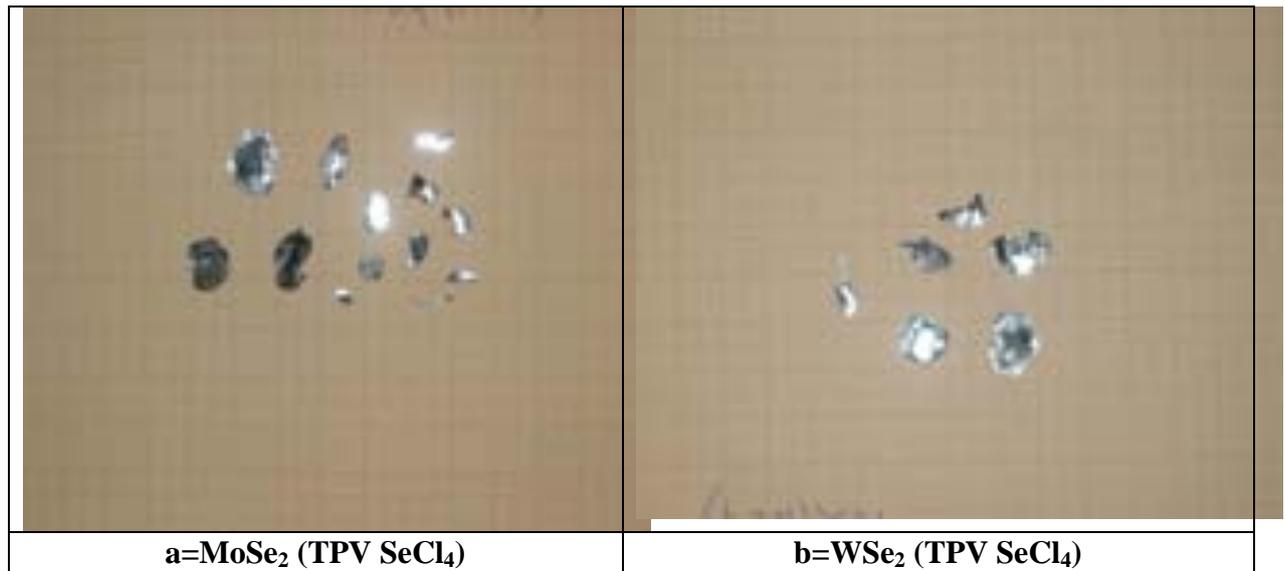


Figure 4.4 : Photos de monocristaux obtenus par TPV avec SeCl_4

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des résultats de la croissance cristalline

Monocristaux	Gradient de T °C	Agent de transport	Concentration agent de transport	Durée	Surface (mm ²)	Epaisseur (mm)
MoSe_2	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	10-35	0,02-0,38
$\text{MoSe}_2+0,01\%$ <i>at Nb</i>	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	40-90	0,09-0,30
MoSe_2	1020-980	TeCl_4	3g/l	120 h	35-100	0,02-0,76
WSe_2	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	10-48	0,02-0,28
$\text{WSe}_2+0,01\%$ <i>at Nb</i>	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	30-100	0,03-0,8
WSe_2	1020-980	TeCl_4	3g/l	120 h	15-70	0,04-0,4
$\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	10-44	0,02-0,39
$\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$	1020-980	SeCl_4	3g/l	120 h	10-25	0,02-0,38

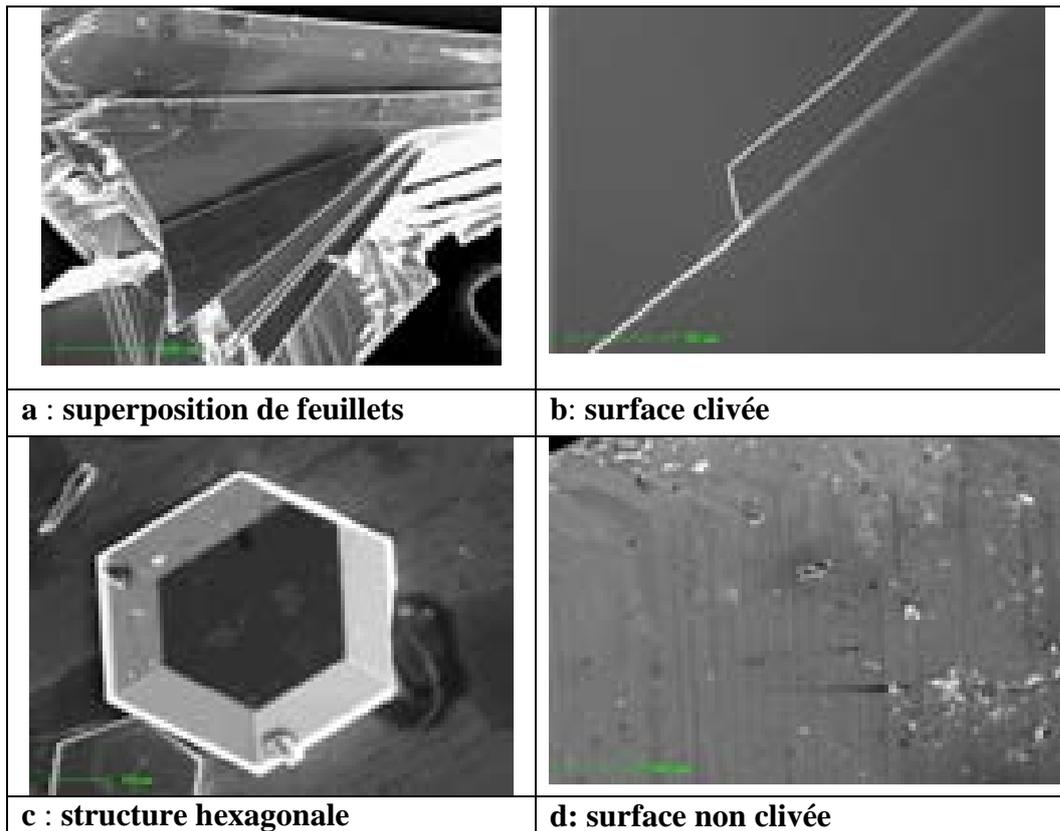


Figure 4.5.1: Photos au MEB de monocristaux de MoSe₂ transporté par SeCl₄

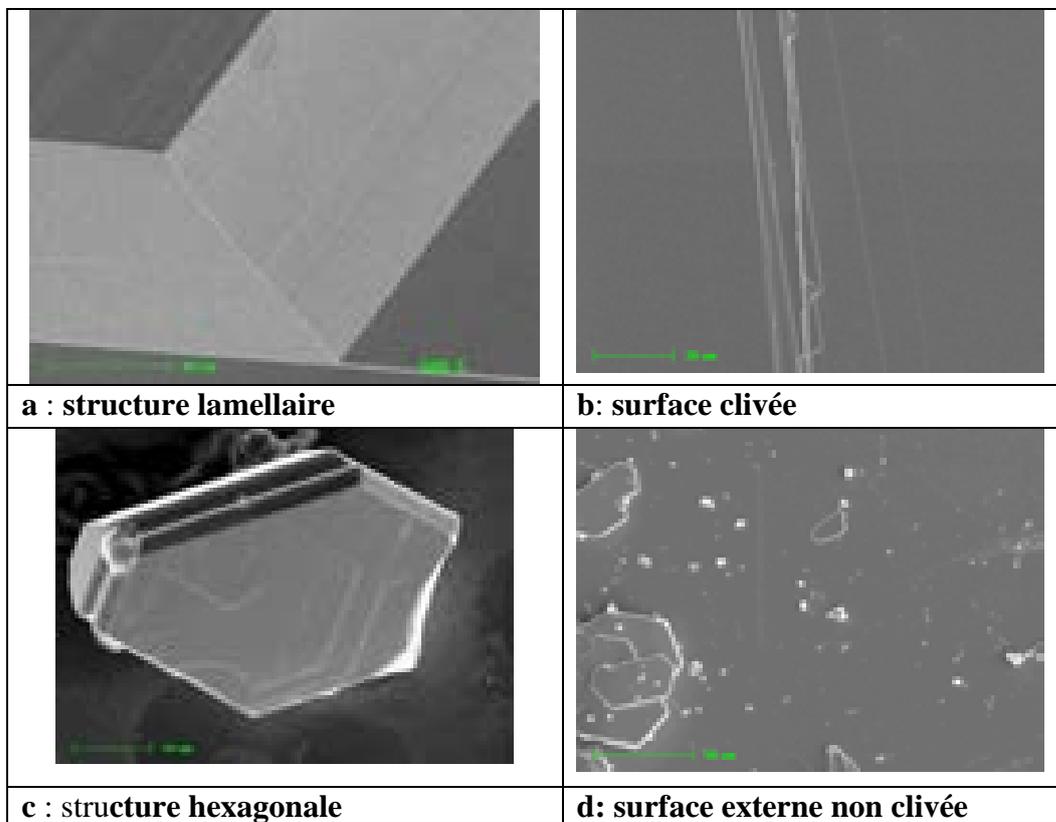


Figure 4.5.2 : Photos au MEB de monocristaux de WSe₂ transporté par SeCl₄

4.3.3- Transport par le tétrachlorure de tellure (TeCl₄)

Le transport avec cet agent a été aussi effectué dans le gradient de température $\Delta T = 980 - 1020^\circ\text{C}$, avec une concentration de 3g/L . La durée du transport est comprise entre 96 et 120 heures. Les conditions opératoires sont les mêmes, pour tous les échantillons transportés.

Les résultats obtenus avec TeCl₄ sont également consignés dans le **tableau 4.1** ci-dessus. Le transport conduit à la croissance de monocristaux aussi bien développés pour MoSe₂ (35-100 mm²) que pour WSe₂ (15-70 mm²). Avec TeCl₄, la croissance lamellaire et la structure hexagonale sont également mises en évidence (**figure 4.6**). Les photos au MEB mettent bien en évidence les différents états de surface des cristaux clivés et non clivés (**figure 4.6**).

Pour le tétrachlorure de tellure (TeCl₄), le mécanisme de transport doit être identique à celui de SeCl₄ : A haute température, TeCl₄ se dissocie [24] et l'équation de dissociation est :



Le tellure gazeux et le chlore gazeux doivent tous deux intervenir dans le transport des produits polycristallins. Celui-ci étant très lent par le chalcogène (Te), le chlore doit encore jouer ici un rôle prépondérant

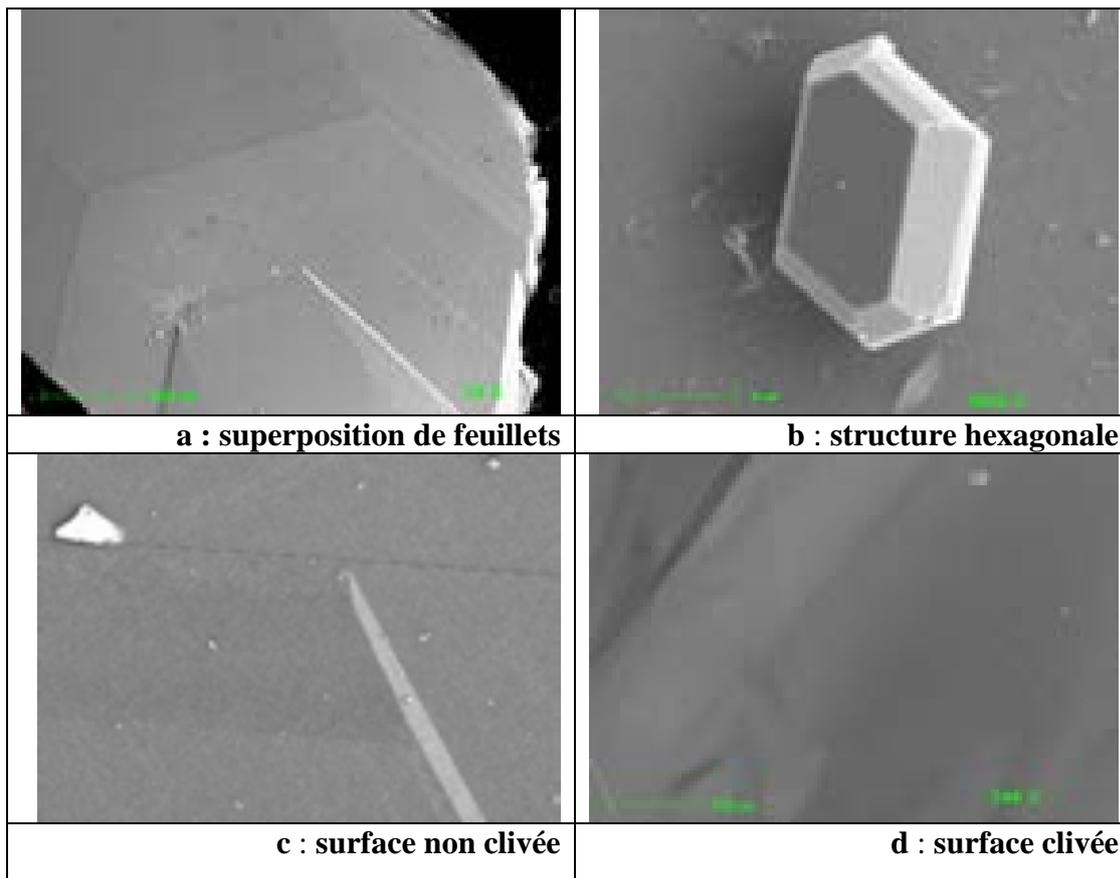


Figure 4.6.1: Photo au MEB de monocristaux de MoSe₂ (TPV TeCl₄)

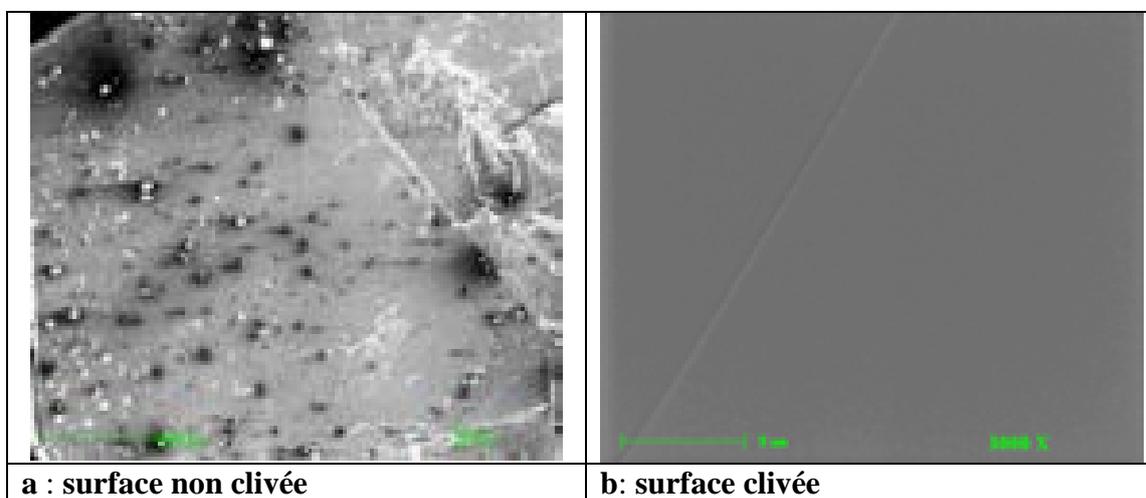


Figure 4.6.2: Photo au MEB de monocristaux de WSe₂ (TPV TeCl₄)

Cependant, si TeCl_4 et SeCl_4 sont très efficaces dans le transport des diséléniure lamellaires de métaux de transition (MoSe_2 et WSe_2) [21-23], leur emploi pour l'élaboration des monocristaux fait surgir un certain nombre de difficultés :

1- produits très déliquescents, ils se décomposent à l'air humide par absorption de la vapeur d'eau atmosphérique. Dans le cas de SeCl_4 par exemple, cette réaction est la suivante [25]:



2- pendant le transport une attaque systématique de la silice constituant le tube de transport est constatée avec ces deux agents de transport. Les investigations au MEB montrent que cette attaque est plus violente dans le cas du transport des poudres polycristallines de WSe_2 par TeCl_4 . Les photos montrent, en effet une surface plus attaquée dans le cas des monocristaux non clivés de WSe_2 transportés par TeCl_4 (**figure 4.6.2a**). Cette surface contient beaucoup de particules. Une étude cartographique menée sur cette surface (**figure 4.7.1**) confirme l'attaque du tube par la mise en évidence de la présence du silicium (**figure 4.7.1, Si** de couleur bleue). En observant la cartographie, on constate que le silicium de couleur bleue se dépose simplement par grain localement à la surface de l'échantillon lors du refroidissement final. On constate bien qu'il ne réagit pas avec l'un ou l'autre des éléments en présence (**Se ; W, Cl, figure 4.7.1**). Ainsi, il suffit d'un simple clivage pour l'éliminer.

La présence du chlore (**Cl**) (**figure 4.7.1, Cl couleur verte**) pourrait expliquer son rôle prédominant dans le processus du transport.

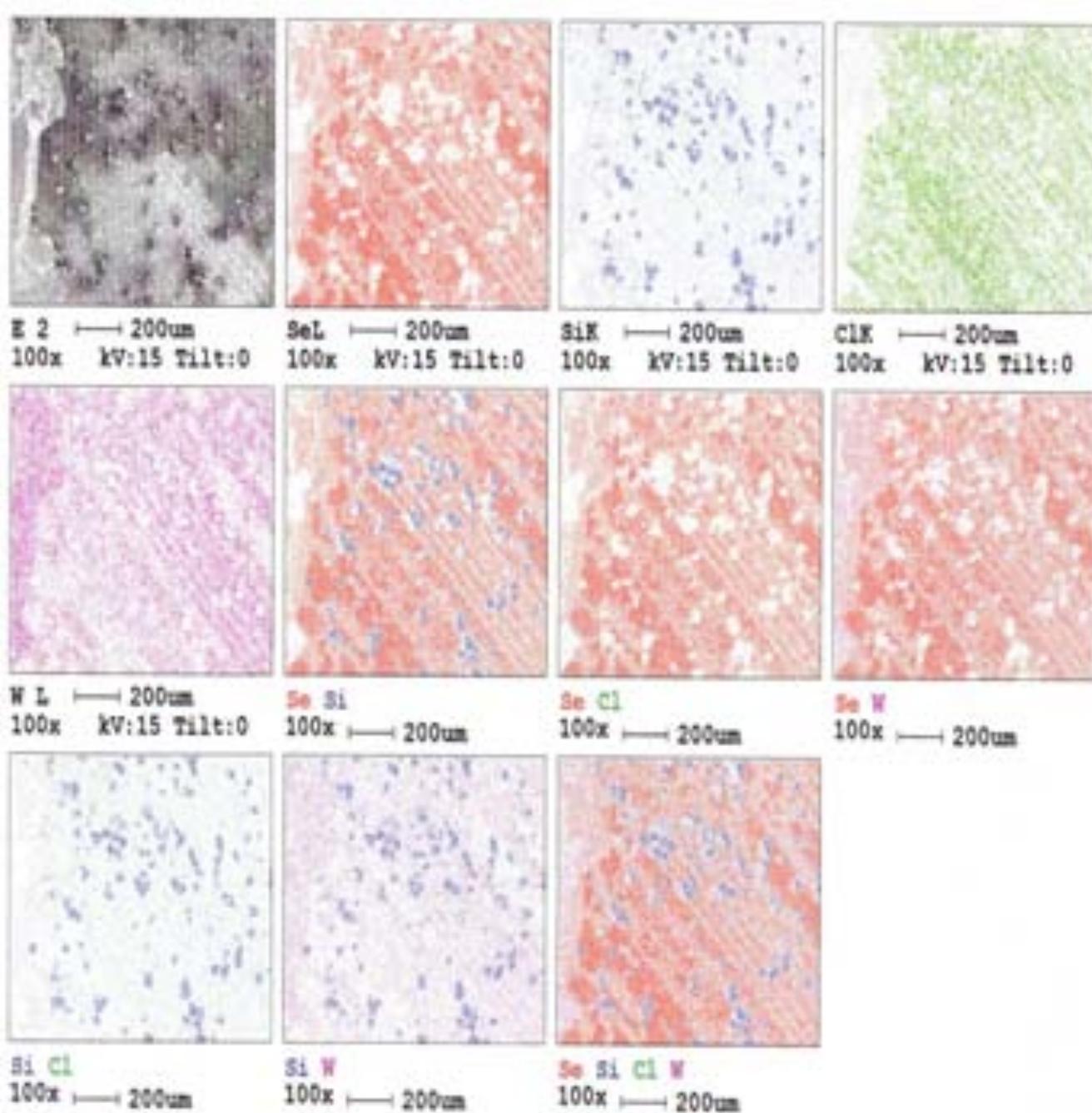


Figure 4.7.1: cartographie de WSe₂ transporté par TeCl₄

L'observation de la cartographie de la **figure 4.7.2** ci-dessous met aussi en évidence l'attaque du tube de transport par la présence du silicium (**Si, couleur bleu**). Ici la présence de l'oxygène (**O, couleur bleu clair**) est notifiée et la juxtaposition de l'oxygène et le silicium (**O Si**) montre qu'on aurait la formation d'une composition silicium-oxygène qui pourrait être la silice (SiO₂). En effet, en observant la cartographie, on voit bien que la zone de surface du cristal marquée par l'oxygène d'une part (**figure 4.7.2**) et celle marquée par le silicium (**Si,**

coloration bleue) d'autre part sont à peu près identiques et superposables à quelques différences près (OSi, figure 4.7.2).

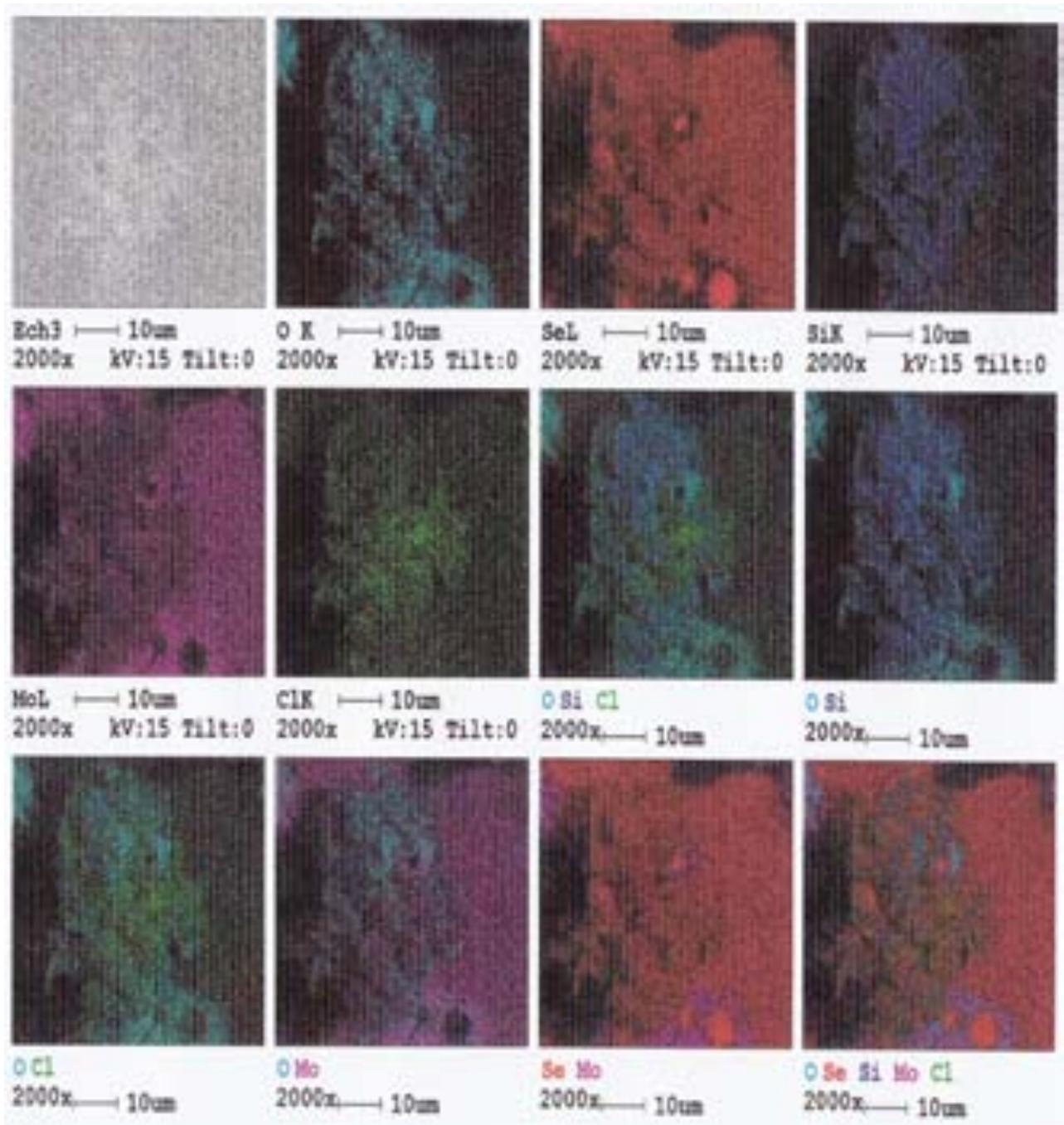


Figure 4.7.2: cartographie de MoSe₂ transporté par SeCl₄

Les analyses EDX de quelques monocristaux non clivés dont les résultats sont contenus dans le **tableau 4.2** mettent également en évidence une attaque systématique de la silice constituant le tube de transport. Quelques spectres concernant ces analyses sont présentés à la **figure 4.8**.

Quelques analyses complémentaires par fluorescence X ont été également réalisées sur les monocristaux non clivés. Les résultats obtenus confirment bien ceux obtenus à la microanalyse X. Ils montrent que la plupart des monocristaux obtenus par transport en phase vapeur (TPV) contiennent sur leurs surfaces non clivées tous les éléments mis en évidence par la microanalyse X (Tableau 4.3). En plus de ces éléments la fluorescence X met en évidence la présence d'éléments tels que l'aluminium, le fer, le calcium et le magnésium, mais en des proportions très faibles. Cette présence de fer, d'aluminium de calcium et de magnésium peut s'expliquer en termes d'impuretés initiales. Ce qui est justifié par le certificat d'analyse ICP des éléments de départ utilisés pour l'élaboration des monocristaux.

Tableaux 4.2 : Résultats de la microanalyse EDX réalisée sur quelques monocristaux non clivés

Eléments chimiques	Transport par SeCl_4 de MoSe_2	Transport par TeCl_4 de WSe_2
O (%massique)	6,48	1,73
Se(%massique)	59,63	40,80
Si (%massique)	4,79	-
Mo (%massique)	21,50	-
Cl (%massique)	7,62	0,75
Te (%massique)	-	0,72
W (%massique)	-	56,01

Tableau 4.3: Analyse par fluorescence X de monocristaux non clivés obtenus par transport en phase vapeur avec TeCl_4 .

		monocristal de MoSe_2						
Eléments	Se	Mo	Te	Si	Al	Fe		
% massique	57,9	39,7	1,3	0,65	0,25	0,07		
		monocristal de WSe_2						
Eléments	W	Se	Si	Cl	Mg	Te	Ca	Fe
% massique	51,2	35,7	11,3	0,96	0,4	0,14	0,01	0,07

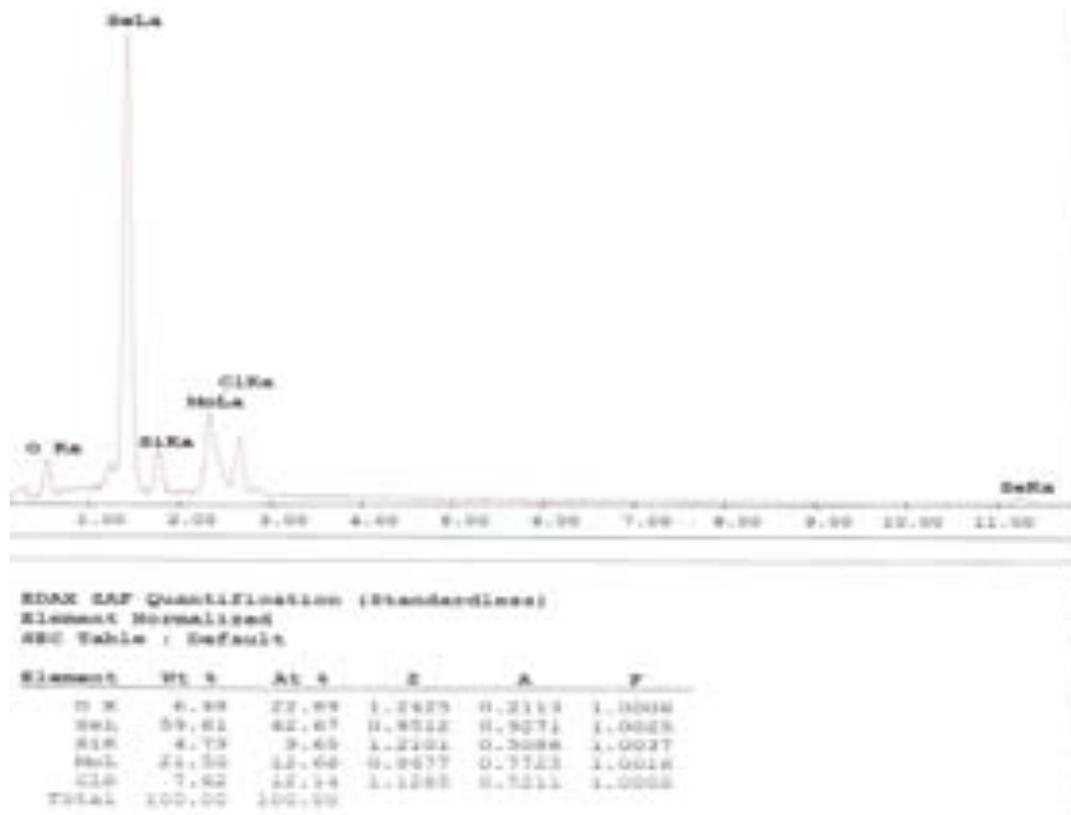


Figure 4.8.1: Spectre de microanalyse X de MoSe₂ (TPV TeCl₄)

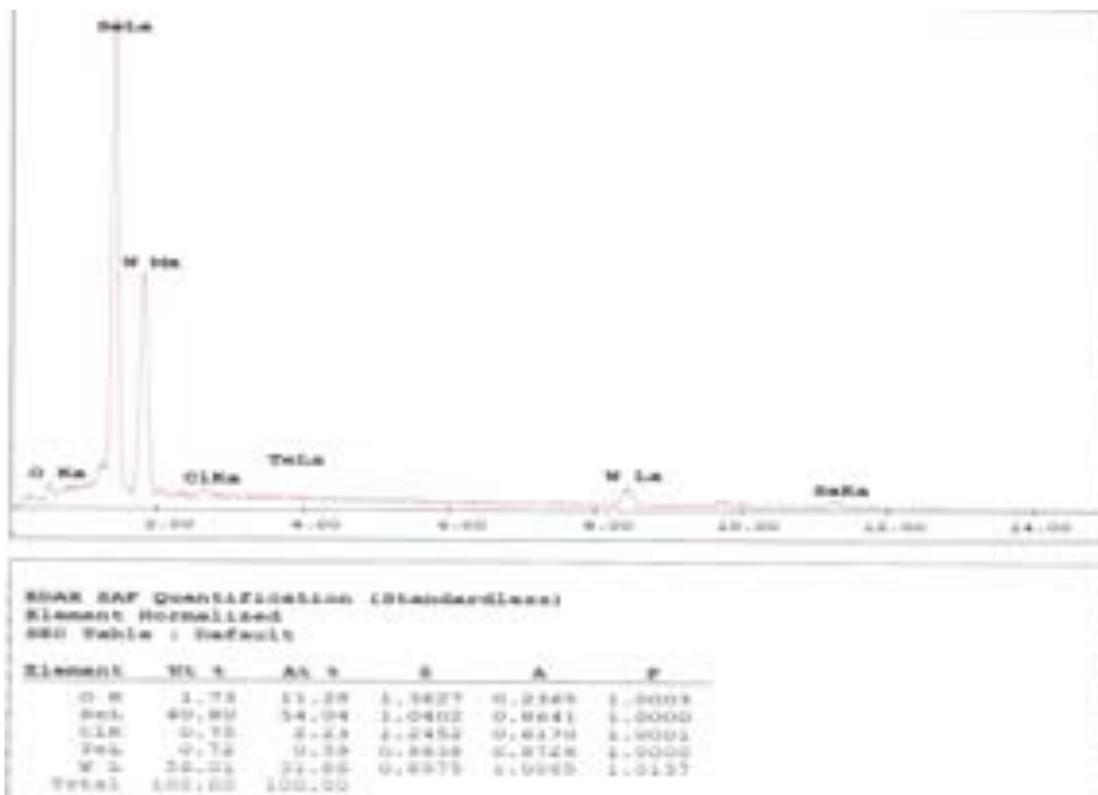


Figure 4.8.2 : Spectre de microanalyse X de WSe₂ (TPV TeCl₄)

Nous avons aussi procédé à une investigation systématique des monocristaux clivés afin de voir si les impuretés constatées sur les monocristaux non clivés ne vont pas au cœur des matériaux. Toutes les photos au MEB, montrent que les surfaces clivées sont apparemment propres et ne contiennent plus les défauts mis en évidence sur les surfaces non clivées (**figures 4.6.1d** et **4.6.2b** ci-dessus). Les cartographies réalisées sur ces surfaces montrent aussi qu'elles sont propres (**figure 4.9**). La microanalyse X a été aussi effectuée sur des surfaces de quelques monocristaux clivés. Cette démarche a pour objectif de procéder à une analyse au cœur du matériau. Les résultats sont résumés dans le **tableau 4.4**. Ils prouvent aussi que les surfaces clivées ne contiennent plus ni silicium, ni chlore ou tellure. Quelques spectres concernant ces analyses sont représentés sur la **figure 4.10**.

A la fin de cette étude, on retient que le tube de transport est attaqué au cours du transport par l'agent transporteur mais ces éléments constitutifs n'entrent pas dans la composition des monocristaux. Le silicium constituant le tube de transport attaqué lors du processus de transport se dépose simplement en surface lors du refroidissement final et est éliminé lors des clivages. TeCl_4 et SeCl_4 servent simplement comme agents transporteurs. Ils ne contaminent pas les monocristaux.

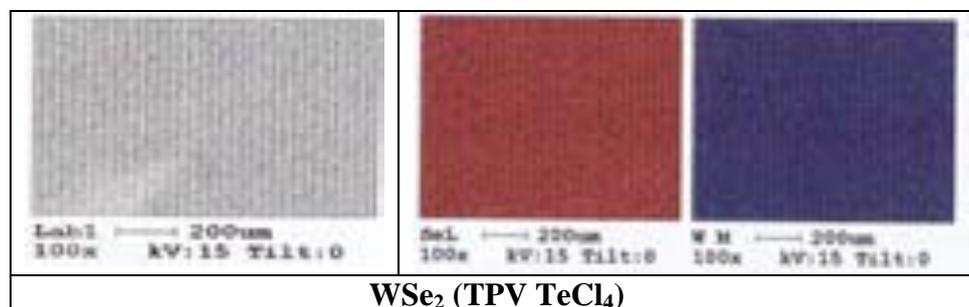


Figure 4.9 :Cartographie de WSe_2 clivé :Surface propre ne contenant que W et Se

Tableau 4.4: Microanalyse X de monocristaux clivés de MoSe_2 et WSe_2 .

	Matériaux MSe_2 (M = Mo, W)			
Eléments	MoSe_2 (TPV SeCl_4)	MoSe_2 (TPV TeCl_4)	WSe_2 (TPV SeCl_4)	WSe_2 (TPV TeCl_4)
M (%at.)	68,34	32,64	36,23	35,31
Se (%at.)	31,66	67,36	63,77	64,69

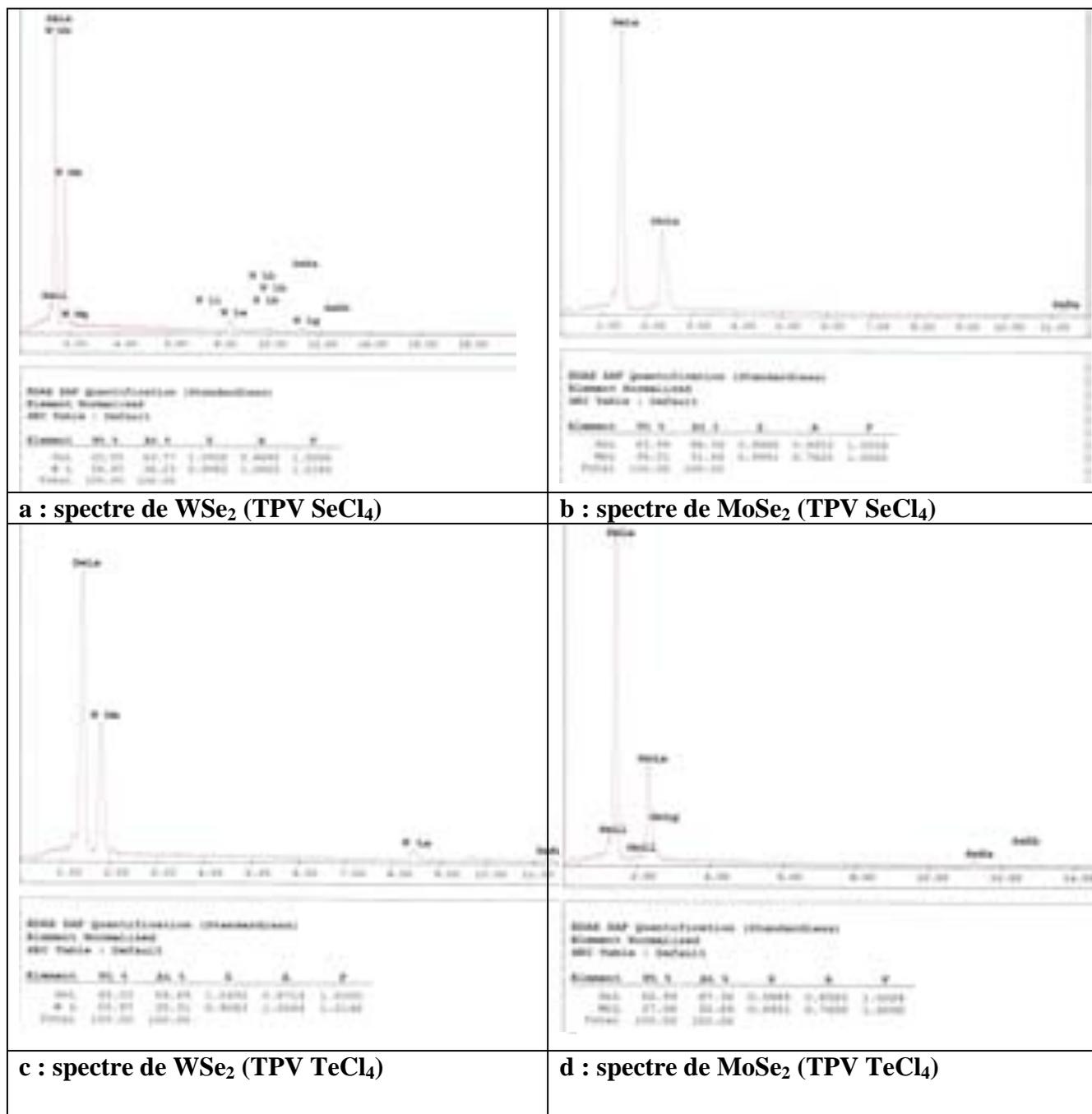


Figure 4.10: Spectres EDX de quelques monocristaux clivés

4.3.4-Transport des poudres polycristallines de compositions mixtes

Il nous a semblé intéressant d'élaborer des monocristaux de type $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) afin d'en étudier les propriétés photoconductrices. La préparation de tels monocristaux a été possible grâce à l'utilisation de SeCl_4 [2, 23] comme agent de transport. Cet agent permet de déposer les deux métaux de transition (tungstène et molybdène) dans le même gradient de température (980-1020°C).

Les observations au MEB (**figure 4.11**) montrent que les monocristaux de compositions mixtes, ont une structure hexagonale (**figure 4.11b**). En outre leur croissance se fait aussi par superposition de feuillets (**figure 4.11b**). Les surfaces non clivées sont rugueuses, par contre les surfaces clivées sont bien lisses (**figure 4.11a**). Elles pourront donc être éventuellement bien actives lors des études de photo-conversion.

Les analyses effectuées à la microanalyse X sur des monocristaux clivés montrent la présence simultanée des trois éléments (molybdène, tungstène et sélénium). Une étude cartographique, a également permis de mettre en évidence, la présence simultanée de ces trois éléments (molybdène, tungstène et sélénium) à la surface des monocristaux élaborés (**figure 4.12**). Ce qui justifie la formation du ternaire. La présence du chlore explique son rôle prépondérant au cours du processus de transport. Il est entièrement éliminé lors du clivage du monocristal.

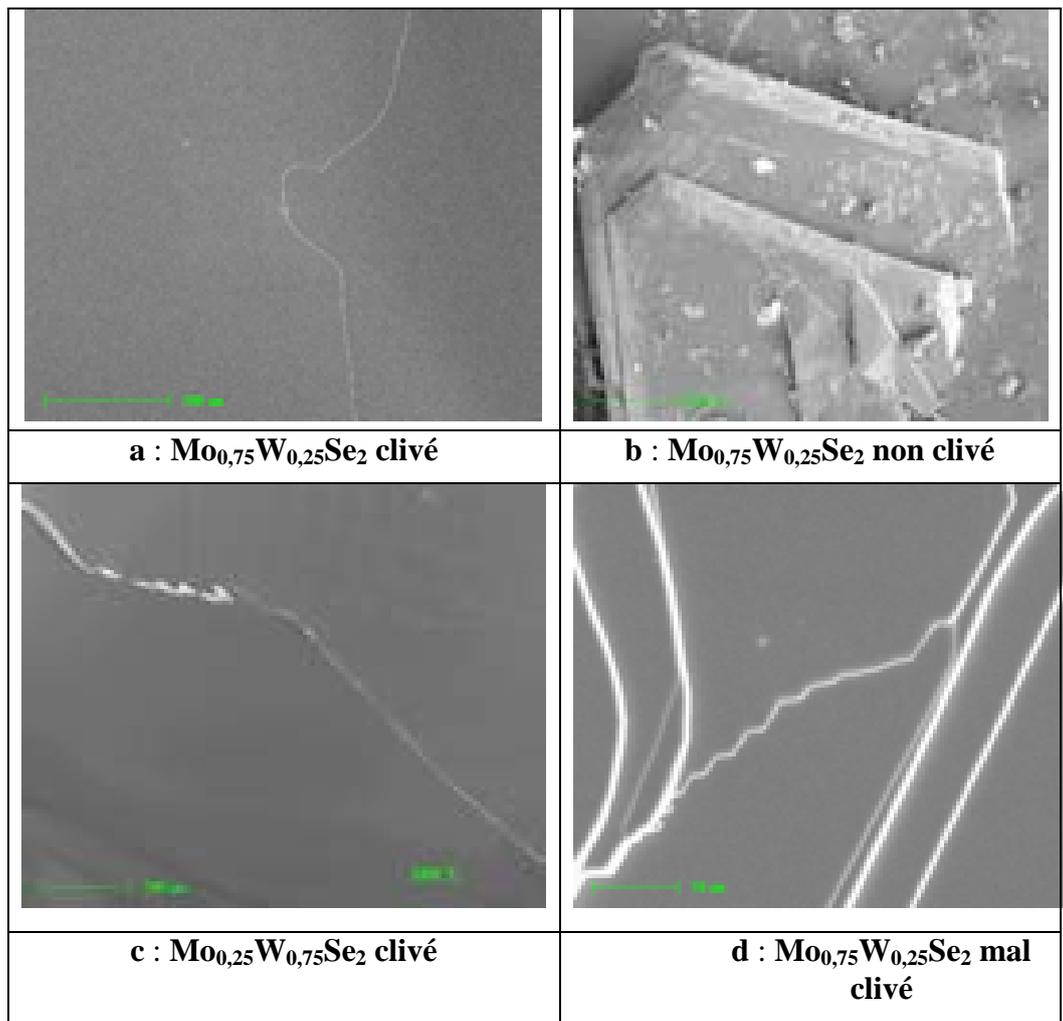


Figure 4.11: Photos au MEB de surfaces clivées et non clivées de cristaux mixtes

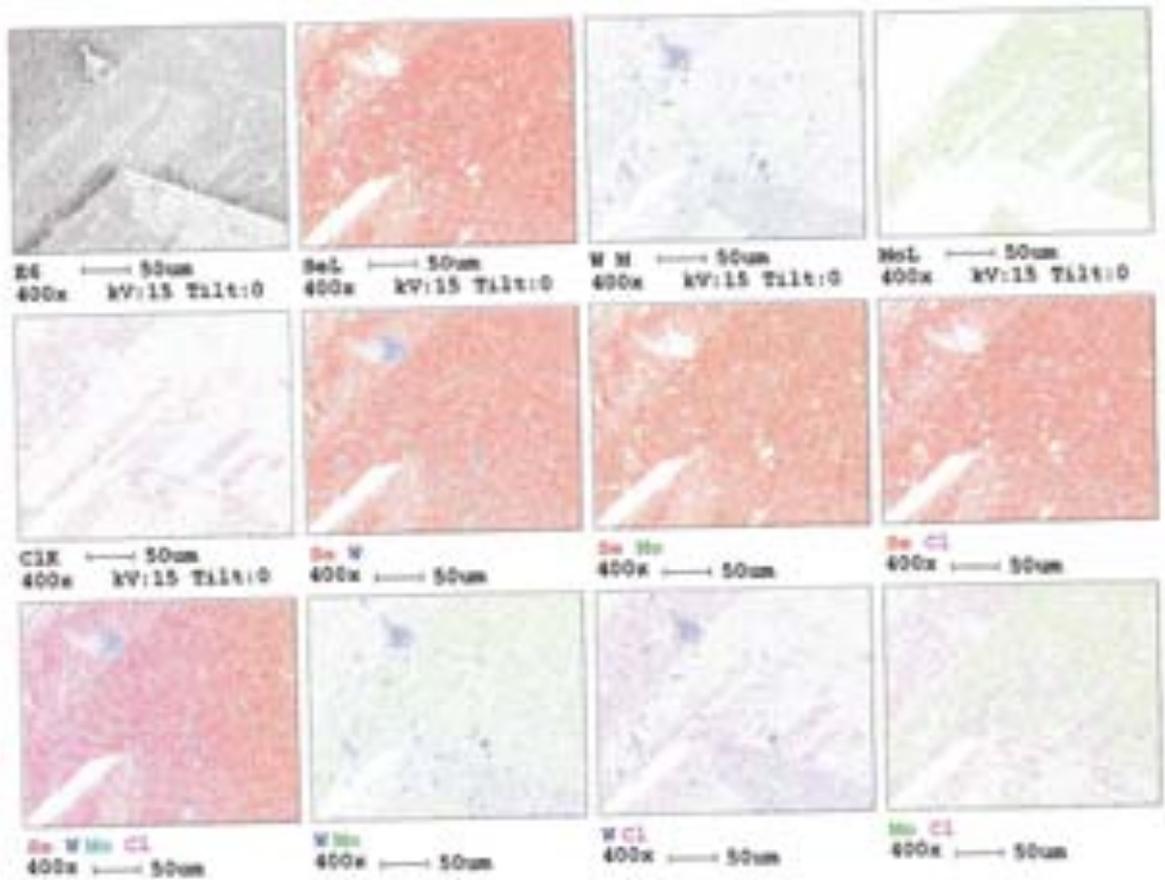


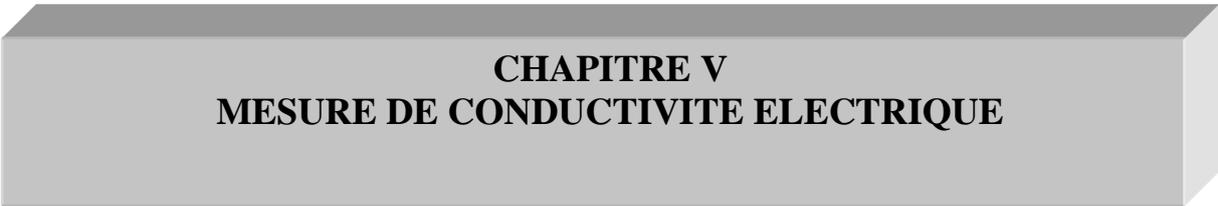
Figure 4.12: Cartographie de $\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Se}_2$ mettant en évidence W, Mo, Se et Cl

4.4- Conclusion

Au cours du présent travail, les conditions d'élaboration des monocristaux ont été bien définies (gradient de température, concentration d'agent de transport, durée de transport). Ces conditions opératoires ont conduit à l'obtention de monocristaux assez massifs. Ces monocristaux peuvent d'une part servir pour différentes mesures physiques et d'autre part être montés en électrodes dans des cellules photo-électrochimiques, pour l'étude de la photo-conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cependant les caractérisations au microscope électronique à balayage ont montré que les surfaces externes des monocristaux présentent de nombreuses irrégularités. Ces défauts ne permettent pas leur utilisation directe pour les différentes mesures qui seront entreprises. La nécessité d'un clivage systématique des monocristaux afin d'accéder à une surface interne utilisable avant toute étude s'impose absolument.

BIBLIOGRAPHIE IV

- 1- R. M. A. LIETH AND J. C. J. M TERHELL: Preparation and crystal Growth of materials with layered structures, 1977, Ed. R. M. A Lieth.
- 2- J.B LEGMA, thèse présentée à l'Université de Provence, juillet 1989
- 3- G. VACQUIER, thèse présentée à l'Université de Provence (Aix Marseille), septembre 1987
- 4- M. CHAOUCH, Thèse présentée à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah Fès, 22 janvier 1992
- 5- A.A. AL-HILLI AND B.L EVNANS, J. Cryst. Growth. 15 (1972) 93
- 6- F. LÉVY, Nuovo Cimento 38, (1977)359
- 7- J. B. LEGMA, G. VACQUIER AND A. CASALOT, J. Cryst. Growth 130 (1993) 253-258.
- 8- -K. SUNIL, M. A. ITTYACHEN, Bull. Mater. Sci. 20 (1997) 231.
- 9- WOLFGANG K. HOFMANN, J Cryst Growth, 76 (1986) 93-99.
- 10- M. VÖGT, PH. D. Thesis, Universität Konstanz, 1992.
- 11- A. M. CHAPARRO, P. SALVADOR AND A. MIR, Journal of Electroanalytical Chemistry 424 (1997), 153-157.
- 12- M. K. AGARWAL, V.V. RAO AND V. M. PATHAK, Journal of Crystal Growth 97 (1989) 675-679.
- 13- J. B. LEGMA AND G. VACQUIER, Materials Science and Engineering B 8 (1991) 167-174
- 14- M.K. AGARWAL, J. D KSHATRIYA, P.D. PATEL AND P.K. GARG, J. Cryst. Growth, 60, (1982), 9 13.
- 15- M.K. AGARWAL, H.B. PATEL AND K. NAGIREDDY, J Cryst Growth, vol 41 (1977).
- 16- A. A. BALCHIN: Crystallography and crystal chemistry of materials with layers structures, 1976, Ed. F. Levy.
- 17- F. HULLIGER: Structural chemistry of layer-type phases, 1976, Ed. F. Levy.
- 18- G. BRAUER: Handbook of preparative inorganic chemistry, 4^{ème} Ed., Academic Press, 1963, page 424.
- 19- CARL A. KOVAL AND JOHN B. OLSON, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol 234 (1987), 133-143.
- 20- H. J. LEWERENZ, A. HELLER, F.J DISALVO, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980)1877.
- 21- G. PRASAD, O. N. SRIVASTAVA, J. Phys. D 21 (1988) 1028.
- 22- G.PRASARD, K.S. CHANDRA BABU AND O.N.SRIVASTAVA, International Journal of Hydrogen Energy 14 (1989), 537-544.
- 23- J. B. LEGMA, G. VACQUIER, H. TRAORE, C. A., J. Chim. Phys. 87 (1990) 1785.
- 24- HIROAKI OKAMOTO; Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys p. 241; ASM International.
- 25- L. HACKSPILL, J. BESSON ET A. HEROLD : Chimie minérale, Tome I, 4^{ème} Ed., Presses Universitaires de France, 1964, Page 483.



CHAPITRE V
MESURE DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

5.1-Introduction

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées au Campus de la Plaine (Belgique), précisément à la Faculté des Sciences dans le service : Matière Condensée et Résonance Magnétique (MCRM). L'équipement ayant servi, pour les mesures est un montage utilisant la méthode des quatre pointes (décrite au chapitre II). Les mesures ont été effectuées dans une gamme de température allant de -196°C (77K) à 27°C (300K). Chaque mesure dure 16 heures et permet l'étude du caractère semi-conducteur des matériaux.

5.2- MoSe_2 non dopé et $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb transportés par SeCl_4

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux soigneusement découpés dans des formes bien régulières. Ils ont été généralement clivés afin d'accroître la conductivité électrique perpendiculairement au plan d'empilement des feuillets.

Les courbes de conductivité ($\sigma = f(1/T)$) sont représentées sur la **figures 5. 1** pour MoSe_2 non dopé et pour $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb.

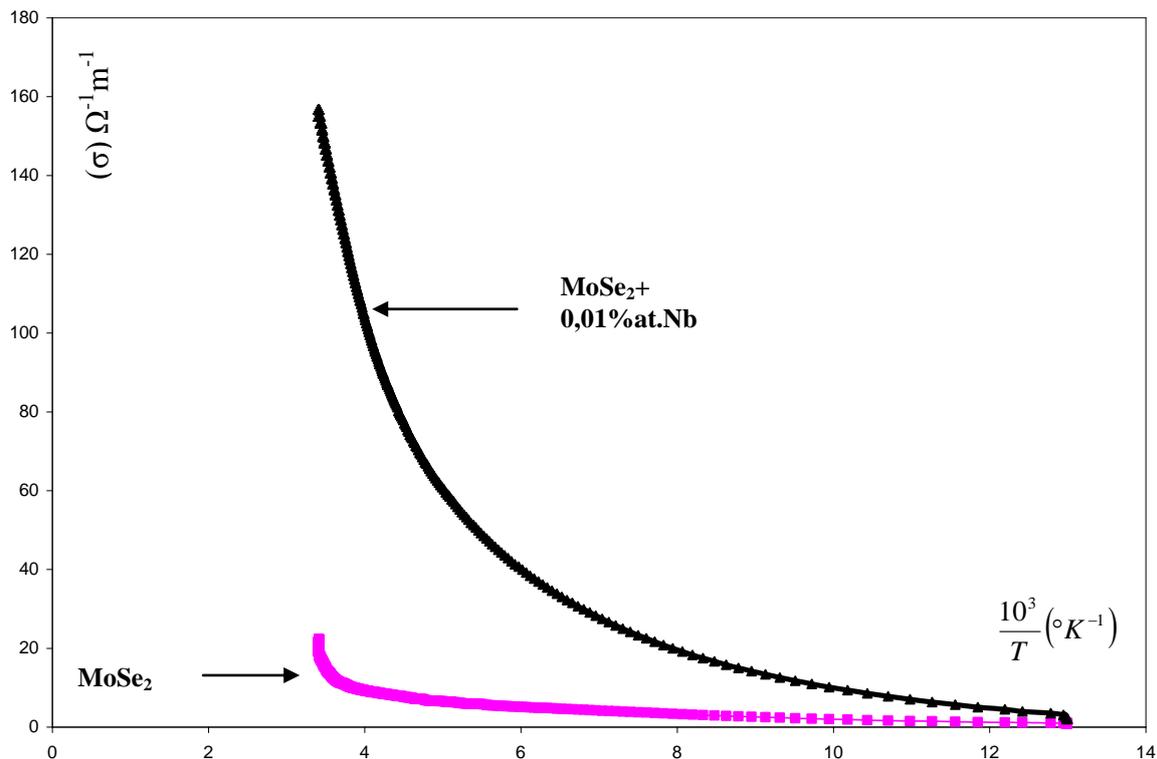


Figure 5.1: Courbes de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ de $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb et MoSe_2 non dopé.

Les résultats relatifs aux calculs de conductivité et de résistivité à la température de l'azote liquide et à la température ambiante sont regroupés dans le **tableau 5.1**. Les résultats obtenus sont comparables à certains résultats répertoriés dans la littérature [1-4].

Tableau 5.1: Différents paramètres de conductivité électrique de MoSe₂ non dopé et MoSe₂ + 0,01% at. Nb transportés par SeCl₄

MoSe₂ non dopé (TPV SeCl₄)			
T°K	Résistivité (Ω .cm)	Conductivité électrique (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	Energie d'activation
77,02°K	112,084	0,89.10 ⁻²	ε ₁ = 139.meV ε ₂ =21,4 meV
292,78K	4,499	0,22	
MoSe₂ + 0,01% at. Nb (TPV SeCl₄)			
T°K	résistivité (Ω .cm)	Conductivité électrique (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	Energie d'activation
77,01	48,48	0,0206	ε (1) = 41 meV
293,07	0,65	1,55	

Pour tous les cas étudiés, on note une variation de la conductivité électrique qui augmente avec la température (**figure 5.1**). Ce qui confirme le caractère semi-conducteur des matériaux élaborés.

La courbe relative à MoSe₂ non dopé, représentée sur la **figure 5.2** met clairement en évidence les deux branches qu'elle présente. Une branche comprise entre **77** et **270 K** où la variation de la conductivité électrique en fonction de la température est moins rapide et une autre comprise entre **270** et **293 K** où la variation de la conductivité électrique en fonction de la température se fait de façon exponentielle. Cette partie (branche 1) de la courbe pourrait être attribuée au début de la conductivité intrinsèque tandis que l'autre partie (branche 2) serait attribuée à la conductivité extrinsèque (conductivité due aux impuretés présentes).

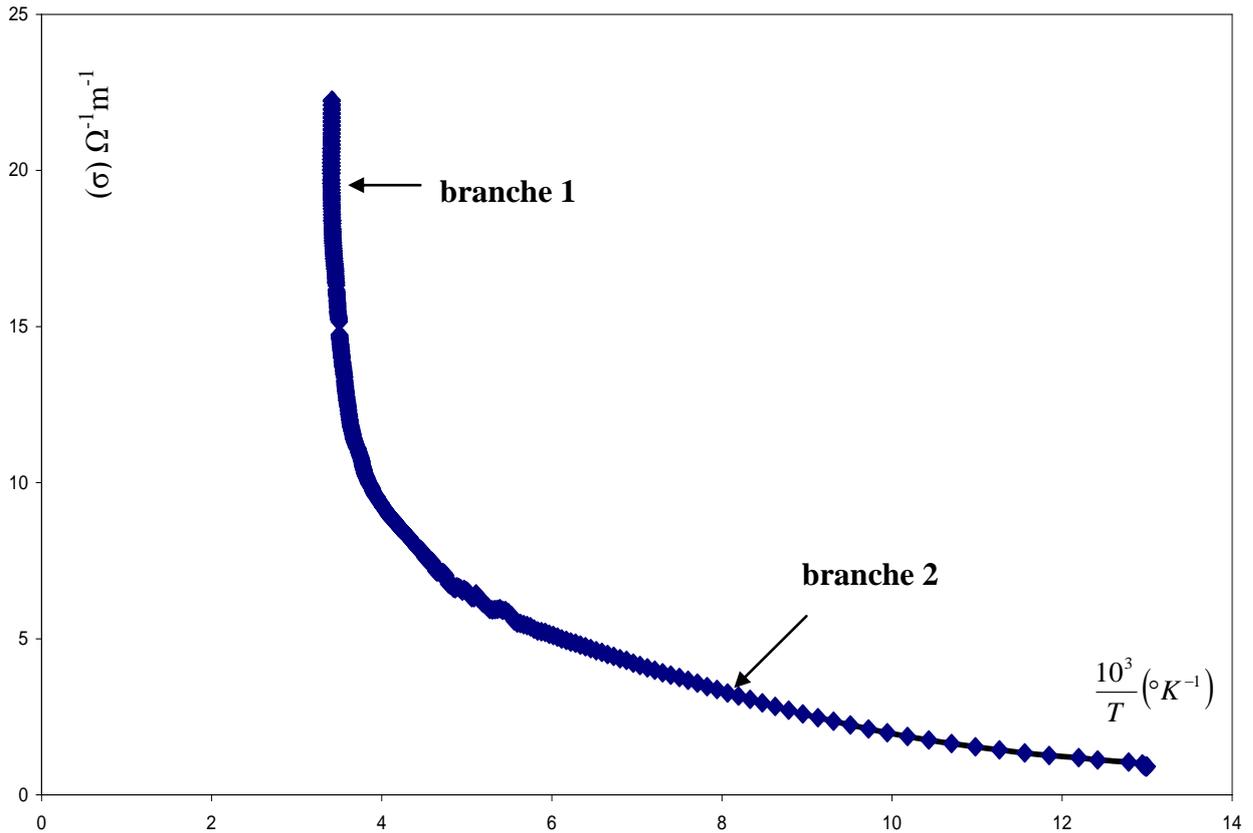


Figure 5.2 : Courbe de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K^{-1})\right)$ de MoSe₂ (TPV SeCl₄)

Branche 1 : conductivité intrinsèque
Branche 2 : conductivité extrinsèque

Selon *F. Lévy et al* [5], la conductivité électrique des MSe₂ (M = Mo, W) est caractérisée par la présence de deux à trois énergies d'activation identifiables selon l'échantillon considéré, ce qui implique une conductivité de la forme :

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{k.T}\right) + \sigma_2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{k.T}\right) + \sigma_3 \exp\left(\frac{-\varepsilon_3}{k.T}\right) \quad [1]$$

Avec $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ (énergie d'activation), T représente la température absolue, k la constante de Boltzmann, σ la conductivité électrique.

Nos résultats concordent bien avec ceux de la littérature. En effet, l'allure de la courbe de la **figure 5.2** est semblable à celles obtenues par **F. Lévy** [5]. En outre, elle est caractérisée par la présence de deux énergies d'activation (ε_1 et ε_2) identifiables aux deux branches de la courbe (**figure 5.2**). Ces énergies d'activation sont calculées à partir du logarithme de la

conductivité électrique ($\log \sigma = f(1/T)$) de chaque branche de la courbe qui à une conductivité de la forme [6, 7]:

$$\sigma' = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k.T}\right) \quad [2]$$

Les valeurs d'énergies d'activation calculées sont aussi consignées dans le **tableau 5.1** ci-dessus. Selon, **F. Lévy**, dans le cas des monocristaux de type n, au voisinage de la température ordinaire l'énergie d'activation (ε_1) correspond à l'énergie d'ionisation des niveaux donneurs. Si cette énergie est assez élevée, l'état semi-conducteur est assez éloigné de l'état métallique [8, 5].

Les mesures de conductivité électrique ont quelques fois montré que le dopage par le niobium présente un caractère inhomogène. On a ainsi parfois constaté des légères différences entre les valeurs de conductivité électriques calculées à la température ambiante sur certains monocristaux pourtant élaborés dans les mêmes conditions.

D'autres auteurs au cours de leurs travaux ont constaté les mêmes résultats [5]. Certains obtiennent même parfois des résultats contradictoires [9] sur des échantillons pourtant élaborés dans les mêmes conditions. Ce fait, d'après certains auteurs, est dû à la variation incontrôlable de la stœchiométrie durant le processus du transport [10, 11].

Pour notre cas, comme le montre si bien les photos des ampoules de transport (**chapitre IV, figure 4.3**), les zones de croissance des monocristaux que nous avons élaborés sont parfois assez étendues. Les ampoules mettent en évidence la formation de monocristaux en zone froide et en zone chaude parfois même tout au long du tube de transport. Ce phénomène fait que la croissance cristalline entraîne des variations importantes des propriétés physiques et chimiques, même pour les cristaux d'une même ampoule de transport. Une telle variation des propriétés d'un cristal à un autre, implique nécessairement l'existence d'un écart à la stœchiométrie et bien sûr, d'autres propriétés telles que des empilements de défauts, des dislocations vis, des variations du polymorphisme voire une concentration inhomogène en impuretés. Toutes ces conséquences seraient sans doute à l'origine des légères différences parfois constatées au niveau des mesures de conductivité électrique sur des monocristaux issus d'une même ampoule de transport.

Néanmoins, l'examen des courbes représentées sur la **figure 5.1** permet de confirmer le caractère de dopant joué par le niobium. A travers cette figure, on voit bien que la courbe relative au monocristal dopé au niobium se situe de très loin au dessus de celle correspondant

au monocristal non dopé. Ainsi, cette étude montre que le dopage accroît fortement la conductivité électrique. Ce fait est confirmé en comparant les valeurs de conductivité électrique mesurées à la température ambiante sur ces monocristaux (**tableau 5.1**). L'étude comparée montre clairement que le dopage par le niobium améliore la conductivité électrique. On constate, en effet, que la valeur de conductivité de MoSe₂ dopé, calculée à la température ambiante est bien supérieure à celle de MoSe₂ non dopé (tableau 5.1) et le coefficient de proportionnalité entre les deux valeurs de conductivité est d'un facteur **sept (7)**.

L'amélioration de la conductivité électrique par le dopage au niobium permet de confirmer qu'il introduit des niveaux donneurs profonds dans la bande interdite du semi-conducteur. Ce qui permet d'améliorer fortement la conductivité électrique. Nos résultats sont confirmés par ceux de la bibliographie. En effet, les travaux de **LEGMA** et collaborateurs [8] ont montré que l'insertion du niobium dans le réseau cristallin des MSe₂ était à l'origine de la création de niveaux donneurs profonds qui accentuaient le caractère **n** des monocristaux obtenus par transport en phase vapeur. D'autres auteurs aboutissent aux mêmes résultats avec d'autres types de dopants [12].

5.3 - MoSe₂ non dopé transporté avec TeCl₄

Les mesures ont été effectuées dans la gamme de température allant de **77,23 K** à **292,21 K**. La courbe de conductivité obtenue est représentée à **la figure 5.3**. Cette courbe montre que la conductivité croît avec la température. Ce résultat confirme le caractère semi-conducteur du matériau. En outre, on constate aussi que cette courbe présente deux branches. La première **branche (1)** comprise entre **77, 23** et **86,3 K** où la conductivité varie très peu avec la température correspondrait à la zone d'épuisement du semi-conducteur : le nombre d'électrons de la bande de conduction reste sensiblement constant ; l'énergie thermique étant insuffisante pour permettre le saut depuis la bande de valence (B.V). La conductivité extrinsèque se comporte alors comme dans un métal avec une diminution quand T augmente [13]. La deuxième **branche (2)** comprise entre **86,3** et **292,21 K** pourrait correspondre à la conductivité intrinsèque. Ici, l'énergie thermique serait suffisante, pour permettre le saut de la bande de valence à la bande de conduction.

Les conductivités et les résistivités déterminées à la température de l'azote liquide et à la température ambiante sont consignées dans le **tableau 5.2**. L'énergie d'activation

calculée à partir de la pente de la courbe $\log \sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K^{-1})\right)$ est aussi contenue dans ce tableau.

Tableau 5.2 : Différents paramètres de conductivité électrique de MoSe₂ non dopé transporté par TeCl₄

MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)			
T°K	résistivité (Ω .cm)	Conductivité électrique (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	Energie d'activation
77,23	252,84	0,39 10 ⁻²	Ea = 52 meV
292,21	0,76	1,31	

On constate que la valeur de conductivité électrique calculée à la température ambiante pour MoSe₂ transporté par TeCl₄ (**1,31 Ω⁻¹.cm⁻¹**) est supérieure à celle de MoSe₂ transporté par SeCl₄ (**0,22 Ω⁻¹.cm⁻¹**). Les allures des courbes de conductivité de ces deux températures élevées, la conductivité du monocristal de MoSe₂ transporté par TeCl₄ est meilleure par rapport à celle du monocristal de MoSe₂ obtenu avec SeCl₄. Ces résultats indiquent bien que TeCl₄ est un agent de transport bien approprié pour l'élaboration de monocristaux de MoSe₂ [13] par rapport à SeCl₄.

Les prochains travaux consisteront à élaborés des monocristaux de MoSe₂ dopés au niobium et transportés par TeCl₄ afin d'améliorer les résultats constatés sur les monocristaux non dopés.

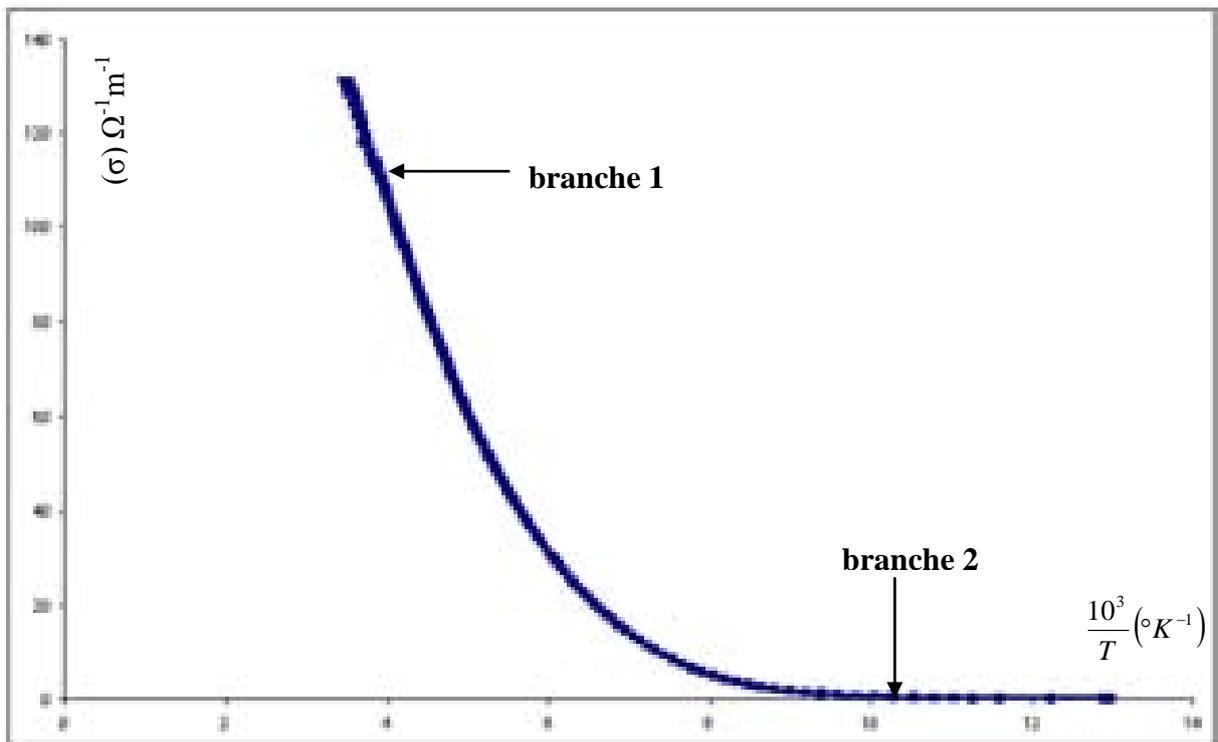


Figure 5.3: Courbe de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K^{-1})\right)$ de MoSe₂ (TPV TeCl₄)

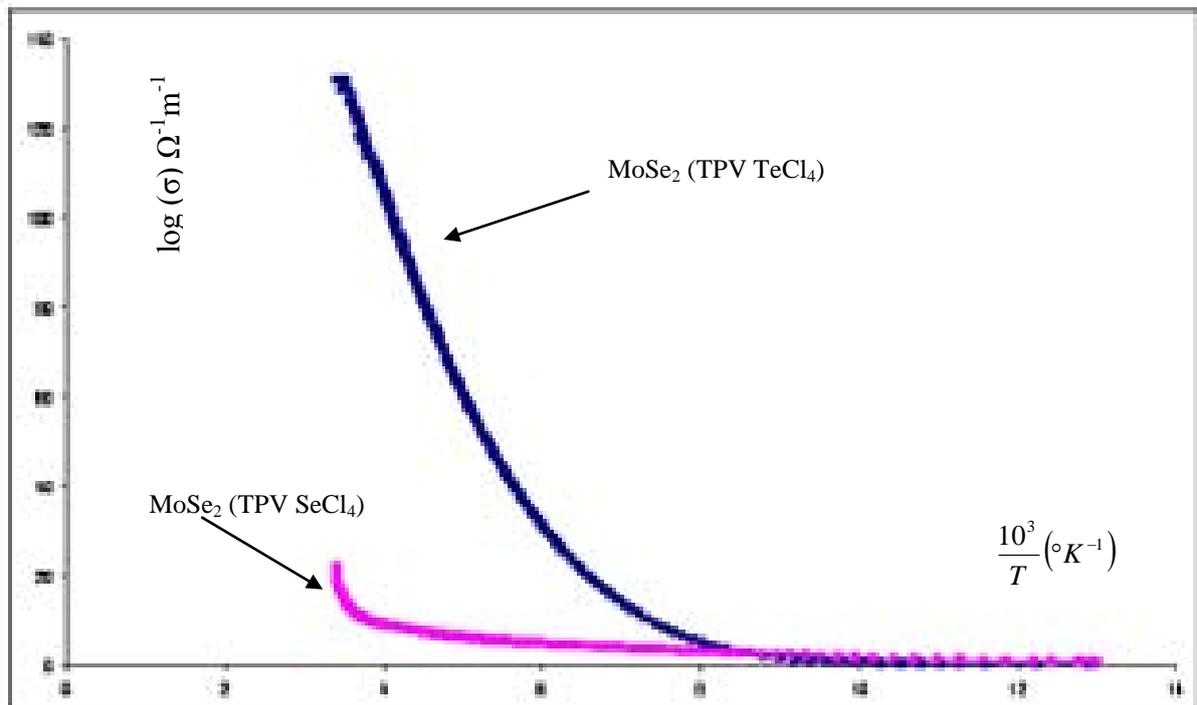


Figure 5.4: Courbes de conductivité $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K)\right)$ d'un monocristal de MoSe₂ (TPV SeCl₄) et d'un monocristal de MoSe₂ (TPV TeCl₄)

5.4 - Monocristaux de composition WSe₂ dopés (ou non) et Mo_xW_{1-x}Se₂ (x = 0,25 ; 0,75).

Pour les monocristaux de WSe₂ dopés (ou non) transportés par SeCl₄ ou TeCl₄, les conditions opératoires pour les mesures de conductivité électriques sont les mêmes que précédemment. On constate ici que les résistances de contact sont très élevées par rapport aux monocristaux de la série MoSe₂. Par exemple, pour WSe₂ transporté par SeCl₄, on a une résistance de **1623 ohms** à la température ambiante alors que pour MoSe₂, la résistance n'est que de **163 ohms**. Pour leurs homologues dopés, on a par exemple **218 ohms** pour MoSe₂ + 0,01% at. Nb alors que pour WSe₂ + 0,01% at. Nb, on a **8480 ohms**. Ces mêmes constats ont été faits sur les composés mixtes Mo_xW_{1-x}Se₂ (x = 0,25 ; 0,75). Tous les résultats sont contenus dans le **tableau 5.3** ci-dessous. Ainsi, les mesures de conductivité électrique n'ont pas permis de confirmer le caractère semi-conducteur de ces monocristaux, bien que les mesures de photo-courant (*chap. VI*) aient confirmé cela. Ce constat a déjà été fait par LEGMA et al [13] lors de mesures de conductivité électrique sur les mêmes types de monocristaux. En effet, il a été observé que des résistances de contact trop élevées empêchaient parfois d'effectuer des mesures sur ces composés bien que des mesures d'Effet Hall et de capacité d'interface aient confirmé leur caractère semi-conducteur. Ainsi, en première approximation, nous constatons que pour tous les échantillons contenant le tungstène dans leur composition, les comportements sont similaires. Un effort particulier doit donc être consenti afin d'affiner et de rendre possible les mesures de conductivité électrique sur ces monocristaux.

Tableau 5.3 : Résistance de quelques monocristaux de WSe₂ dopés (ou non) et Mo_xW_{1-x}Se₂ (x = 0,25 ; 0,75) à la température ambiante et à la température d'azote liquide.

Température °K	WSe ₂ (TPV SeCl ₄)	WSe ₂ (TPV TeCl ₄)	WSe ₂ +0,01%at.Nb (TPV SeCl ₄)	Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂ (TPV SeCl ₄)	Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂ (TPV SeCl ₄)	rhésistance en ohms
77,27	19860 Ω	5785 Ω	518 Ω	449,3 Ω	7 Ω	
293°K	1623 Ω	280 Ω	8480	1456,5 Ω	823 Ω	

5.5 - Conclusion sur les mesures de conductivités électriques

L'influence de la température sur la conductivité électrique a permis de confirmer le comportement semi-conducteur des monocristaux de la série MoSe_2 obtenu au cours des diverses synthèses. Ces mesures ont clairement montré que le dopage améliore la conductivité électrique de ces matériaux. Les énergies d'activation calculées caractérisent la nature extrinsèque du semi-conducteur (monocristaux). Les mesures ont aussi montré que TeCl_4 est le meilleur agent de transport pour l'élaboration des monocristaux de MoSe_2 .

Par contre, les mesures n'ont pas permis de confirmer le caractère semi-conducteur de tous les échantillons de compositions WSe_2 , $\text{WSe}_2 + 0,01\% \text{ at. Nb}$ et $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0,25 ; 0,75$).

BIBLIOGRAPHIE V

- 1- Ying-Scheng HUANG, Chinese Journal of Physics 22 N°4 (1984) 43
- 2- S. H. EL-MAHALAWY and B. L. EVANS, Phys. Status Solidi B, 79(1977) 713.
- 3- M. P. DESHPANDE, S. K. GUPTA, Jay AGARWAL, M. K. AGARWAL, Synthetic Metals 123 (2001) 73.
- 4- R. BICHSEL and F. LEVY, Thin Solid Films, 124 (1985) 75.
- 5- F. LÉVY, Ph SCHMID and H. BERGER, Philosophical MAGAZINE 1976, Vol. 34, No 6, 1129-1139.
- 6- R. B. KALE, C. D. LOKHANDE, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1829.
- 7- C.C. Lu, C.Y. Luan, J. D. MEINDL, IEEE Trans. ED-28 (1981) 818.
- 8- J.B. LEGMA, G. VACQUIER, H. TRAORE and A. CASALOT, Mat. Sci. & Eng., vol. B8 (1991)167.
- 9- S. Y. HU, C. H. LIANG, K. K. TIONG, Y. C. LEE and Y. S. HUANG, J. Cryst. Growth, vol 285(2005) 408.
- 10- K. K. TIONG C. H. Ho and Y. S. HUANG, Solid State Commun. 111 (1999) 635.
- 11- K. K. TIONG, P. C. LIAO, C. H. Ho and Y. S. HUANG, J. Cryst Growth 205 (1999) 543.
- 12- W. SIENICKI, Materials Chemistry and Physics 68 (2001)119-123.
- 13- J. B. LEGMA, Thèse présentée à l'Université de Provence, 13 Juillet 1980.



CHAPITRE VI
MESURE DE PHOTOCOURANT

6.1-Introduction

Les mesures de photo-courant consistent en l'étude des jonctions **MSe₂/électrolyte** sous illumination. Elles permettent d'étudier l'aptitude des monocristaux à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.

6.2- Choix de l'électrolyte support

Dans l'étude des jonctions MSe₂/électrolyte sous illumination, l'électrolyte joue un rôle important. Le choix du couple redox I₂/I⁻ remonte aux premiers travaux de TRIBUTSCH [1-3] qui a montré la remarquable stabilité du photo-courant dans ce milieu, du fait de l'interaction chimique spécifique que ce couple produit avec la surface de l'électrode [4]. L'utilisation de ce couple évite par ailleurs la décomposition du matériau sous illumination et provoque un accroissement du rendement en conversion.

Le couple I₂/I⁻ possède un potentiel de 0,62 V/ESH situé donc plus bas que celui de l'eau qui est de 1,23 V/ESH, et par conséquent les ions I⁻ seront oxydés par l'électrode bien avant l'attaque anodique de la photo-réaction avec les molécules d'eau [5]. En fait le couple I₂/I⁻ est équivalent au couple I₃⁻/I⁻, l'iode étant peu soluble dans l'eau. La solubilité de l'iode est accrue fortement dans une solution d'iodure de potassium de plus en plus concentrée, l'iode étant fixé par l'iodure suivant la réaction :



Le tri-iodure I₃⁻ se dismute en milieu basique en produisant du trioxiodate (V) IO₃⁻, le couple I₃⁻/I⁻ ne sera donc pas stable dans ce milieu. Cela explique l'utilisation de ce couple en milieu acide pour éviter la formation de dérivés oxygénés de l'iode. Les travaux antérieurs effectués dans notre laboratoire ont montré qu'un pH de l'ordre de 5 provoquait le meilleur gain en photo-courant [5]. Ces travaux ont en outre permis de trouver les concentrations appropriées d'une part en iodure, qui améliorent sensiblement le photo-courant sans engendrer un fort courant à l'obscurité, et d'autre part en triiodure, qui ne provoquent pas une forte absorption du rayonnement incident. Ainsi, les concentrations suivantes se sont avérées les meilleures pour l'étude des jonctions MSe₂/électrolyte sous illumination : **10⁻² mol L⁻¹ en ions I₃⁻ et 1 mol L⁻¹ en ions I⁻.**

6.3- Facteurs extérieurs indépendants de l'électrode et de la solution électrolytique.

Les résultats obtenus dès les manipulations préliminaires ont montré que le gain de courant s'avérait incontestablement plus sensible aux paramètres extérieurs que sont l'agitation de la solution électrolytique, les conditions d'éclairement de l'électrode semi-conductrice et l'élévation de la température de la solution électrolytique.

La recherche des conditions optimales d'éclairement constitue la première étape de mesure de photo-courant. Dans le cas de notre étude, le faisceau lumineux est concentré par un miroir concave de diamètre 25 cm sur lequel la lampe est convenablement montée (figure 2.8, chapitre II). La distance lampe-miroir concave est ajustée de manière à obtenir le maximum d'éclairement sur toute la surface de l'échantillon. Au cours de ce réglage, il faut éviter absolument que ne se forme sur la surface de l'électrode l'image du filament de la lampe. Dans le cas contraire, la répartition spectrale serait très inhomogène. Ce qui donne des résultats médiocres.

Au cours des mesures, un agitateur, constitué d'une tige solidaire à son extrémité basse à un barreau magnétique et à son extrémité haute à un moteur, assure le renouvellement de l'électrolyte au niveau de l'électrode de travail (figure 2.8, chapitre II). Cette opération permet d'éviter la formation de bulles gazeuses qui proviennent de la réduction ou de l'oxydation de l'eau et qui masquent l'échantillon en faisant chuter la photo-réponse. Ce qui provoque par conséquent une diminution du photo-courant. Cependant, pour des potentiels relativement importants c'est-à-dire supérieurs à 1000 mV/E.R, nous avons eu des difficultés de stabilisation du photo-courant. Selon **G. VACQUIER [6]**, ce phénomène est dû à la formation, à la surface de l'électrode de travail, de bulles gazeuses en quantités importantes à ces potentiels, bulles de gaz correspondant, bien évidemment, à une forte électrolyse de l'eau dans ces conditions.

6.4- Etudes de différents types d'électrodes.

L'étude de la mesure de photo courant en milieu électrolytique I_3^-/I^- sous des potentiels variant entre -800 et 1000 mV a été entreprise sur une série d'électrodes et a consisté à tracer les courbes $i = f(E)$, sans et sous éclairage.

6.4.1- Monocristaux de MoSe₂ et WSe₂ non dopés

Deux agents de transport ont été essentiellement utilisés pour l'élaboration des monocristaux. Il s'agit de SeCl₄ et TeCl₄. L'étude des courbes $I_{ph} = f(E)$ relatives aux électrodes obtenues avec ces deux agents transporteurs a permis de mettre en évidence typiquement un comportement semi-conducteur de type n (**figure 6.1 à 6.4**). En effet, il apparaît que dans la zone des potentiels imposés à la cellule électrochimique (électrode de travail) variant entre -800 et 1000 mV, toutes les électrodes étudiées présentent une réponse aux potentiels anodiques, résultat d'une semi-conduction de type n. Les courbes $I_{ph} = f(E)$ correspondantes montrent que le photo-courant croît avec le potentiel appliqué jusqu'à un seuil dans un milieu contenant un mélange d'iode ($[I_2] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) et d'iodeure de potassium ($[KI] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$).

Le photo-courant atteint une densité de **80 mA/cm²** à 1000 mV, pour des monocristaux de WSe₂ transportés par TeCl₄ (**figure 6.1a**) et **72 mA/cm²** avec des monocristaux de WSe₂ obtenus par TPV avec SeCl₄ (**figure 6.1b**). De tels résultats à saturation typiquement anodique laissent présager une concentration en électrons extrêmement supérieurs à celle des trous. Les monocristaux étudiés présentent également un très faible courant à l'obscurité comme le montre les courbes de la **figure 6.2**. On constate que le courant à l'obscurité (I_{obs}) croît très faiblement avec le potentiel appliqué. Ces résultats relèvent le caractère semi-conducteur de ses matériaux. Ce qui n'a pas pu être montré à partir des mesures de conductibilités électriques.

Pour les monocristaux de MoSe₂, les courbes $I_{ph} = f(E)$ sont présentées sur la **figure 6.3**. Les photo-courant mesurés donnent un courant à saturation maximum de **112 mA/cm²** à 1000 mV avec des monocristaux obtenus par TPV avec TeCl₄ et **75 mA/cm²** avec des monocristaux obtenus par TPV avec SeCl₄. Pour les monocristaux de MoSe₂ obtenus par l'un ou l'autre des agents transporteurs, on constate que le courant à l'obscurité est plus important que dans le cas des monocristaux de WSe₂ (**figure 6. 4**).

Les mesures montrent que les monocristaux de MoSe_2 obtenus avec TeCl_4 donnent les meilleurs résultats. Ce constat a été également fait au niveau des mesures de conductivité électrique. Ce qui laisse bien augurer sur l'utilisation de tels monocristaux en tant qu'électrodes de travail dans une cellule photo-galvanique à finalité appliquée.

Les caractérisations des poudres polycristallines ont montré qu'elles sont non stœchiométriques, cependant les mesures de photo-courant sur les monocristaux élaborés à partir de ces poudres donnent des résultats satisfaisants. Les études de **KLINE** et **collaborateurs** [7, 8] ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec des monocristaux proches de la stœchiométrie. Ces deux agents transporteurs (SeCl_4 et TeCl_4) interviendraient donc dans la correction de la stœchiométrie des monocristaux élaborés. Les travaux de **G. VACQUIER** [6] et **THEODORE** et **collaborateurs** [9] ont montré que l'agent de transport peut jouer le rôle de dopant. Selon **G. VACQUIER** MoSe_2 se formule MoSe_{2-x} [6]. Au cours de la croissance cristalline, l'utilisation d'un agent de transport contenant du sélénium (SeCl_4), améliorerait ainsi la stœchiométrie en cet élément et accroîtrait du même coup le photo-courant anodique, donc le caractère n.

Dans le cas de TeCl_4 par exemple, les ions tellures peuvent occuper certaines positions vacantes du réseau des ions séléniures au sein d'une couche. Ceci provoque une amélioration de la stœchiométrie du cristal en conduisant dans le cas de MoSe_2 à une solution solide de type $\text{MoSe}_{2-x}\text{Te}_x$ [6].

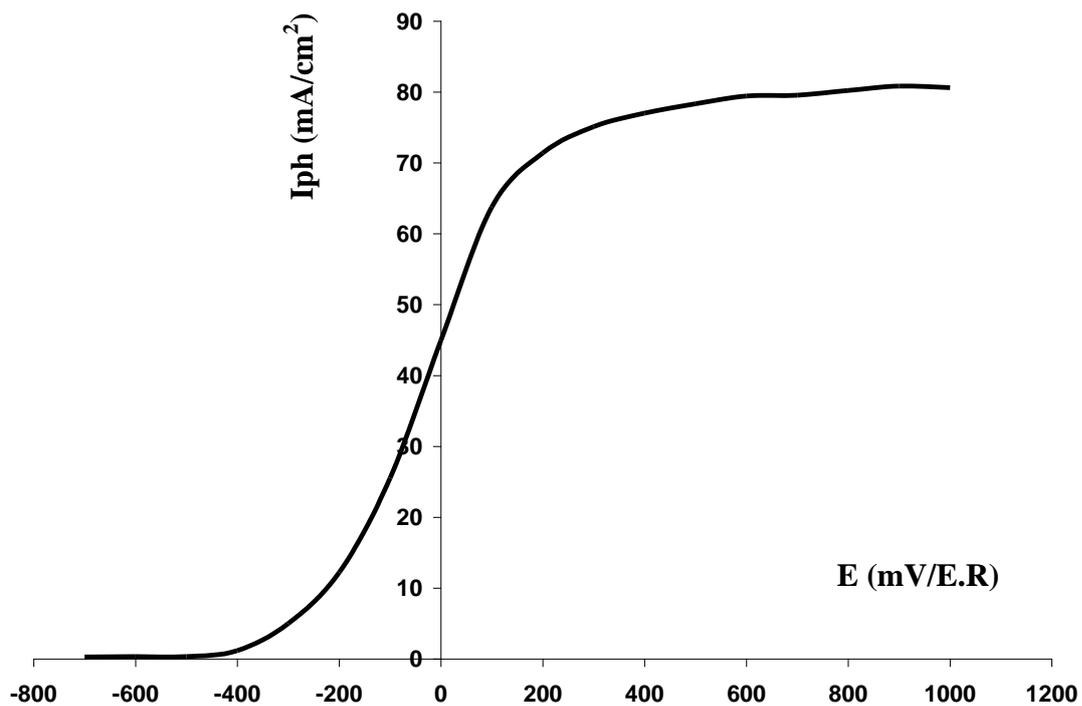


Figure 6.1a : Etude du gain en photo courant à l'interface WSe_2 (TPV TeCl_4)/ I_3^- ($10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$) + I^- (1 mole.L^{-1})

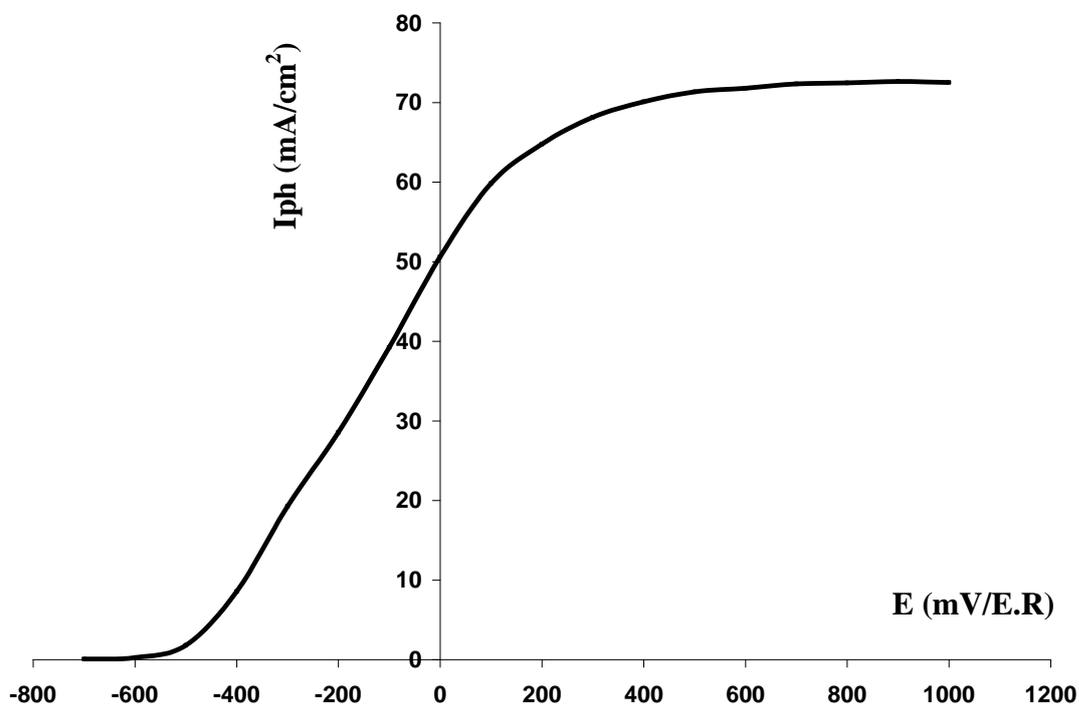


Figure 6.1b : Etude du gain en photo courant à l'interface WSe_2 (TPV SeCl_4)/ I_3^- ($10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$) + I^- (1 mole.L^{-1}).

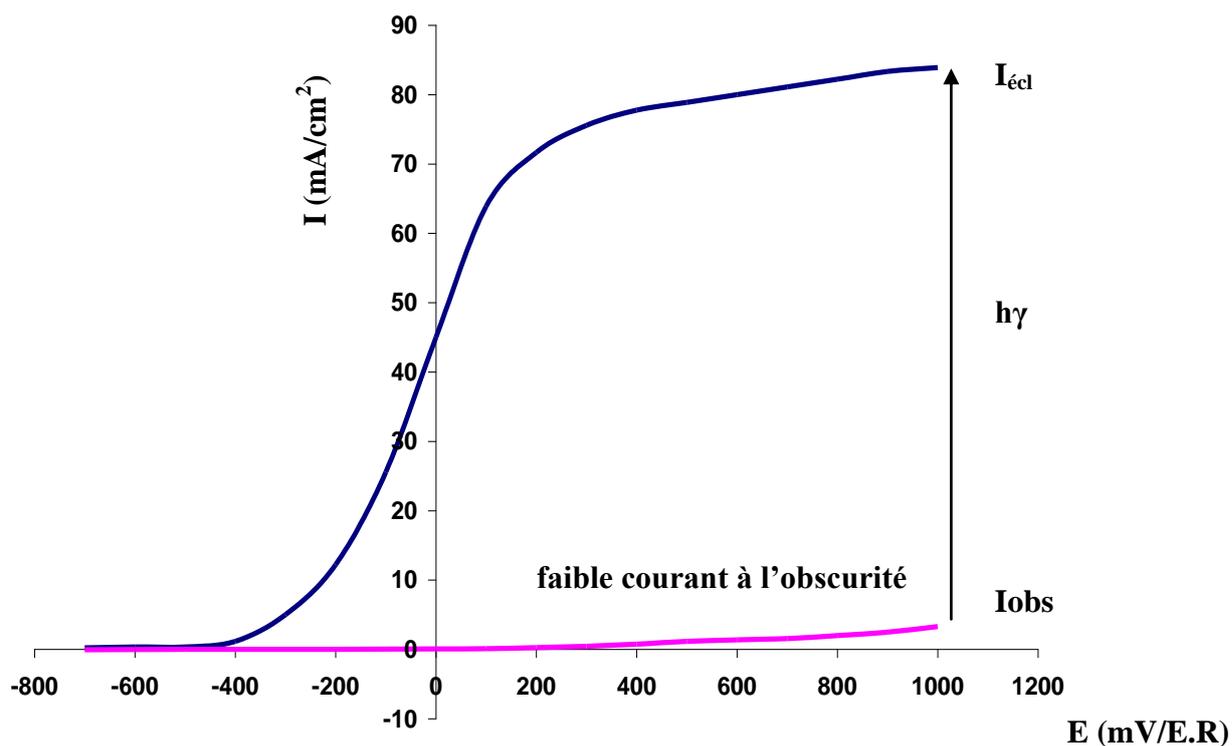


Figure 6.2a : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface WSe₂ (TPV TeCl₄) /I₃⁻ (10⁻² mole.L⁻¹) +I⁻(1mole.L⁻¹).

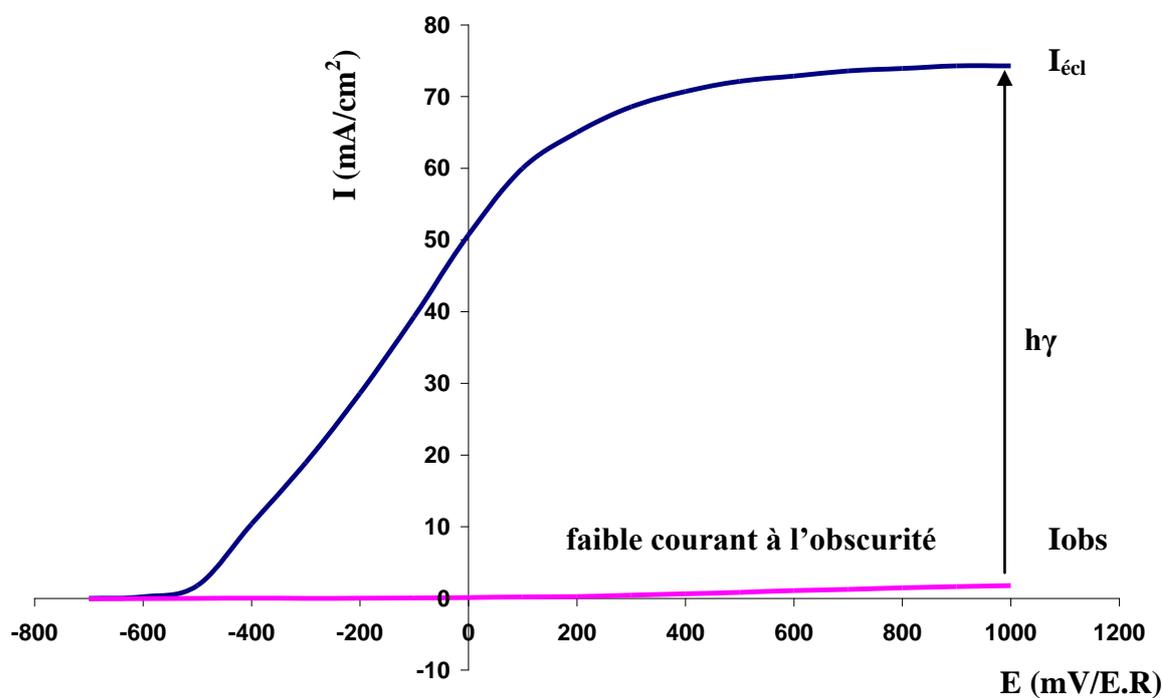


Figure 6.2b : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface WSe₂ (TPV SeCl₄) /I₃⁻ (10⁻² mole.L⁻¹) +I⁻(1mole.L⁻¹).

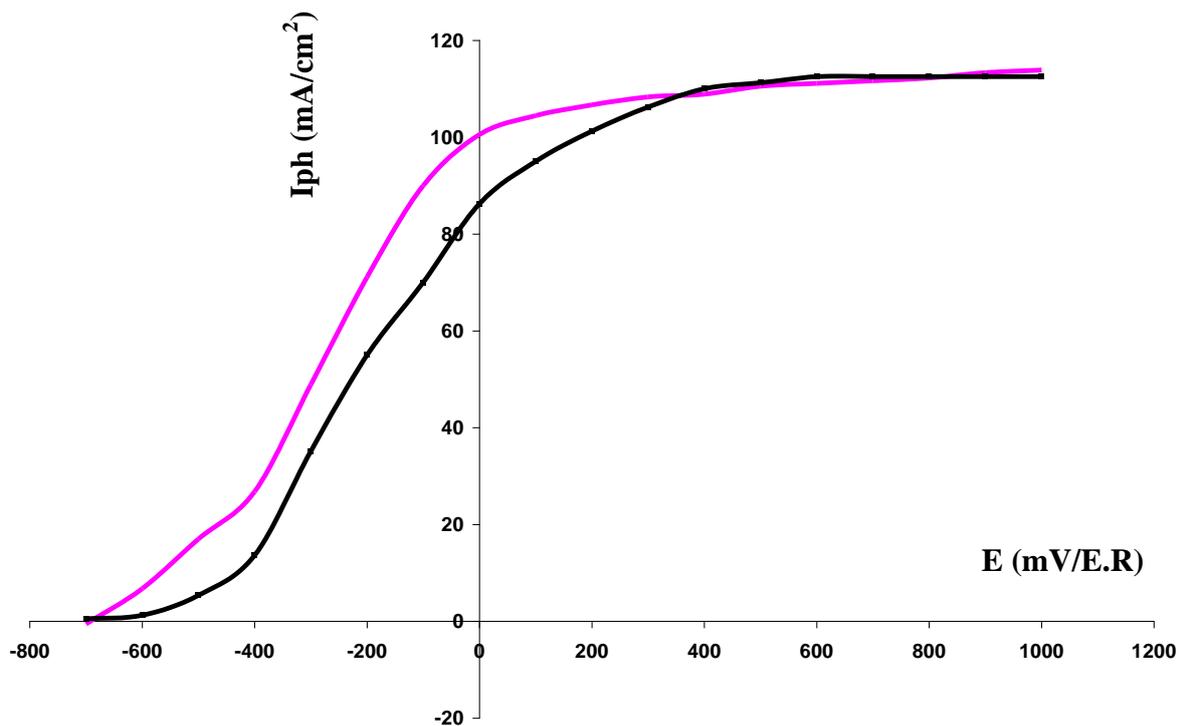


Figure 6.3 : Etude du gain en photo courant à l'interface MoSe_2 (TPV TeCl_4)/ I_3^- (10^{-2} mole. L^{-1}) + I^- (1mole. L^{-1}).

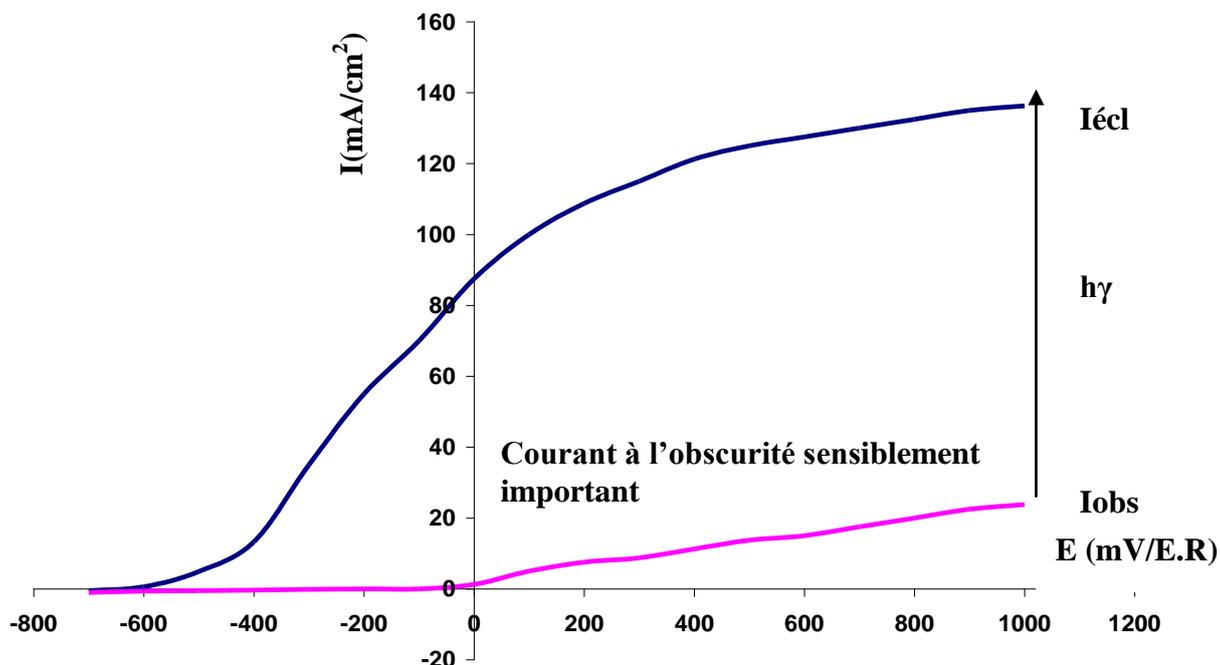


Figure 6.4 : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface MoSe_2 (TPV TeCl_4) / I_3^- (10^{-2} mole. L^{-1}) + I^- (1mole. L^{-1}).

6.4.2- Effet du dopage sur le photo-courant

Dans le but d'accroître le photo-courant des monocristaux de MoSe₂ et WSe₂, nous avons réalisé leur dopage au niobium à 0,01% at. Le transport a été effectué par SeCl₄. Les résultats des mesures de photo-courant sont présentés sur les figures 6.5 et 6.6. Toutes les courbes sont semblables à celles obtenues pour les monocristaux non dopés. Tous les systèmes étudiés sont caractérisés par un palier de saturation correspondant à un courant constant indépendant du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Chaque palier de saturation est précédé par un domaine où la variation du courant en fonction du potentiel appliqué est presque linéaire. En dessous de la zone linéaire, on a une zone de faible courant. Le maximum de gain en photo-courant de **97 mA.cm⁻²** est obtenu avec WSe₂ + 0,01% at. Nb transporté par SeCl₄ tandis que pour MoSe₂ + 0,01% at. Nb transporté par le même agent, sa valeur est de **83 mA.cm⁻²**. Par rapport aux monocristaux non dopés WSe₂ et MoSe₂ transportés par SeCl₄ où les courants à saturation trouvés sont respectivement **72.mA.cm⁻²** et **75 mA.cm⁻²**, on constate que le dopage améliore le gain en photo-courant. Cela prouve bien que le niobium introduit des niveaux donneurs dans la bande interdite puisqu'il renforce le caractère n des monocristaux obtenus à travers l'accroissement du photo-courant anodique. Les légères différences en photo-courant parfois constatées, pour le même taux de dopage au niobium (figure 6.6) traduisent le caractère inhomogène du dopage. Tous ces constats ont été aussi faits au niveau des mesures de conductivité électrique.

De façon générale, les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, ils sont meilleurs par rapport à ceux obtenus antérieurement dans notre laboratoire [5] et dans bien d'autres travaux scientifiques [10 ; 11]. Les résultats antérieurs obtenus dans notre laboratoire ont donné comme meilleur gain en photo-courant **55 mA.cm⁻²** pour MoSe₂ dopé à 0,01% at. Nb et transporté par l'iode. Pour WSe₂ dopé à 0,01 % at. Nb et transporté par SeCl₄, le meilleur gain était de **50 mA.cm⁻²** [5].

L'écart de photo-courant aussi considérable qui existe entre les monocristaux étudiés dans le présent travail et ceux antérieurs proviendraient des défauts qu'ils renferment. Ceux-ci seraient évidemment très réduits dans les monocristaux étudiés dans le présent travail que ceux étudiés précédemment. Ces défauts résulteraient du protocole expérimental utilisé pour la synthèse des poudres polycristallines [12]. En effet, l'étude comparée des poudres synthétisées antérieurement dans notre laboratoire et celles étudiées dans le présent travail montre une différence nette dans l'état de surface de ces poudres. Les investigations au MEB montrent que les poudres étudiées dans le présent travail présentent des surfaces apparemment

sans défauts (photos au MEB, chapitre III). Par contre, les poudres antérieures présentent des cristallites individuelles qui comportent sur leurs surfaces de nombreux défauts [4,12]. Par conséquent, l'élaboration des monocristaux à partir de ces poudres pourrait provoquer la croissance de monocristaux avec beaucoup de défauts. Ce qui augmenterait par voie de conséquence les défauts de surface, néfastes à la circulation du courant électrique lors des mesures de photo-courant [13]. Par contre, si les défauts sont réduits dans les monocristaux, cela limite les pertes par recombinaisons des paires électrons-trous créés lors de l'excitation photonique de l'électrode semi-conductrice. Les trous, ainsi générés, sont drainés vers l'interface du semi-conducteur et contribuent largement à la conduction du courant électrique.

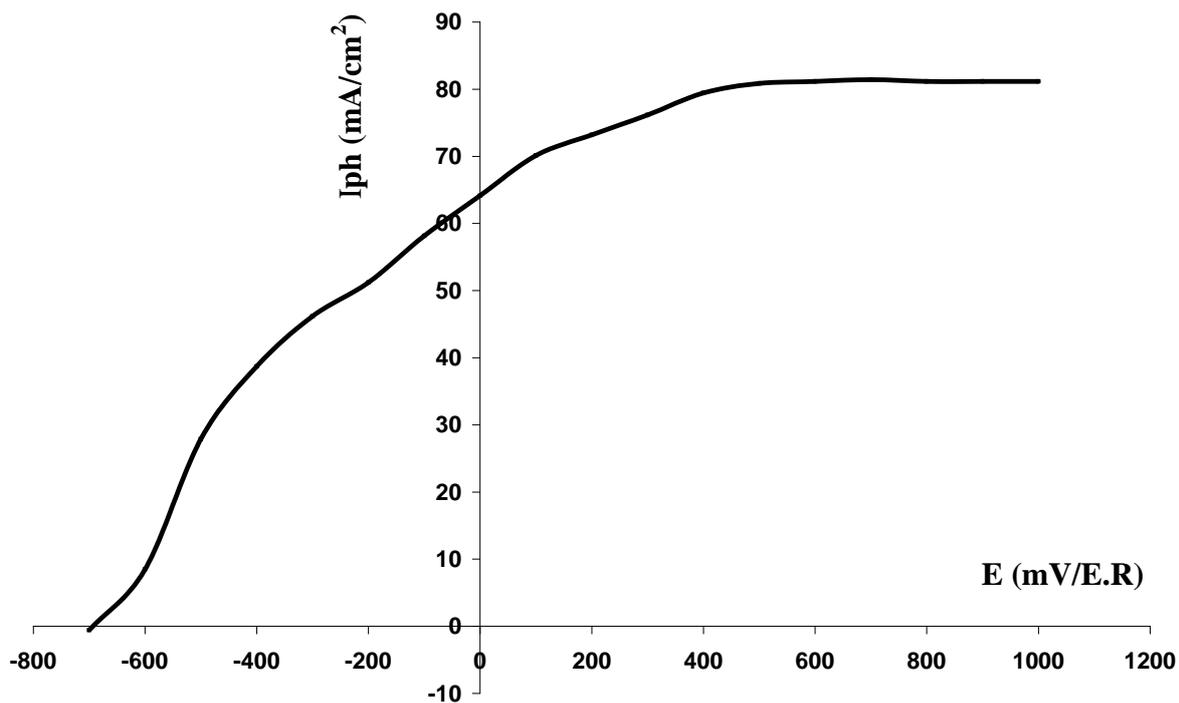


Figure 6.5 : Etude du gain en photo courant à l'interface $\text{MoSe}_2 + 0,01\% \text{at. Nb}$ (TPV $\text{SeCl}_4/\text{I}_3^- (10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}) + \text{I}^- (1 \text{ mole.L}^{-1})$).

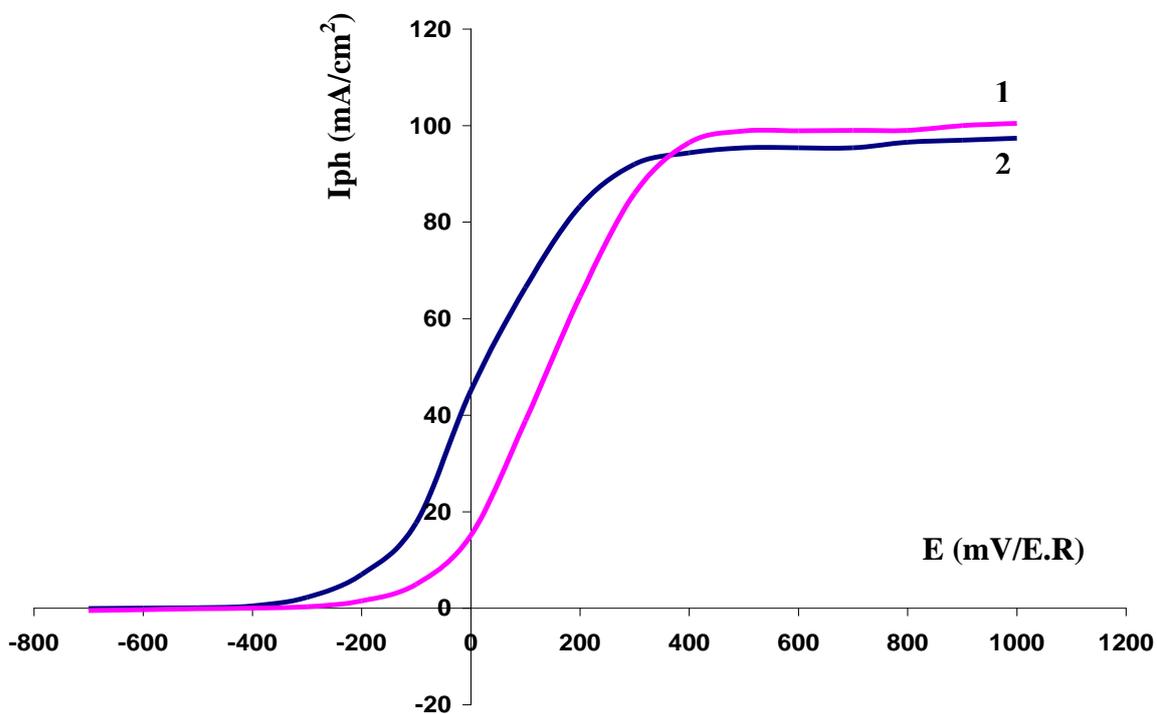


Figure 6.6: Etude du gain en photo courant à l'interface $\text{WSe}_2 + 0,01\% \text{at. Nb}$ (TPV $\text{SeCl}_4/\text{I}_3^- (10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}) + \text{I}^- (1 \text{ mole.L}^{-1})$).

6.4.3 - Etude des cristaux mixtes $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$

Des matériaux lamellaires de composition $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$ et $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ préparés à l'aide de SeCl_4 comme agent transporteur à la concentration de 3g/l ont été étudiés. Les allures des courbes (**figure 6.7** et **6.8**) sont semblables à celles déjà décrites pour les autres composés (WSe_2 et MoSe_2). La photoconductivité de ces cristaux s'avère excellente puisqu'elle se caractérise à la fois d'une part par un faible courant à l'obscurité comme l'atteste la **figure 6.8** et d'autre part par un photo-courant qui se stabilise à une valeur maximale de **71 mA/cm²** pour $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ (**figure 6.7**) et à **63 mA/cm²** (**figure 6.8**) pour $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$. L'étude comparée des résultats montre que les monocristaux de $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ manifestent une meilleure photo-réponse par rapport à ceux de $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$. Une étude systématique associant des monocristaux de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ devrait nous permettre de définir la composition du ternaire qui donne le meilleur rendement en conversion.

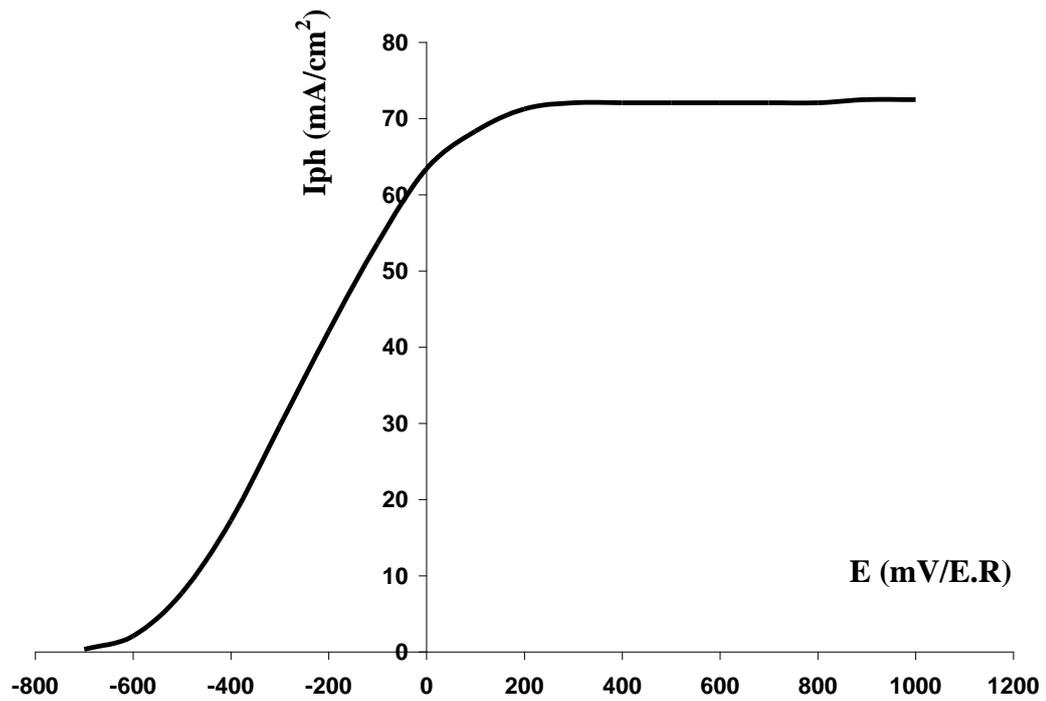


Figure 6.7 : Etude du gain en photo courant à l'interface $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{Se}_2$ (TPV SeCl_4)/ I_3^- (10^{-2} mole. L^{-1}) + I^- (1mole. L^{-1}).

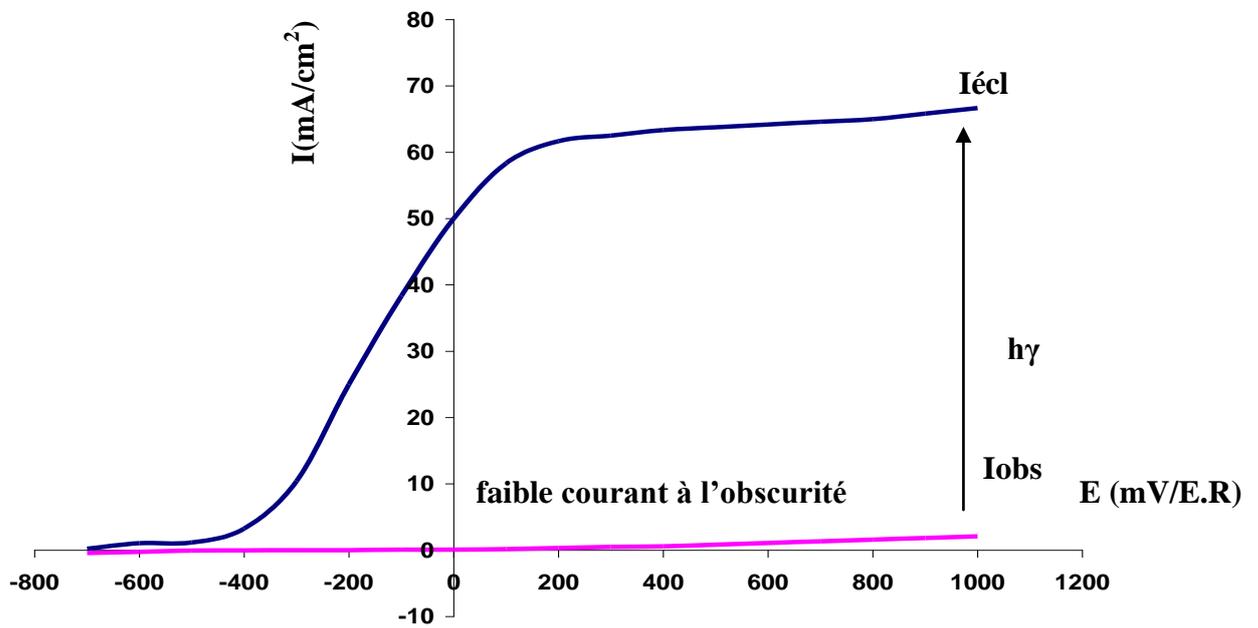


Figure 6.8 : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Se}_2$ (TPV SeCl_4) / I_3^- (10^{-2} mole. L^{-1}) + I^- (1mole. L^{-1})

6.4.4- Influence de la longueur d'onde

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de **0,22** à **10** microns (μm). La **figure 6.9** représente la variation de la répartition spectrale énergétique. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement ainsi qu'il suit :

- 9% dans la bande des ultraviolets ($<0,4 \mu\text{m}$),
- 47% dans la bande visible ($0,4$ à $0,8 \mu\text{m}$)
- 44% dans la bande des infrarouges ($>0,8 \mu\text{m}$).

L'objectif final de notre étude étant l'utilisation des matériaux élaborés pour la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, il convient donc d'utiliser d'un point de vue pratique, non seulement le rayonnement ultraviolet, mais aussi une grande partie du spectre visible puisque celui-ci renferme, d'après la **figure 6.9**, **47 %** de l'énergie d'irradiation (Eirr) d'origine solaire. Le problème majeur réside donc en la recherche de matériaux photosensibles dans un large domaine du spectre visible et une partie du spectre ultraviolet.

Ainsi, notre étude menée à l'aide de filtres interférentiels balzers a pour but de tirer au maximum profit du rayonnement solaire, dont l'énergie dépend de la longueur d'onde [**14**] (**figure 6.10**). Pour mener à bien cette étude, nous avons mesuré l'incidence de la lumière, mono ou polychromatique, sur les monocristaux élaborés et, notamment, sur le gain en photo-courant.

L'influence de la longueur d'onde sur le photo-courant a fait l'objet d'une étude particulière pour le système $\text{MoSe}_2 + 0,01\% \text{ at. Nb} / (10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}) + \Gamma (1 \text{ mole.L}^{-1})$.

Les courbes de photo-courant du monocristal soumis, d'une part à une radiation polychromatique et, d'autre part à des radiations monochromatiques de longueurs d'ondes différentes, sont présentées sur les **figures 6.10a** et **6.10b**. Une comparaison des photo-courants à saturation aux différentes longueurs d'onde avec celui obtenu en lumière polychromatique, pour le même système, montre que les meilleurs résultats sont obtenus en rayonnement polychromatique. Cette étude montre qu'en lumière blanche, le photo-courant à saturation est environ 5 fois plus élevé que celui à 700 nm. Ensuite, viennent les photo-courant mesurés à l'aide des longueurs d'onde visibles situées dans le domaine du proche infrarouge ; ceci ne saurait surprendre puisqu'en effet dans cette région, les photons absorbés possèdent une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite des matériaux. On conçoit

donc qu'une part importante du rayonnement solaire soit interceptée par le matériau et sert à produire les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction.

La partie de l'énergie du faisceau utilisé dépend justement de la longueur de la bande interdite (gap): seuls les photons d'énergie supérieure au gap du matériau pourront exciter suffisamment les électrons de la bande de valence pour les faire passer dans la bande de conduction et créer ainsi un photo-courant

Les photons de plus courte longueur d'onde n'engendrent pour leur part qu'un photo-courant relativement faible. Cela signifie qu'ils sont largement absorbés par le matériau. La raison tient au fait que, de par leur énergie assez élevée, ils sont susceptibles de pénétrer plus au cœur du matériau. Ils attaquent des niveaux plus profonds de la structure des bandes provoquant une conduction par excitation intrinsèque des électrons du sélénium dans la bande de valence.

Enfin puisqu'une part importante de l'énergie des radiations se situent dans la bande infrarouge, des études devraient être menées dans ce domaine afin de mieux préciser la région spectrale où les matériaux étudiés sont photosensibles.

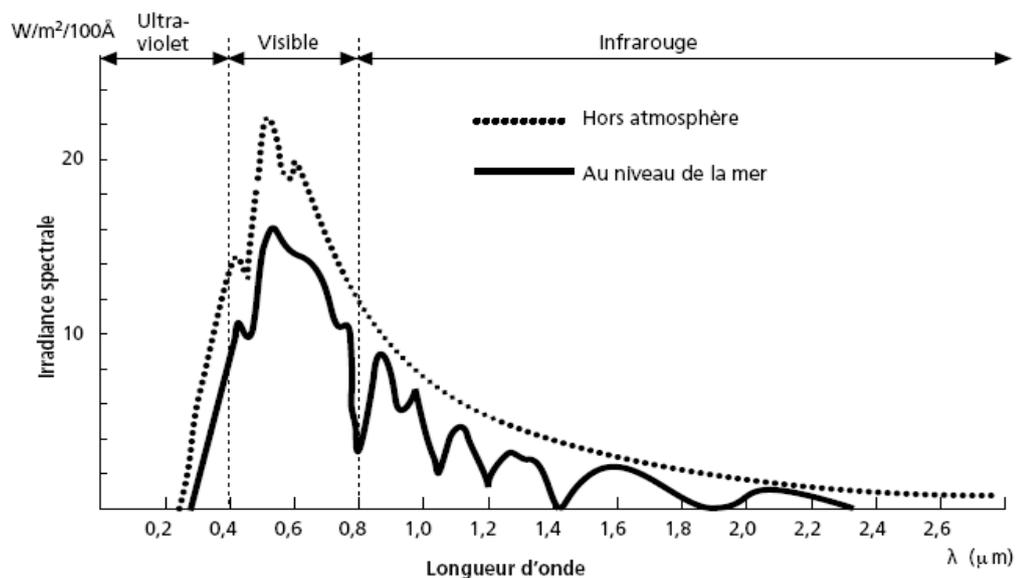


Figure 6.10 : Analyse spectrale du rayonnement solaire

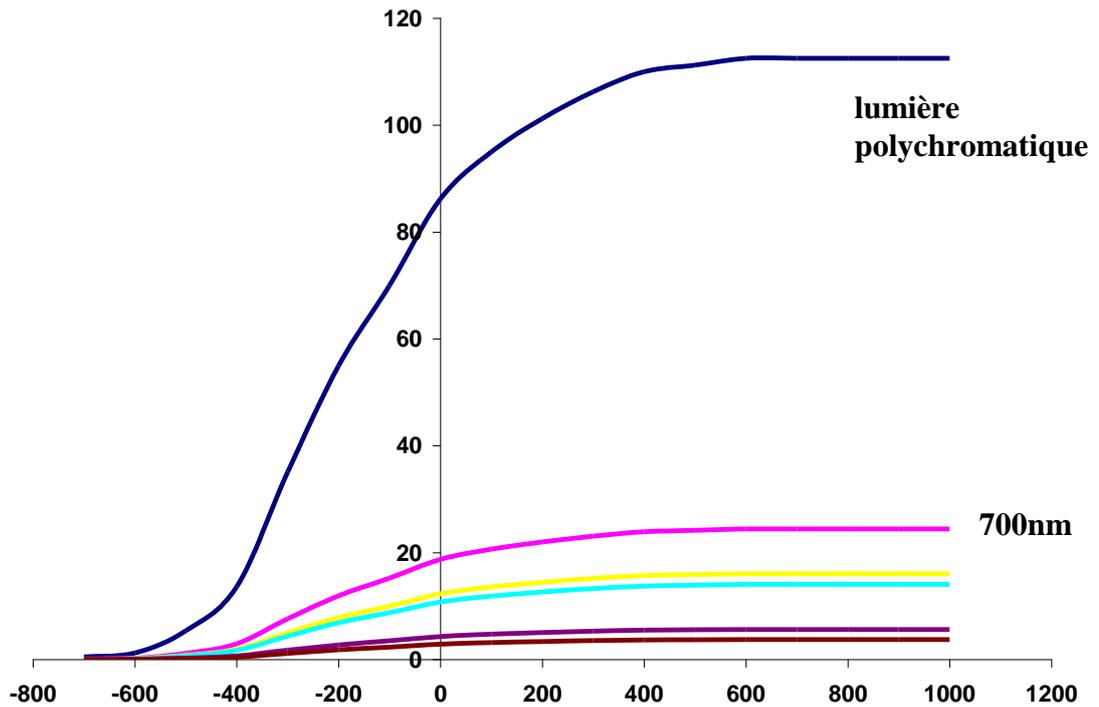


Figure 6.11a: Comparaison du photo-courant en lumière polychromatique et en lumière monochromatique d'un monocristal de $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb en milieu ($\text{I}_2 10^{-2} + \text{KI } 1\text{M}$)

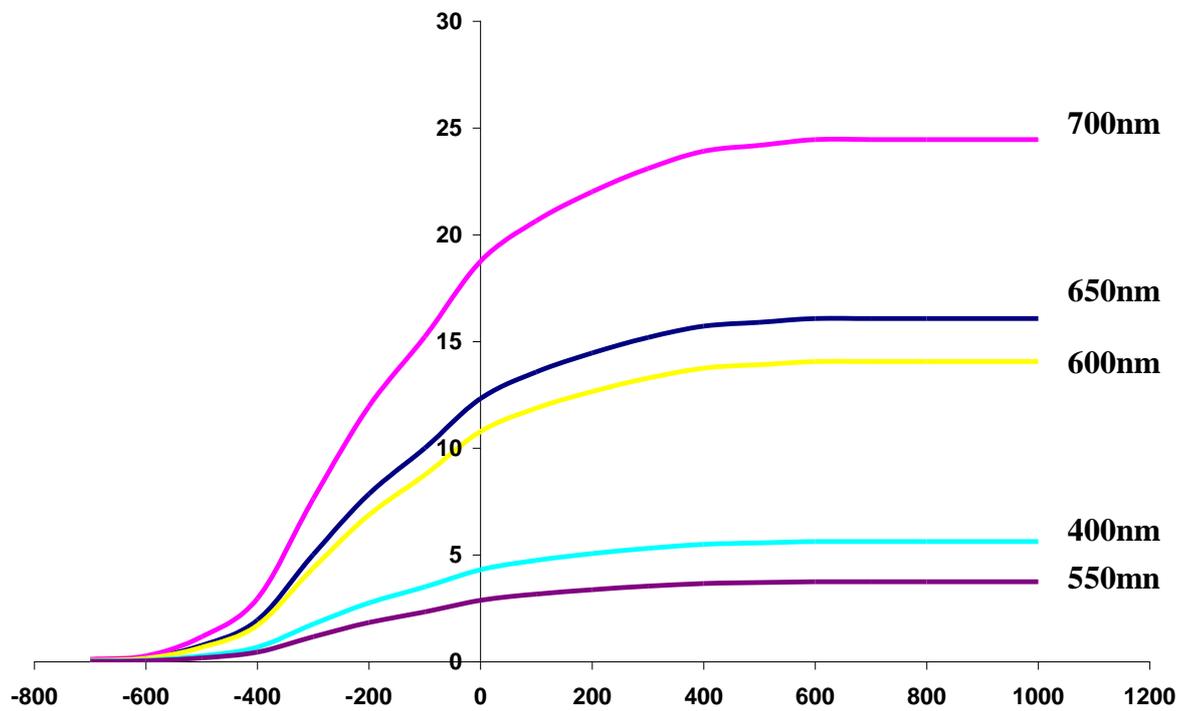


Figure 6.11b : Influence de la longueur d'onde sur le gain en photo-courant d'un monocristal du système $\text{MoSe}_2 + 0,01\%$ at. Nb en milieu ($\text{I}_2 10^{-2} + \text{KI } 1\text{M}$)

6.5- Conclusion

L'étude des jonctions semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité et sous illumination a également permis de confirmer le caractère semi-conducteur des matériaux élaborés. Tous les monocristaux étudiés sont de type n et les résultats en photo-courant sont intéressants. Les études montrent que le dopage de ces monocristaux au niobium améliore considérablement le gain en photocourant. TeCl_4 se révèle comme le meilleur agent transporteur des monocristaux de MoSe_2 et WSe_2 . Ces résultats montrent que nous pouvons mettre à profit les propriétés de la jonction semi-conducteur/électrolyte en vue d'utilisations ultérieures à finalité appliquée telles que : conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, photo-électrolyse de l'eau...etc.

Pour mener à bien ces différentes applications, des études complémentaires doivent être faites sur le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte en dissolution anodique sous illumination et à l'obscurité. Il en est de même pour la cinétique de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. En effet, une meilleure exploitation de l'interface semi-conducteur/électrolyte passe par une connaissance de tous ces paramètres.

L'utilisation de la jonction semi-conducteur/électrolyte, pour la conversion de l'énergie lumineuse en électricité constitue l'une des applications la plus importante de ce type de jonction. Cependant, les performances de tels systèmes sont fortement inhibées par les recombinaisons au sein du matériau et bien d'autres défauts. Des études doivent donc être menées, non seulement pour comprendre la nature exacte de ces recombinaisons qui sont liées aux défauts de surface, mais à mettre en œuvre des moyens chimiques de traitement de surface pour les réduire considérablement. Par exemple, la réalisation d'électrodes modifiées par dépôt de métal ou de film d'oxydes, devrait apporter une fonction protectrice au semi-conducteur contre sa photo-passivation ou sa photo-corrosion. Des études physiques de surface telles que l'AFM, la STM et la spectroscopie des électrons Auger pourront nous permettre de mieux comprendre les défauts de surface.

Pour compléter notre étude, des mesures de spectroscopie d'impédance et d'Effet Hall doivent être aussi effectuées pour la détermination du taux de porteurs et le potentiel de potentiel de bandes plates de chaque matériau.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI

- 1- O. ZAKI, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle présentée à l'Université de Ouagadougou, juin 1998.
- 2- H. TRIBUTSCH, Ber. Bunsenges, Phys. Chem, vol.82(1978) 169.
- 3- H. TRIBUTSCH, J. Electrochem. Soc., vol.125 N°7(1978) 1086.
- 4- B. GUEL, thèse de doctorat d'Etat présentée à l'Université de Ouagadougou, 15 Mars 2007
- 5- J.B. LEGMA, thèse présentée à l'Université de Provence, 13 Juillet 1989;
- 6- G. VACQUIER, thèse présentée à l'Université de Provence, 18 septembre 1987
- 7- G. KLINE. K. K. KAM; R. ZIEGLER ET B. A. PARKINSON: Solar Energy Materials, 6 (1982) 337.
- 8- V. DOUAY AND O. GOROCHOV: J. Chim. Phys., 4 (1986) 83.
- 9- J. K. THEODORE et R. TOLBERT, Mol. Cryst., 107 (1984), 247.
- 10- G. VACQUIER, A. CASALOT et A. ROLLAND, Mater. Sci. Eng., 85, (1987) L9.
- 11- M. CHAOUCH, Thèse présentée à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah Fès, 22 février 1992.
- 12- M. BOUGOUMA; B. GUEL; T. SEGATO; J. B LEGMA; M.P. DELPLANCKE. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 22(2) (2008) 225.
- 13- H. J. LEWERENZ, A. HELLER et F. J. DISALVO, Journal of the American Chemical Society, vol 102: 6(1980) 1877.
- 14- J. M. LEHN, Actual. Chem., 12(1980) 13.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objet de cette thèse vise à l'élaboration de matériaux aptes à améliorer la photo-conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Au cours de cette étude, les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

1-Synthèse des poudres polycristallines

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la synthèse des poudres polycristallines des diséléniures des métaux de transition de composition MSe_2 ($M = Mo, W$) dopées et non dopées (au Re ou au Nb) et $Mo_xW_{1-x}Se_2$ ($x = 0,25 ; 0,50, 0,75$).

Ainsi, dans cette partie essentielle du travail, un effort particulier a été consacré pour la recherche de meilleures conditions de synthèse des poudres polycristallines. La connaissance de ces différents paramètres que sont entre autre le mode de refroidissement des poudres, les températures de synthèse et de recuit, nous a permis d'adapter au mieux les conditions de synthèse des poudres polycristallines à nos conditions de travail. Ce qui a conduit à la synthèse reproductible de poudres polycristallines homogènes et présentant une bonne qualité cristalline. Les différentes techniques d'analyse (MEB, DRX, MET, Micro-gravimétrie, Microanalyse X) ont montré que ces poudres polycristallines sont parfaitement cristallisées. En outre, les études ont permis l'étude de la microstructure et de la structure des poudres élaborées. Les poudres de WSe_2 constituées par un empilement de feuillets de type **2H** se distinguent de leurs homologues de $MoSe_2$ caractérisées par un empilement mixte de feuillets de type **2H : 3R**.

Les résultats obtenus montrent aussi que les synthèses conduisent bien à une phase homogène dans tous les cas étudiés, à l'exception de WSe_2 dopé au rhénium 1% Re, phase qui conserve la symétrie originelle du matériau de départ et en outre présente une phase secondaire. Ainsi ces études montrent que les poudres de WSe_2 dopées à 1 % atomique rhénium ne peuvent être envisagées pour l'élaboration de monocristaux.

Le dopage des poudres conduit à une variation des paramètres de maille (a et c), et nous avons tenté d'apporter une explication à ce phénomène, et cela en accord avec la bibliographie.

2- Elaboration des monocristaux par transport Chimique en Phase vapeur (TPV)

La deuxième étape du travail a consisté en l'utilisation des poudres polycristallines par TPV avec SeCl_4 , TeCl_4 et Se comme agents de transports, pour l'élaboration des monocristaux. Ainsi, au cours ce travail, les conditions d'élaboration des monocristaux ont été bien définies (gradient de température, agent de transport et masse d'agent de transport à peser). Ce qui a permis l'élaboration de monocristaux assez massifs pouvant être montés en électrodes dans des cellules photo-électrochimiques, pour l'étude de la photo-conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les bons résultats ont été obtenus avec SeCl_4 et TeCl_4 . Les surfaces des monocristaux varient respectivement entre 35-100 mm^2 et 15-70 mm^2 pour MoSe_2 et WSe_2 transportés par TeCl_4 . Pour SeCl_4 , les surfaces sont respectivement comprises entre 10-35 mm^2 et 10 - 48 mm^2 pour les mêmes échantillons. Les transports effectués avec Se n'ont pas donné de bons résultats. En effet, les monocristaux obtenus avec cet agent de transport sont très petits et ne peuvent être véritablement exploités pour des mesures.

Les caractérisations au microscope électronique à balayage ont montré que les surfaces non clivées sont rugueuses et présentent de nombreux défauts. La nécessité d'un clivage systématique des monocristaux avant toute étude électrochimique s'impose absolument.

3- Etude des propriétés semi-conductrices et photoconductrices des monocristaux

La dernière étape de nos travaux a consisté en l'étude des propriétés semi-conductrices et photoconductrices des monocristaux.

3. 1- Mesure de conductivité électrique

L'influence de la température sur la conductivité électrique a permis de confirmer le comportement semi-conducteur des monocristaux de la série MoSe_2 obtenu au cours des diverses synthèses. Ces mesures ont clairement montré que le dopage améliore considérablement la conductivité électrique de ces matériaux. Les mesures ont aussi montré que TeCl_4 se révèle comme le meilleur agent de transport pour l'élaboration des monocristaux de MoSe_2 . Par contre, les mesures n'ont pas permis de confirmer le caractère semi-conducteur

de tous les échantillons de compositions WSe_2 , $WSe_2 + 0,01\%$ at. Nb et $Mo_xW_{1-x}Se_2$ ($x = 0,25 ; 0,75$).

3.2- Etude des propriétés photoconductrices des monocristaux : Mesure de photo-courant

L'étude des jonctions semi-conducteur/électrolyte a permis de confirmer le caractère semi-conducteur de tous les matériaux élaborés. Dans tous les cas étudiés, le photo-courant mesuré est de type anodique, ce qui indique que les cristaux élaborés sont de type n. Les mesures ont aussi montré que $TeCl_4$ se révèle incontestablement comme le meilleur agent transporteur de $MoSe_2$ et WSe_2 .

Les études montrent également que le dopage de ces monocristaux au niobium améliore considérablement le gain en photo-courant. Ces résultats montrent que nous pouvons mettre à profit les propriétés de la jonction semi-conducteur/électrolyte en vue d'utilisations ultérieures à finalité appliquée telles que : conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, photo-électrolyse de l'eau...etc.

Pour mener à bien ces différentes applications, des études complémentaires doivent être faites sur le comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte en dissolution anodique sous illumination et à l'obscurité. Il en est de même pour la cinétique de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Des études physiques de surface telles que l'AFM, la STM et la spectroscopie des électrons Auger pourront nous permettre de mieux comprendre les défauts de surface qui inhibent fortement les performances des matériaux. Pour compléter notre étude, des mesures de spectroscopie d'impédance et d'Effet Hall doivent être aussi effectuées pour la détermination du taux de porteurs et le potentiel de potentiel de bandes plates de chaque matériau.

PERSPECTIVES

La prochaine phase de nos travaux devrait correspondre à un objectif bien défini de fonctionnement de ces photo-électrodes semi-conductrices dans le but de les intégrer dans un système de piles ou de cellules photo électrochimiques complètes.

L'effort sera aussi poursuivi sur des matériaux stables, tels que les chalcogénures de Fe, Ru, Rh, sans couples redox stabilisateurs, dont les applications peuvent être étendues à des réactions importantes, telles que la photo électrolyse de l'eau ou l'oxydation du méthanol.

La difficulté d'obtenir des monocristaux de grande surface, à l'instar du silicium, a conduit de nombreuses équipes de recherche à se lancer dans l'électrocristallisation de films de MoSe_2 et WSe_2 sur support conducteur. Il est clair que les études fondamentales qui auraient déjà été menées sur les monocristaux des matériaux MSe_2 serviront de point de base pour améliorer les performances de ce nouveau type de jonctions substrat conducteur/film mince MSe_2 /électrolyte. Nous pensons que notre équipe devrait également s'orienter vers cette voie de recherche, peu onéreuse comparée à celle conduisant aux monocristaux.



ANNEXE A : Figures et Tableaux

Annexe A.1 : Figures

Figure 1.1: Formation de bandes d'énergies dans les solides par réunion des atomes isolés en réseau	p8
Figure 1.2 : Différenciation métal (a) - isolant (b)– semi-conducteur (c). B.V = bande de valence B.C = bande de conduction	p10
Figure 1.3: Mécanisme de la conductivité dans les semi-conducteurs	p13
Figure 1.4: Schéma des feuillets X- M- X	p15
Figure 1.5: Structure lamellaire CdI ₂ des composés MX ₂	p15
Figure 1.6a: coordination octaédrique	p16
Figure 1.6b: coordination trigonale prismatique	p16
Figure 1.7 : Nomenclature des polytypes des dichalcogénures lamellaires MX ₂	p16
Figure 1.8 : Schéma de bande d'énergie pour les composés MX ₂ bidimensionnels a) Cas de la coordination octaédrique b) Cas de la coordination trigonale prismatique.	p20
Figure 1.9 : Schéma simplifié de bande d'énergie	p21
Figure 2.1 : Photo de la pompe à vide secondaire mettant en évidence des tubes sous vide	p24
Figure 2.2 : Photos du four de synthèse	p25
Figure 2.3 : Photo du four de croissance	p26
Figure 2.4 : Vu de l'enceinte de transport à l'intérieur du four de croissance	p29
Figure 2.5: Principe du microscope électronique en transmission	p33
Figure 2.6 Schéma de mesure de conductivité électrique	p36
Figure 2.7 : Montage en potentiostat	p37
Figure 2.8 : Dispositif optique	p38
Figure 2.9: Montage de l'échantillon MX ₂ en électrode de travail	p39
Figure 3.1: Photos au MEB de poudres polycristallines de MoSe ₂ amorphes obtenues par recuit à des températures inférieures à 1000°C a : T = 800°C ; b : T = 850°C	p44
Figure 3.2: Photo au MEB de MoSe ₂ polycristallin	p48
Figure 3.3: Photo MEB au de MoSe ₂ + 1% at. Nb polycristallin	p48
Figure 3.4: Photo au MEB de MoSe ₂ + 5%at.Nb	p49
Figure 3.5: Photo au MEB de MoSe ₂ + 1%at. Re	p50
Figure 3.6: Photo au MEB de MoSe ₂ + 2, 5% at. Re	p50

Figure 3.7 : Diffractogramme de MoSe ₂ dopé : (a) 0% at. Nb (b) 1% at. Nb (c) 5% at. Nb	p55
Figure 3.8 : Diffractogramme de MoSe ₂ dopé : (a) 0% at. Re (b) 1% at. Re (c) 2,5% at. R	p55
Figure 3.9 : Photo au MET de poudres de MoSe ₂ + 1% at. Nb	
a et b : Mise en évidence de la structure lamellaire des grosses particules	
c: Mise en évidence de la structure hexagonale des grosses particules	
d : Petites particules agglutinées	p58
Figure 3.10 : Diagrammes de diffraction au MET de MoSe ₂ + 1% at. Nb	p61
Figure 3.11 : Photo au MEB de WSe ₂ polycristallin	p64
Figure 3.12: Photo au MEB de WSe ₂ + 1% at. Nb polycristallin	p64
Figure 3.13: Photo au MEB de WSe ₂ + 5% at. Nb polycristallin	p65
Figure 3.14: Photo MEB de WSe ₂ + 1% at. Re polycristallin	p65
Figure 3.15 : Diffractogrammes de WSe ₂ dopé: (a) 0% at. Nb (b) 1% at. Nb	
(c) 5% at. N	p67
Figure 3.16 : Diffractogramme de WSe ₂ +1%at.Re polycristallin	p 68
Figure 3.17 : Photo au MEB de Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂ polycristallin	p71
Figure 3.18: Photo au MEB de Mo _{0,5} W _{0,5} Se ₂ polycristallin	p71
Figure 3.19 : Photo au MEB de Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂	p71
Figure 3.20 : Cartographie mettant en évidence la présence de Mo, W et Se	p72
Figure 3.21: Diffractogramme de Mo _{0,25} W _{0,75} Se ₂ polycristallin	p74
Figure 3.22: Diffractogramme de Mo _{0,5} W _{0,5} Se ₂ polycristallin	p75
Figure 3.23: Diffractogramme de Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂ polycristallin	p76
Figure 3.24 : Echantillonnage au MEB	p79
Figure 4.1: Profil thermique du four de croissance correspondant à B ₁ = 1000°C; B ₂ = 1100°C; B ₃ = 1150°C	p91
Figure 4. 2 : Profil thermique du four de croissance correspondant à B ₁ = 600°C; B ₂ = 1000°C; B ₃ = 1150°C	p91
Figure 4.3 : Tubes de croissance cristalline mettant en évidence des monocristaux	p92
Figure 4.4 : Photos de monocristaux obtenus par TPV avec SeCl ₄	p96
Figure 4.5.1: Photos au MEB de monocristaux de MoSe ₂ transporté par SeCl ₄	p97
Figure 4.5.2 : Photos au MEB de monocristaux de WSe ₂ transporté par SeCl ₄	p97
Figure 4.6.1: Photo au MEB de monocristaux de MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p99
Figure 4.6.2: Photo au MEB de monocristaux de WSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p99
Figure 4.7.1: cartographie de WSe ₂ transporté par TeCl ₄	p101
Figure 4.7.2: cartographie de MoSe ₂ transporté par SeCl ₄	p102

Figure 4.8.1: Spectre de microanalyse X de MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p104
Figure 4.8.2 : Spectre de microanalyse X de WSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p104
Figure 4.9 :Cartographie de WSe ₂ clivé :Surface propre ne contenant que W et Se	p105
Figure 4.10: Spectres EDX de quelques monocristaux clivés	p106
Figure 4.11: Photos au MEB de surfaces clivées et non clivées de Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂	p108
Figure 4.12:Cartographie de Mo _{0,75} W _{0,25} Se ₂ mettant en évidence W, Mo, Se et Cl	p109
Figure 5.1: Courbes de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ de MoSe ₂ + 0,01% at. Nb et MoSe ₂ non dopé.	P113
Figure 5.2 : Courbe de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K^{-1})\right)$ de MoSe ₂ (TPV SeCl ₄)	p115
Figure 5.3: Courbe de conductivité électrique $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K^{-1})\right)$ de MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p119
Figure 5.4: Courbes de conductivité $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T} (^{\circ}K)\right)$ d'un monocristal de MoSe ₂ (TPV SeCl ₄) et d'un monocristal de MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)	p119
Figure 6.1a : Etude du gain en photo courant à l'interface WSe ₂ (TPV TeCl ₄)/I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹)	p128
Figure 6.1b : Etude du gain en photo courant à l'interface WSe ₂ (TPV SeCl ₄)/I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P128
Figure 6.2a : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface WSe ₂ (TPV TeCl ₄) /I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P129
Figure 6.2b : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface WSe ₂ (TPV SeCl ₄) /I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P129
Figure 6.3 : Etude du gain en photo courant à l'interface MoSe ₂ (TPV TeCl ₄)/I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P130
Figure 6.4 : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface MoSe ₂ (TPV TeCl ₄) /I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P130
Figure 6.5 : Etude du gain en photo courant à l'interface MoSe ₂ + 0,01%at. Nb (TPV SeCl ₄)/I ₃ ⁻ (10 ⁻² mole.L ⁻¹) +I(1mole.L ⁻¹).	P133
Figure 6.6: Etude du gain en photo courant à l'interface WSe ₂ + 0,01%at. Nb	

(TPV SeCl₄)/I₃⁻ (10⁻² mole.L⁻¹) +I⁻(1mole.L⁻¹). P133

Figure 6.7: Etude du gain en photo courant à l'interface de Mo_{0,75}W_{0,25}Se₂

(TPV SeCl₄)/I₃⁻ (10⁻² mole.L⁻¹) +I⁻(1mole.L⁻¹). P135

Figure 6.8 : Variations des intensités à l'éclairement et à l'obscurité à l'interface

Mo_{0,25}W_{0,75}Se₂ (TPV SeCl₄) /I₃⁻ (10⁻² mole.L⁻¹) +I⁻(1mole.L⁻¹) p135

Figure 6.10 : Analyse spectrale du rayonnement solaire p137

Figure 6.11a: Comparaison du photo-courant en lumière polychromatique et en lumière monochromatique d'un monocristal de MoSe₂ + 0,01% at. Nb p138

Figure 6.11b : Influence de la longueur d'onde sur le gain en photo-courant d'un monocristal du système MoSe₂ + 0,01% at. Nb en milieu (I₂ 10⁻²+ KI 1M) p138

Annexe A.2 : Tableaux

Tableau 3.1 : Etude comparée des paramètres de maille de MoSe ₂ purs et dopés au niobium	p56
Tableau 3.2 : Etude comparée des paramètres de maille de MoSe ₂ purs et dopés au rhénium	p56
Tableau 3.3 : Distances calculées d _{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet de MoSe ₂ purs et non dopés	p56
Tableau 3.4 : Répartition de la taille des cristallites des poudres de la série MoSe ₂	p57
Tableau 3.5 : Indexation des diagrammes de diffraction obtenus au MET	p62
Tableau 3.6 : Résultats de la microanalyse X (au MET) sur les grosses et petites particules de MoSe ₂ dopées au niobium 1% atomique	p62
Tableau 3.7 : Etude comparée des paramètres de maille de WSe ₂ dopé et non dopé	p69
Tableau 3.8 : Distances d _{hkl} (Å) de l'espace inter-feuillet de WSe ₂ dopé et non dopé	p69
Tableau 3.9 : Répartition de la taille des cristallites de WSe ₂ dopé et non dopé	p69
Tableau 3.10 : Etude comparée des paramètres de maille des composés mixtes	p77
Tableau 3.11 : Distances inter-réticulaires des composés mixtes	p77
Tableau 3.12 : Tailles des cristallites des composés mixtes	p77
Tableau 3.13 : Résultats de l'analyse gravimétrique	p78
Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des résultats de la croissance cristalline	p96
Tableaux 4.2 : Résultats de la microanalyse EDX réalisée sur quelques monocristaux non clivés	p103
Tableau 4.3: Analyse par fluorescence X de monocristaux non clivés obtenus par transport en phase vapeur avec TeCl ₄ .	P103
Tableau 4.4: Microanalyse X de monocristaux clivés de MoSe ₂ et WSe ₂ .	P105
Tableau 5.1: Différents paramètres de conductivité électrique de MoSe ₂ non dopé et MoSe ₂ + 0,01% at. Nb transportés par SeCl ₄	p114
Tableau 5.2 : Différents paramètres de conductivité électrique de MoSe ₂ non dopé transporté par TeCl ₄	p118
Tableau 5.3 : Résistance de quelques monocristaux de WSe ₂ dopés (ou non) et Mo _x W _{1-x} Se ₂ (x= 0,25 ; 0,75) à la température ambiante et à la température d'azote liquide.	P120

ANNEXE B : Diffraction des Rayons X et Microscopie électronique en transmission

Annexe B.1 : Diffraction des rayons X

Calcul des paramètres de maille et du facteur de raffinement à l'aide des logiciels Topas V2.0 et Diffrac Plus.

La structure des poudres polycristallines MSe_2 ($M = Mo, W$), $Mi_xM'_xSe_2$ ($M' = Nb, Re$) et $Mo_{1-x}W_xSe_2$ obtenues par synthèse est contrôlée par diffraction de rayons X réalisée sur un diffractomètre XRD à compteur D 5000 Siemens de la société Brûker, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Ce diffractomètre moderne du Service de Chimie Industrielle (Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées) est associé à un ordinateur utilisant les logiciels suivants : **Diffrac Plus** et **Topas version 2.0** pour le calcul des paramètres de maille. Ces logiciels adaptés aux calculs cristallographiques ont été utilisés pour déterminer les indices de Miller, les intensités des raies des spectres de diffraction, les paramètres de maille et les distances réticulaires d_{hkl} des différents échantillons.

Les diffractogrammes ont été enregistrés par pas de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$, chaque pas durant 15 secondes, ce qui correspond à une vitesse de $0,08^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, et l'indexation a été effectuée entre 10 et 70° .

Le principe de la méthode utilisée consiste à irradier une substance cristallisée par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ . Les différentes familles de plans réticulaires d'indices de Miller (hkl) diffractent alors le faisceau incident pour des angles de diffraction qui suivent la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (1)$$

où d_{hkl} caractérise la distance réticulaire qui représente l'intervalle entre deux plans parallèles consécutifs. L'intensité I_{hkl} de tout rayon diffracté, proportionnelle à la densité électronique, s'avère caractéristique de la famille de plans réticulaires correspondante.

La diffusion des rayons X étant due aux oscillations que l'onde électromagnétique incidente provoque sur les électrons des atomes, il est donc clair que l'aptitude d'un élément à provoquer la diffusion d'une radiation dépend du nombre d'électrons ; elle s'exprime par son facteur de diffusion, f , qui est ainsi lié à la distribution de densité électronique dans l'atome.

Lorsqu'une maille élémentaire contient plusieurs atomes de facteurs de diffusion, f_j et de coordonnées (x_j, y_j, z_j) , l'amplitude globale de l'onde diffractée par les plans $\{hkl\}$ est donnée par le facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \text{ ou } \varphi_{hkl}(j) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2)$$

La somme porte sur tous les atomes de la maille élémentaire. Dans l'étape finale de la détermination d'une structure cristalline, on doit ajuster systématiquement les paramètres structuraux (positions des atomes, par exemple) pour obtenir la meilleure correspondance possible entre les intensités I_{hkl} observées, qui sont proportionnelles au carré du facteur de structure, et celles calculées à partir d'un modèle de structure. Cette méthode d'affinement de structure conduit alors à définir un facteur résiduel ou facteur R_{wp} qui traduit un agrément entre les valeurs expérimentales observées I_{hkl}^{obs} et les valeurs calculées I_{hkl}^{calc} :

$$R_{wp} = \frac{(\sum ||F^{obs} - F^{calc}||)}{\sum ||F^{obs}||} \quad (3)$$

En général, une valeur de R_{wp} inférieure à 20 % est jugée acceptable pour raffinement de structure.

La méthode des poudres qui consiste à travailler à λ fixe et à θ variable fournit une liste de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) . Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_{hkl} est spécifique du réseau, celle des I_{hkl} est caractéristique de la structure. Les logiciels se servent de ces valeurs $(d_{hkl}$ et $I_{hkl})$ pour le calcul des paramètres de maille.

Le diagramme de poudre constituant ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'employer pour son identification en comparant les positions des raies de diffraction obtenues et leurs intensités à celles fournies par une banque de données. La banque de données de diffraction des poudres, gérée par le Centre International des Données de Diffraction (ICSD), pour International Crystal Structure Database précédemment connu sous le nom de ASTM file ou JCPDS file, renferme des informations sur quelques 50000 phases cristallines.

Annexe B.2 : Microscopie électronique en transmission

Méthode de calcul des distances inter-réticulaires d_{hkl}

On considère que la partie de l'échantillon qui contribue à la diffraction contient un très grand nombre de cristallites à désorientation statistique. Pour une famille de plans donnée

et ces homologues $\{hkl\}$, le lieu des rayons diffractés est une famille de cônes de révolution coaxiaux avec la direction incidente, dont les demi-angles au sommet 2θ sont donnés par la relation de BRAGG dans l'approximation des petits angles. En raison des faibles angles de diffraction, on utilise un film plan perpendiculaire au faisceau ; l'intersection des cônes avec le film donne donc des anneaux circulaires concentriques dans le plan. Dans le cas des diagrammes se présentant sous forme de tâches, le principe est le même, mais cette fois-ci on considère que le nombre de cristallites à désorientation statiques qui contribuent à la diffraction est moindre. Supposons que l'échantillon soit formé d'une seule espèce cristalline. Considérons la sphère d'Ewald de rayon L (inscrite sur chaque diagramme) et le réseau réciproque correspondant, dont la constante $L\lambda$ est la constante de diffraction. Dans l'approximation des petits angles, le rayon R_m mesuré d'un anneau qui correspond à une réflexion hkl est relié comme suit à l'équidistance des plans (hkl) :

$$R_m = \frac{L\lambda}{d_{(hkl)}} \text{ soit } d_{(hkl)} = \frac{L\lambda}{R_m} \quad (4)$$

L'énergie liée à la tension (U) d'accélération des électrons est donnée par la relation :

$$E = eU \text{ (e valeur absolue de la charge de l'électron)} \quad (5)$$

Cette énergie est égale à l'énergie de la lumière incidente :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

h = constante de Planck

c = célérité de la lumière

λ = longueur d'onde

En égalisant les deux formes d'énergie (5) et (6) et en remplaçant λ par son expression (4), on obtient

$$d_{(hkl)} = \frac{L\lambda^2}{L\lambda R_m} \quad (7)$$

Par la mesure de son rayon R_m et connaissant la constante de diffraction, on affecte ainsi à chaque anneau un nombre $d_{(hkl)}$; pour l'ensemble du diagramme, on obtient ainsi une liste de nombres $d_{(hkl)}$ qui constituent un répertoire des distances réticulaires $d_{(hk)}$. Le nombre d'anneaux observables est déterminé par le champ du film photographique plan. La

comparaison des $d_{(hkl)}$ obtenues avec ceux contenues dans les tables ICSD permet l'indexation des matériaux.

ANNEXE C : Liste des travaux de la thèse de Doctorat unique

Séminaires

1- Participation aux 10^{ème} Journées scientifiques annuelles de la société Ouest Africaine de Chimie en août 2006 à Dakar

Communication : Cristallogenèse de dichalcogénures lamellaires de métaux de transition MSe_2 dopés et non dopés pour application a la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique ($M = Mo, W$; dopant $M' = Re, Nb$)

2- Participation aux 11^{ème} Journées scientifiques annuelles de la société Ouest Africaine de Chimie en août 2007 à Cotonou

Communication : Détermination de la stœchiométrie de poudres polycristallines de diséléniures de métaux de transition MSe_2 ($M = Mo ; W$)

3-Participation aux 12^{ème} Journées scientifiques annuelles de la société Ouest Africaine de Chimie en août 2009 à Yamoussoukro (Côte d'Ivoire).

Communication : Contribution à l'amélioration de la photo-conversion de diséléniures lamellaires de métaux de transition MSe_2 ($M = Mo; W$)

Article publié

1- Structure of niobium-doped $MoSe_2$ and WSe_2 solid solutions. (Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008, 22(2), 225-236).

Articles en préparation

2- Growth and characterization of large, high quality $MoSe_2$ single crystals, Soumis à J. Cryst. Growth, Processus de révision en cours.

3- Electrochemical characterization of $MoSe_2$ single crystals grown by $TeCl_4$ (en preparation).