

UNIVERSITE DE PROVENCE  
(Aix-Marseille I)

-----

T H E S E

présentée à l'Université de Provence

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR  
DE  
L'UNIVERSITE DE PROVENCE**

par

**Jean Boukari LEGMA**

*Maître-Assistant à l'Université de Ouagadougou*

Sujet :

**"Cristallogénèse et photoconversion  
de diséléniures de métaux de transition"**

soutenue le 13 juillet 1989 devant la Commission d'Examen :

MM. G. ALLAIS	Professeur à l'Université de Caen
J.P. AYCARD	Professeur à l'Université de Provence
A. CASALOT	Professeur à l'Université de Provence
J.P. CROUSIER	Professeur à l'Université de Provence
B. KAM	Professeur à l'Université de Ouagadougou
H. TRAORE	Professeur à l'Université de Ouagadougou
G. VACQUIER	Maître de Conférences à l'Université de Provence

**A mes deux filles, Francine et Félicienne,  
pour une meilleure signification de ma longue absence.**

**A la mémoire de la vieille Poko,  
disparue quand je n'étais pas là.**

**A la mémoire du Professeur Jean BARDOLLE,  
décédé le 23 juin 1989.**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux que dirige, à l'Université de Provence (U.F.R. Sciences de la Matière), le Professeur A. CASALOT et, en partie au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux que dirige, à l'Université de Caen (Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement), le Professeur G. ALLAIS.*

*Je remercie Monsieur A. CASALOT de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir mis tous les moyens matériels nécessaires à ma disposition pour faciliter l'accomplissement de cette oeuvre. Outre la direction de ce travail, je lui suis profondément reconnaissant de l'accueil très amical, des rapports détendus qui régnaient entre nous et surtout de la confiance qu'il m'a témoignée, ce qui m'a permis de développer un esprit d'initiative, qualité indispensable à tout chercheur.*

*Monsieur G. ALLAIS m'a permis de réaliser chez lui les mesures d'impédance. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour la très grande et amicale disponibilité dont il a fait montre durant mon séjour, tant au niveau de l'expérimentation qu'à celui de l'exploitation des résultats, et pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur A. TRAORE, Professeur à l'Université de Ouagadougou, rapporteur et membre du Jury de cette thèse, pour sa très grande participation au niveau bibliographique et administratif, pour les contacts fructueux qu'il m'a permis de découvrir et qui m'ont beaucoup aidé dans ce travail.*

*Je remercie Monsieur J.-P. CROUSIER, Professeur à l'Université de Provence, pour l'amitié qu'il me fait en prenant part à ce Jury.*

*Je remercie Monsieur J.-P. AYCARD, Professeur à l'Université de Provence, coordonnateur de la convention entre l'Institut de Chimie de Ouagadougou et l'Université de Provence, qui est à l'origine de ma venue à Marseille et qui mène un combat incessant pour le rayonnement de notre Université par la formation de cadres de haut niveau, de faire partie de ce Jury.*

*Je remercie le Professeur B.L. KAM, Directeur de l'Institut de Chimie de Ouagadougou, d'avoir entrepris un si long voyage pour être présent au Jury afin d'y représenter l'Université de Ouagadougou.*

*Mes remerciements vont également aux camarades du Laboratoire de Chimie des Matériaux, O. MONNEREAU, M. NGANDU MUAMBA, F. REMY, R. STREIFF et G. VACQUIER et aussi à toute l'Equipe d'Electrochimie de CROUSIER pour leur esprit de collaboration et surtout l'expérience dont ils m'ont tant fait bénéficier. Que G. VACQUIER, qui m'a beaucoup épaulé en ce qui concerne la technique de transport en phase vapeur et la compréhension de ces mécanismes, sache que ma reconnaissance lui est acquise.*

*Nombreux sont les universitaires auxquels je ne peux oublier d'exprimer ma gratitude pour l'ai-de qu'ils m'ont apportée sur toutes les questions relevant de leur spécialité. Citons en particulier au niveau de l'Université de Provence le Professeur D. BENLIAN, du Laboratoire de Chimie de Coordination, le Docteur O. CERCLIER, du Service Commun d'Analyse et le Professeur J.P. SORBIER, du Laboratoire d'Electronique ainsi que le Professeur J. BARDOLLE, de l'Université d'Orléans, qui vient malheureusement de nous quitter, et bien d'autres.*

*Nous remercions également le Professeur R. GIRARD de l'université de Caen et Mme METZNER, Technicienne pour nous avoir réalisé les mesures très délicates d'Effet Hall.*

*Messieurs J. GAUDINEAU, Technicien au service commun d'Analyse, et J..L. JULIEN, Technicien au Laboratoire de Chimie des Matériaux, m'ont grandement aidé à la réalisation matérielle de ce travail. Je les remercie très sincèrement.*

*Que tous ceux qui m'ont aidé de quelque manière que ce soit, ou parfois soutenu moralement, et qui n'ont pas été nommés ici, soient assurés de ma plus profonde reconnaissance.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
I - LES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS.....	3
<b><u>I.1 - THEORIE DES BANDES D'ENERGIE</u></b> .....	3
<b><u>I.2 - MECANISME GENERAL DE LA CONDUCTION DANS LES SOLIDES</u></b> .....	6
<u>I.2.1 - MOUVEMENT DANS UN CHAMP ELECTRIQUE</u> .....	6
<u>I.2.2 - DENSITE DE COURANT J</u> .....	7
<u>I.2.3 - MOBILITE DES PORTEURS</u> .....	7
<u>I.2.4 - CONDUCTIVITE D'UN SOLIDE</u> .....	8
<u>I.2.5 - CONDUCTIVITE D'UN SEMI-CONDUCTEUR</u> .....	8
<u>I.2.5.1 - Conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque</u>	8
<u>I.2.5.2 - Conductivité d'un semi-conducteur extrinsèque</u>	10
I.2.5.2.1 - Semi-conducteur de type n.....	10
I.2.5.2.2 - Semi-conducteur de type p.....	11
<u>I.2.5.3 - Répartition en fonction de l'énergie et niveau de Fermi</u> .....	13
<u>I.2.5.4 - Durée de vie des porteurs</u> .....	17
<u>I.2.5.5 - Courant et longueur de diffusion</u> .....	17
<b><u>I.3 - INFLUENCE DE DIVERS AGENTS PHYSIQUES</u></b> .....	18
<u>I.3.1 - EFFET DE LA TEMPERATURE</u> .....	18
<u>I.3.1.1 - Semi-conducteur intrinsèque</u> .....	18
<u>I.3.1.2 - Semi-conducteur extrinsèque</u> .....	20
<u>I.3.2 - EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE</u> .....	23

<b><u>I.4 - MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ET LEURS STRUCTURES</u></b> .....	24
<b><u>I.4.1 - ELEMENTS SEMI-CONDUCTEURS</u></b> .....	24
<b><u>I.4.2 - COMPOSES SEMI-CONDUCTEURS</u></b> .....	25
<b><u>I.4.2.1 - Composés des groupes III A - V A</u></b> .....	25
<b><u>I.4.2.2 - Composés des groupes N B - N' A et N A - N' A</u></b> ..	27
<b><u>I.4.2.3 - Chalcogénures des métaux de transition</u></b> .....	27
I.4.2.3.1 - Structures cristallines.....	27
I.4.2.3.2 - Structures de bandes.....	29
I.4.2.3.3 - Propriétés optiques.....	37
I.4.2.3.4 - Complexes d'intercalation.....	37
<b>II - CARACTERES GENERAUX DE LA PHOTO-CONVERSION</b> .....	39
<b><u>II.1 - INTRODUCTION</u></b> .....	39
<b><u>II.2 - JONCTIONS ELECTRODE/SOLUTION</u></b> .....	40
<b><u>II-2.1 - JONCTION METAL/ELECTROLYTE</u></b> .....	40
<b><u>II-2.2 - JONCTION CRISTAL/ELECTROLYTE</u></b> .....	42
<b><u>II-2.3- Couche de Helmholtz</u></b> .....	42
<b><u>II-2.4 - Couche de Gouy-Chapman</u></b> .....	45
<b><u>II-2.5 - Couche de charge d'espace</u></b> .....	46
II-2.5.1 - Couche d'appauvrissement.....	46
II-2.5.2 - Régime d'accumulation.....	49
II-2.5.3. - Régime d'inversion.....	49
<b><u>II.-2.5.4- Propriétés de la Jonction</u></b> .....	49
II-2.5.4.1- En régime d'appauvrissement.....	49
II-2.5.4.2- Etats de surface.....	51
<b><u>II.2.6 - PHOTO-ELECTROCHIMIE</u></b> .....	52
<b><u>II.2.6.1 - Principe</u></b> .....	52

<u>II.2.6.2 - Influence du solvant</u> .....	59
<u>II.2.6.3 - Applications de la jonction</u> .....	60
<b>III - TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	63
<b><u>III.1 - CRISTALLOGENESE PAR TRANSPORT EN PHASE PEUR</u></b> .....	63
<u>III.1.1 - INTRODUCTION</u> .....	63
<u>III.1.2 - THEORIE DU TRANSPORT EN PHASE VAPEUR</u> .....	65
<u>III.1.2.1 - Influence de la température</u> .....	65
<u>III.1.2.2 - Influence de la pression</u> .....	66
<u>III.1.2.3 - Conditions thermodynamique du transport</u> .....	68
<b><u>III.2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b> .....	72
<u>III.2.1 - SYNTHESE DE POUDRES POLYCRISTALLINES</u> .....	72
<u>III.2.2 - TRANSPORT DES COMPOSES</u> .....	73
<u>II.2.2.1 - Réalisation du four de croissance cristalline</u> .....	73
<u>III.2.2.2 - Alimentation et régulation du four</u> .....	75
<u>II.2.2.3 - Enceintes réactionnelles</u> .....	75
<u>III.2.2.4 - Agents de transport utilisés</u> .....	75
<u>III.2.2.5 - Processus expérimental</u> .....	75
<u>III.2.3 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE</u> .....	76
<u>III.2.4 - MESURES PHOTO-GALVANIQUES</u> .....	79
<u>III.2.4.1 - Montage en potentiostat</u> .....	79
<u>III.2.4.2 - Dispositif optique</u> .....	83
<u>III.2.4.3 - Réalisation des électrodes de travail</u> .....	85
<u>III.2.4.4 - Etalonnage de l'appareillage</u> .....	85
<u>III.2.5 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE</u> .....	89

<u>III.2.5.1 - Principe</u> .....	89
III.2.5.1 - Méthode expérimentale.....	92
<u>III.2.6 - MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE</u> .....	94
IV - RESULTATS DE CROISSANCE CRISTALLINE.....	96
<u>IV.1 - TRANSPORT PAR LE SELENIUM</u> .....	96
<u>IV.2 - TRANSPORT PAR LE BROME</u> .....	97
<u>IV.3 - TRANSPORT PAR L'IODE</u> .....	97
<u>IV.3.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	101
<u>IV.3.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	103
<u>IV.4 - TRANSPORT PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM</u> ....	103
<u>IV.5 - TRANSPORT PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE</u> .....	109
V - ROLE DE L'ELECTROLYTE.....	113
<u>V.1 - INFLUENCE PHOTO-CONDUCTRICE</u> .....	113
V.1.1 - INTRODUCTION.....	113
V.1.2 - SEL IONIQUE.....	113
V.1.3 - COUPLE REDOX.....	114
<u>V.2 - COMPARAISON DES ELECTROLYTES</u> .....	114
VI - ETUDE DE DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES....	121
<u>V.1 - T.P.V. PAR LE SELENIUM</u> .....	121
<u>VI.1.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	121
<u>VI.1.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	123
<u>VI.1.3 - CONCLUSIONS</u> .....	131
<u>VI.2 - T.P.V. PAR L'IODE</u> .....	131
<u>VI.2.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	131
<u>VI.2.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	141

<b><u>VI.3 - T.P.V. PAR LE BROME</u></b> .....	141
<b><u>VI.4 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM</u></b> .....	141
<u>VI.4.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	141
<u>VI.4.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	147
<u>VI.4.3 - CRISTAUX MIXTES</u> .....	154
<b><u>VI.5 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE</u></b> .....	154
<b><u>VI.6 - COMPARAISON DES RESULTATS</u></b> .....	154
<u>VI.6.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	154
<u>VI.6.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	162
<b>VII - AMELIORATION DU PHOTO-COURANT</b> .....	164
<b><u>VII.1 - INFLUENCE DU DOPAGE</u></b> .....	164
<u>VII.1.1 - SOLUTIONS SOLIDES <math>Mo_{1-x}M'_xSe_2</math> (<math>M' = Re, Nb</math>)...</u>	164
<u>VII.1.1.1 - Elaboration des matériaux</u> .....	164
<u>VII.1.1.2 - Etude du photo-courant</u> .....	165
VII.1.1.2.1 - Cas du rhénium.....	165
VII.1.1.2.2 - Cas du niobium.....	169
<u>V.II.1.2 - SOLUTIONS SOLIDES <math>W_{1-x}M'_xSe_2</math> (<math>M' = Re, Nb</math>)...</u>	174
<u>VII.1.2.1 - Elaboration des matériaux</u> .....	174
<u>VII.1.2.2 - Etude du photocourant</u> .....	174
<u>VII.1.3 - DISCUSSION</u> .....	174
<b><u>VII.2 - INFLUENCE DE LA LUMIERE</u></b> .....	181
<u>VII.2.1 - LONGUEUR D'ONDE</u> .....	181
<u>VII.2.2 - INTENSITE LUMINEUSE</u> .....	184
<b>VIII - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE</b> .....	188

<b><u>VIII.1 - INTRODUCTION</u></b> .....	188
<b><u>VIII.2 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u></b> .....	188
<u>VIII.2.1 - T.P.V. PAR L'IODE</u> .....	188
<u>VIII.2.2 - T.P.V. PAR LE BROME</u> .....	194
<u>VIII.2.3 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM</u> ...	194
<u>VIII.2.4 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE</u> .....	194
<u>VIII.2.5 - ETUDE DE L'EFFET HALL</u> .....	199
<u>VIII.2.6 - CONCLUSION</u> .....	200
<b><u>VIII.3 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u></b> .....	201
<u>VIII.3.1 - T.P.V. PAR LE SELENIUM</u> .....	201
<u>VIII.3.2 - T.P.V. PAR LE BROME</u> .....	203
<u>VIII.3.3 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM</u> ...	206
<b><u>VIII.4 - DISELENIURE DOUBLE DE MOLYBDENE ET TUNGSTE- NE</u></b> .....	206
<b><u>VIII.5 - CONCLUSION</u></b> .....	210
<b>IX - MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE</b> .....	212
<b><u>IX.1 - INTRODUCTION</u></b> .....	212
<b><u>IX.2 - SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE P</u></b> .....	212
<u>IX.2.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	212
<u>IX.2.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	213
<b><u>IX.3 - SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE N</u></b> .....	215
<u>IX.3.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE</u> .....	215
<u>IX.3.1.1 - Matériau polycristallin</u> .....	215
<u>IX.3.1.2 - Matériau monocristallin</u> .....	217
<u>IX.3.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE</u> .....	220
<b><u>IX.4 - CONCLUSION DE LA CONDUCTIVITE</u></b> .....	225

<b><u>IX.5 - NON STOECHIOMETRIE ET PROPRIETES PHYSIQUES.....</u></b>	<b>225</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>228</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>231</b>

# INTRODUCTION

Le soleil est une fantastique source d'énergie, puisqu'il envoie chaque année, une quantité d'énergie correspondant à 25 fois les réserves estimées en combustibles fossiles et en uranium de notre planète et à 10 000 fois la consommation annuelle mondiale.

L'abondance, la gratuité et le caractère inépuisable de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire, la rendent particulièrement attrayante en tant qu'alternative ou complément aux sources d'énergie fossile et ce, dans l'attente du domesticage de la fusion de l'hydrogène dont d'intéressantes perspectives semblent se profiler au cours de ces dernières semaines. Cette énergie peut-être partiellement récupérée par des cellules solaires au silicium.

Cependant, des problèmes technologiques, tels que la durée de vie des matériaux utilisés ou leur efficacité, doivent être maîtrisés. Un autre inconvénient majeur de l'irradiation solaire résulte de son caractère instantané et fluctuant : jour/nuit, hiver/été.

Toutefois, les processus de conversion et de stockage de l'énergie solaire pourraient devenir économiquement attrayants pour des pays comme les nôtres, disposant d'un ensoleillement annuel important et d'espaces désertiques. Nos préoccupations iront ici à la conversion photo-galvanique de l'énergie solaire : la photo-excitation qu'elle met en jeu s'appuie essentiellement sur l'utilisation d'électrodes semi-conductrices.

La mesure des intensités de photo-courant rend compte de l'aptitude du matériau à convertir de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Jusqu'au début des années quatre-vingts, les cellules photovoltaïques étaient essentiellement réalisées à l'aide de silicium monocristallin, matériau qui permet d'avoir un rendement en conversion de 14%, mais dont l'élaboration reste très onéreuse.

Aujourd'hui, l'émergence des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition, de formule  $MX_2$ , représente une évolution vers un matériau semi-conducteur moins onéreux mais présentant un rendement acceptable : un nombre élevé de ces composés ont un gap compris entre 0,9 et 2,2 eV, donc bien adapté à l'étude du spectre solaire. Par ailleurs, ces matériaux, généralement non-stoechiométriques, sont particulièrement stables car la photo-excitation ne concerne que des électrons non-liants, ce qui met prioritairement en jeu des transitions électroniques de type d-d.

Dans cette perspective, les rendements en conversion particulièrement attractifs revendiqués dans la littérature pour  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , conduisent à focaliser les travaux sur ces deux composés : si le premier a permis d'atteindre un rendement en conversion de 12%, le second monte jusqu'à un seuil de 20% en présence de couples rédox stabilisateurs.

Dans le présent travail, nous chercherons à améliorer le rendement de la photo-conversion à travers les différents modes d'obtention des monocristaux par transport en phase vapeur en utilisant des agents de transport gazeux différents. L'influence de l'insertion d'ions de métaux de transition susceptibles d'accroître le photo-courant sera également examinée.

Nous envisagerons l'amélioration de ce rendement par des adaptations des compositions à la conversion en étudiant le système  $\text{M}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$ . Puis enfin, nous examinerons la corrélation entre la concentration en donneurs et la stoechiométrie.

Le travail se divise en deux grands ensembles :

1- la première partie est constituée des Chapitres I, II et III. Elle est réservée à l'étude des matériaux semi-conducteurs classiques et des dichalcogénures des métaux de transition.

Les structures cristallines et les structures des bandes respectives y sont largement développées (Chapitre I). Le Chapitre II est consacré à l'étude des caractères généraux de la photo-conversion, tandis que dans le Chapitre III une grande place est faite à la description de la technique de transport en phase vapeur.

2 - la deuxième partie présente les résultats expérimentaux concernant aussi bien la croissance cristalline (Chapitre IV), l'influence de l'électrolyte (Chapitre V) et celle des divers types d'électrodes (Chapitre VI), les conséquences d'un dopage (Chapitre VII) et les résultats des mesures de capacité d'interface (Chapitre VIII) et de conductivité électrique (Chapitre IX).

## CHAPITRE I

# LES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

La plupart des solides sont des cristaux, et la notion de cristal est à la base même de l'état solide. Les solides se classent en trois catégories, suivant leur aptitude à conduire le courant électrique :

1 - les **isolants** (diamant, papier imprégné, huiles, matières plastiques) qui s'avèrent de très mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, de conductivité électrique nulle à 0 K ou négligeable, sauf à très haute température ( $T > 1\ 000\text{ K}$ ).

2 - les **semi-conducteurs** (Si, Ge, MoSe<sub>2</sub>) pour lesquels la conductivité, nulle à 0 K, augmente très rapidement avec la température.

3 - les **conducteurs** (métaux et alliages : Cu, Ag, PbCu, ...) de conductivité électrique très élevée à 0 K et diminuant sensiblement avec la température.

Un grand nombre de propriétés physiques des solides (magnétisme, dureté, résistance, propriétés détectrices, ...) sont déterminées par leur structure, c'est à dire par l'agencement des atomes qui les composent.

La plupart de leurs caractéristiques électriques peuvent être expliquées en faisant appel à la théorie des bandes d'énergie.

### I.1 - THEORIE DES BANDES D'ENERGIE

Dans un atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie bien définis, la différence d'énergie entre deux niveaux 1 et 2 étant déterminée de façon précise par la relation:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (I-1)$$

Prenons comme exemple le germanium de structure électronique [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>2</sup>. Il manque 4 électrons à l'atome de Ge pour saturer sa dernière couche électronique. Dans un cristal de Ge, composé de N atomes, 2 N électrons occupent les 2 N états s, et 2 N électrons les 6 N états p disponibles, l'état du système étant défini par les quatre nombres quantiques (n, l, m, s).

Lors du rapprochement de N atomes de Ge, de l'infini jusqu'à leur distance d'équilibre R<sub>0</sub>, il se crée entre eux des interactions mutuelles fonction de la distance interatomique R [1-3] ; elles engendrent une multitude de niveaux voisins mais distincts, pouvant s'étendre sur plusieurs eV et constituant ce que l'on appelle une **bande d'énergie** (Fig. I-1).

Ainsi les deux niveaux fondamentaux s et p sont alors remplacés par deux bandes d'énergie: la bande de valence (qui contient les électrons et qui correspond aux niveaux liants  $\sigma_{sp^3}$ ) et la bande de conduction (totalement vide, qui correspond aux niveaux anti-liants  $\sigma^*_{sp^3}$ ) séparées l'une de l'autre par une bande interdite où il n'y a pas d'états énergétiques disponibles pour les électrons.

Si la distance interatomique diminue, la bande interdite disparaît et les bandes de valence (B.V.) et de conduction (B.C.) se chevauchent. Les états énergétiques disponibles se chiffrent alors à 6 N + 2 N = 8 N tandis que les électrons sont au nombre 2 N + 2 N = 4 N.

Lorsque la distance R<sub>0</sub> de l'espacement inter-atomique normal dans un cristal réel de Ge est atteinte, il se forme à nouveau une bande interdite séparant la B.C. vide d'électrons au zéro absolu qui offre 4 N états possibles et la bande de valence qui contient les 4 N électrons.

La largeur de la bande interdite E<sub>g</sub> est faible (0,746 eV pour le Ge intrinsèque au zéro absolu et 0,665 eV à la température ordinaire) devant les largeurs de bandes de valence et de conduction, respectivement de l'ordre de 4 eV et de 20 eV.

Sous l'effet d'une excitation appropriée:

- agitation thermique
- rayonnement lumineux
- bombardement par des particules
- champ électrique.....

un électron de la bande de valence peut recevoir une énergie au moins égale à l'énergie d'activation intrinsèque E<sub>g</sub> et franchir la bande interdite pour tomber dans la bande de conduction: la conductibilité apparaît.

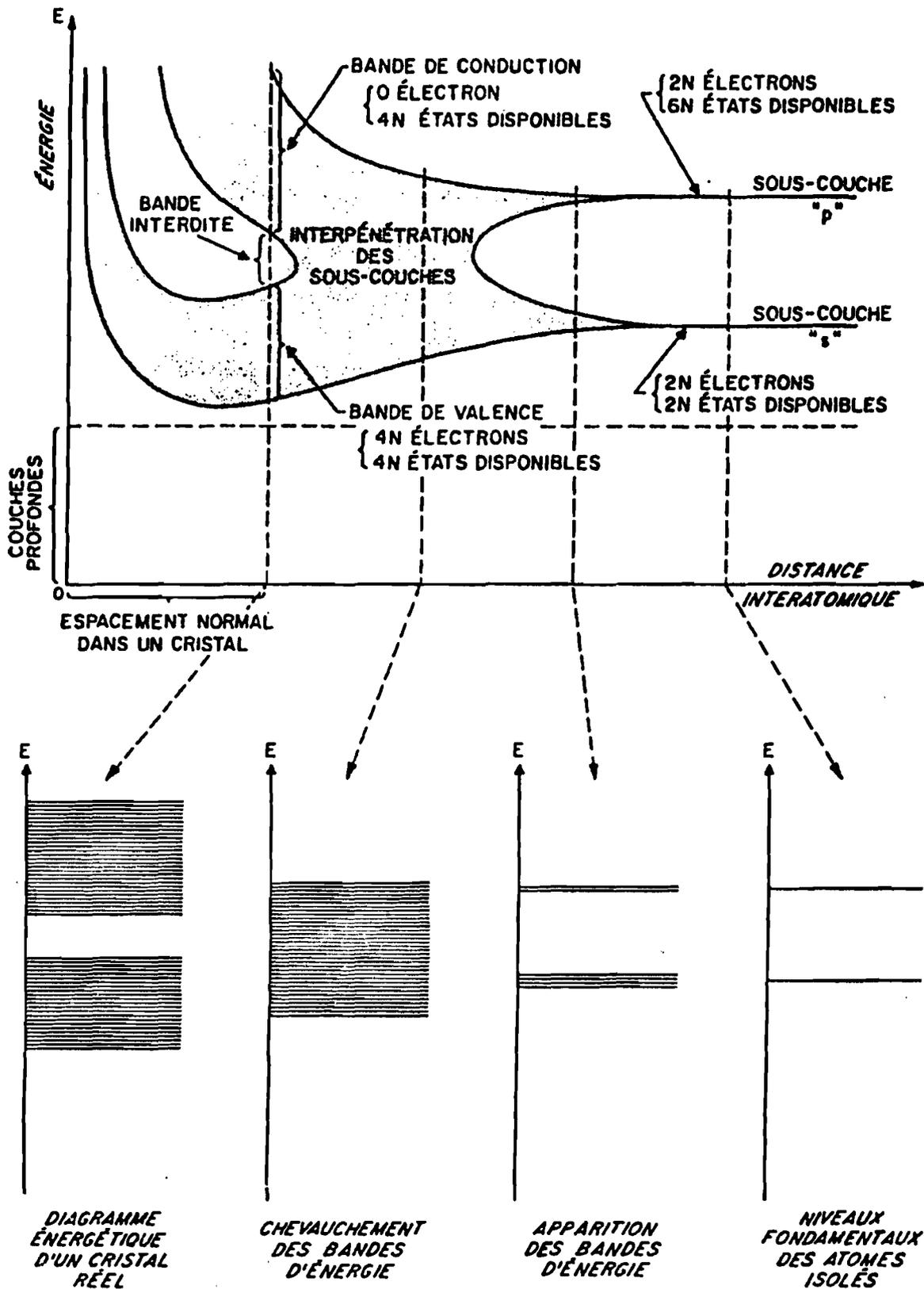


Fig. I-1 : Influence de la distance interatomique sur les niveaux d'énergie d'un réseau, d'après la référence [1].

Les isolants sont les corps dont la bande interdite est trop large (plusieurs eV) ; pour que les électrons puissent la franchir, il faudrait leur fournir une énergie tellement grande que l'isolant serait détruit. Il n'existe donc pas d'électrons de conduction dans un isolant. Leur résistivité varie entre  $10^{10}$  et  $10^{16} \Omega.m$ .

Pour les semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite est petite (de l'ordre de 1 eV) ; la résistivité se tient entre  $10^{-6}$  et  $10^6 \Omega.m$  à la température ordinaire. En outre, quand la température s'élève, cette résistivité diminue rapidement, car ils ont un coefficient de température négatif.

Les conducteurs contiennent une densité électronique de l'ordre de  $10^{22}$  électrons. $cm^{-3}$  invariable avec la température. Leur résistivité croît avec la température par suite d'un accroissement des chocs intra-électroniques .

Les différences dans les caractéristiques électroniques et physiques des solides tiennent aussi au mode dominant de la liaison.

## **1.2 - MECANISME GENERAL DE LA CONDUCTION DANS LES SOLIDES**

Dans les solides, il existe des porteurs de charge susceptibles de se déplacer librement d'un point à un autre du réseau par simple agitation thermique. Dans un semi-conducteur (S.C.), il existe deux types de porteurs:

- les trous positifs, représentés par le symbole p.
- les électrons négatifs, représentés par le symbole n.

qui coexistent en concentration identique (S.C. intrinsèque) ou non (S.C. extrinsèque) ; cette nature (à deux porteurs) des S.C. s'oppose à celle des métaux, puisque ces derniers ne disposent que d'électrons libres.

Si le solide est soumis à un champ électrique à l'agitation désordonnée des porteurs se superposera un mouvement d'ensemble et il en résultera un courant électrique.

### **1.2.1 - MOUVEMENT DANS UN CHAMP ELECTRIQUE**

L'application d'un champ électrique uniforme  $\vec{E}$  à un barreau solide homogène isotrope dans lequel les porteurs de charge q peuvent se déplacer de manière erratique, provoque l'apparition d'une force constante :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (I-2)$$

Les porteurs se déplacent alors le long des lignes de force du champ électrique et dans le sens du champ s'ils sont positifs et en sens inverse dans le cas contraire. Leur vitesse tend rapidement vers une limite (en raison de

nombreux chocs qu'ils subissent) appelée vitesse de dérive de porteurs.

Soit  $N$  le nombre de porteurs contenus dans le volume du barreau. Le temps mis pour parcourir la distance  $l$  est  $t = l/v$  où  $v$  représente la vitesse de dérive. La charge  $Q = N.q$ , transportée par tous ces porteurs, produit un courant:

$$I = Q/t = N.q.v/l \quad (I-3)$$

En faisant intervenir le nombre  $n$  de porteurs par unité de volume ( $n = N/l.S$ , avec  $S$  = section du barreau) il résulte que:

$$I = v.n.q.S \quad (I-4)$$

Dans le système international,  $I$  s'exprime en ampère,  $v$  en  $m.sec^{-1}$ ,  $S$  en  $m^2$ ;  $n$  représente le nombre de porteurs par unité de volume ( $m^{-3}$ ),  $v$  la vitesse moyenne des porteurs dans le sens considéré (et non la vitesse propre d'un porteur particulier).

### I.2.2 - DENSITE DE COURANT J

La densité de courant, exprimée en  $A.m^{-2}$ , se définit par la relation:

$$J = I/S \quad (I-5)$$

La d.d.p. qu'il faut appliquer à ce barreau vaut:

$$V = R.I = \rho.l.I/S = \rho.l.J \quad (I-6)$$

où la résistivité  $\rho$  du barreau n'est autre que l'inverse de la conductivité  $\sigma$ ; il résulte de la relation (I-6) que :

$$J = \sigma.E \quad (I-7)$$

C'est la loi d'Ohm réduite ou spécifique.

### I.2.3 - MOBILITE DES PORTEURS

Du report de l'équation (I-4) dans (I-5), il vient:

$$J = I/S = v.n.q \quad (I-8)$$

dont le transfert dans (I-7) conduit enfin à :

$$v = \sigma.E/n.q \quad (I-9)$$

Si la mobilité  $\mu$  des porteurs est définie par :

$$\mu = \sigma/n.q \quad (I-10)$$

il en résulte que :

$$\mu = v/E \quad (I-11)$$

La mobilité des porteurs, qui s'exprime ainsi en  $m^2.V^{-1}.sec^{-1}$ , diminue quand la température s'élève (collisions plus fréquentes). En revanche, elle augmente avec la pureté du matériau et l'amélioration de son état cristallin.

### I.2.4 - CONDUCTIVITE D'UN SOLIDE

En réécrivant (I-9) et en introduisant la mobilité de l'équation (I-11), il résulte que:

$$\sigma = v.n.q/E = \mu.q.n \quad (I-12)$$

Lorsqu'un courant électrique est transporté par des porteurs négatifs et positifs, le courant total est la somme arithmétique des courants produits séparément. La conductivité sera ainsi la somme des conductivités  $\sigma$  des électrons (charges négatives) et des trous (charges positives) :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = \mu_n.q_n.n + \mu_p.q_p.p \quad (I-13)$$

Dans la mesure où, en général  $q_n = q_p = q$ , il en résulte que :

$$\sigma = q(\mu_n.n + \mu_p.p) \quad (I-14)$$

### I.2.5 - CONDUCTIVITE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

#### I.2.5.1 - Conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque

Ce qualificatif d'intrinsèque est attribué à un semi-conducteur absolument pur (il contient moins d'un atome étranger pour  $10^{10}$  atomes de l'espèce constituant le réseau). Dans ce matériau, tous les électrons périphériques sont utilisés dans les liaisons cristallines covalentes (du type Ge-Ge). Mais compte tenu de la faible hauteur de la bande interdite, signalée plus haut pour le germanium par exemple, un des électrons de la liaison Ge-Ge (électron 1) est libéré du réseau sous l'effet de l'agitation thermique et laisse à sa place un trou (Fig. I-2).

Ce trou sera comblé par un électron 2 en provenance d'une des liaisons voisines, celui-ci étant remplacé par un électron 3. L'agitation thermique entretient donc un chassé-croisé perpétuel entre électrons et trous. Il existe donc une possibilité de conduction dans les semi-conducteurs intrinsèques par création de paires électrons-trous. En présence d'un champ électrique, il y a déplacement de trous dans le sens du champ ( + —> - ) et d'électrons libres en sens inverse.

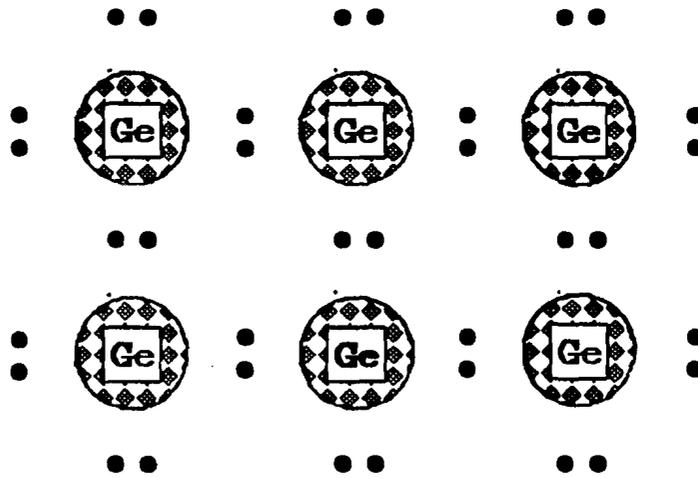


Fig. I-2 : Représentation schématique plane du réseau intrinsèque du Ge ; l'agitation thermique crée des trous qui se déplacent de proche en proche [1 --> 2 --> 3].

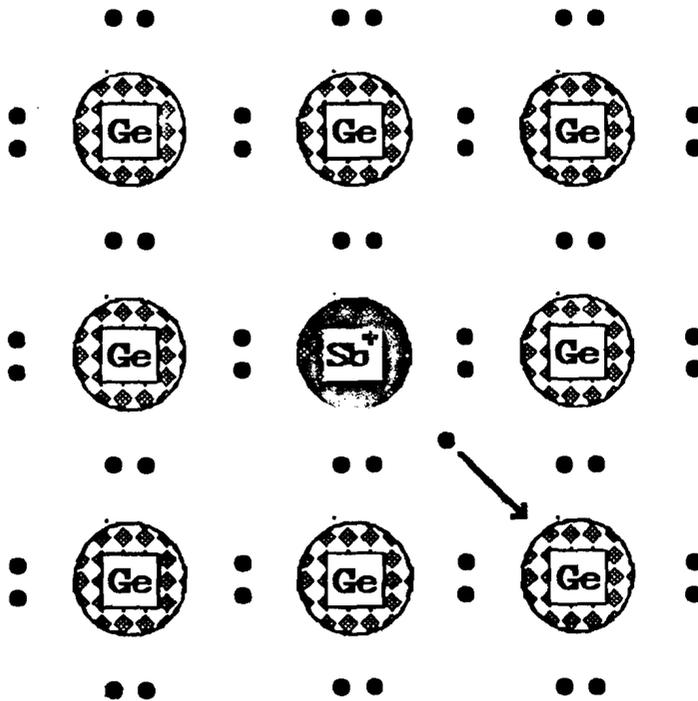


Fig. I-3 : S.C. type n : un atome de Sb remplace un atome de Ge. Le 5<sup>e</sup> électron de Sb circule librement dans le réseau.

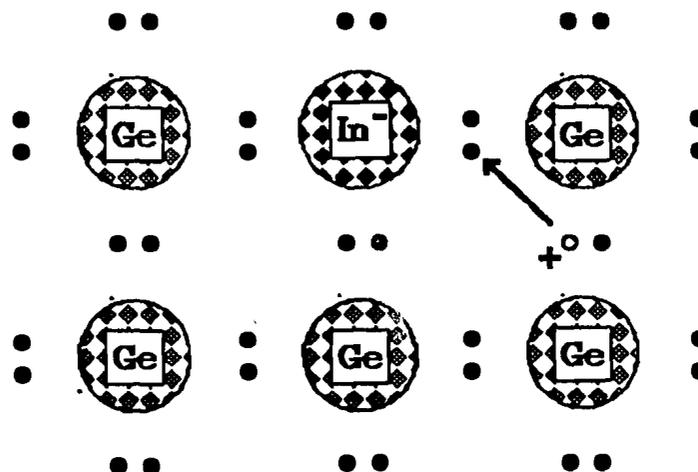


Fig. I-4 : S.C. type p : un atome d'In remplace un atome de Ge. Le trou engendré circule dans le réseau.

Dans le Ge intrinsèque à 300 K, le nombre des électrons de conduction et des trous par  $m^3$  vaut, si  $n$  est la concentration en électrons,  $p$  celle en trous et  $n_i$  la concentration intrinsèque :

$$n = p = n_i = 2,36.10^{19} m^{-3}$$

La mobilité des électrons est de  $\mu_n = 0,39 m^2.V^{-1}.s^{-1}$  et celle des trous  $\mu_p = 0,19 m^2.V^{-1}.s^{-1}$ . La conductibilité vaut alors  $\sigma = 2,13 ohm^{-1}.m^{-1}$ .

### I.2.5.2 - Conductivité d'un semi-conducteur extrinsèque

Pour les semi-conducteurs parfaitement purs (intrinsèques), la conductivité est tellement faible qu'on ne peut réellement en tirer profit. Il s'avère cependant assez aisé d'augmenter considérablement la conductibilité d'un semi-conducteur en le dopant par de très faibles quantités d'impuretés d'atomes d'une autre substance: c'est la **conductivité extrinsèque** qui peut être :

- de type n
- 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 de manière à ne pas perturber l'édifice cristallin. Dans le cas du Ge, l'élément étranger ne doit pas appartenir à la colonne IV A de la classification périodique dans laquelle se situe le Ge lui-même.

#### I.2.5.2.1 - Semi-conducteur de type n

L'introduction dans le réseau cristallin du Ge intrinsèque (élément de la colonne IV A) d'atomes d'antimoine (élément de la colonne V B), de structure électronique  $[Ar] 4d^{10} 5s^2 5p^3$ , engendre la formation d'un semi-conducteur de type n. En effet sur les 5 électrons périphériques de Sb, 4 seulement seront impliqués dans les liaisons de covalence (**Fig. I-3**).

Le cinquième électron est inemployé dans la construction de l'édifice cristallin; il sera donc particulièrement mobile; une faible énergie d'activation ( 0,01 eV), très inférieure à l'énergie d'activation thermique (0,026 eV), suffit à le rendre libre : l'atome d'antimoine constitue un atome donneur; la conductibilité s'en trouve améliorée car elle s'est enrichie en électrons libres. Chaque atome d'antimoine constitue un donneur d'électrons qu'il perd en devenant un ion positif et non un trou; un tel semi-conducteur constitue un semi-conducteur de type n. La conductibilité extrinsèque apporte donc beaucoup d'électrons et aucun trou. La plupart des trous du réseau intrinsèque disparaissent en piégeant un électron de sorte que les électrons sont majoritaires et les trous minoritaires ( $p \ll n$ ).

Si le produit des concentrations en trous et en électrons, calculé à l'aide de la loi d'action de masse, demeure constant à température donnée:

$$n_i^2 = n.p = K_T = C^{te} \quad (I-15)$$

la conductivité n'est plus donnée par la relation :

$$\sigma = e.n_i(\mu_n + \mu_p) \quad (I-16)$$

mais par :

$$\sigma = e (n.\mu_n + \mu_p.p) \neq e.n.\mu_n \quad (I-17)$$

#### 1.2.5.2.2 - Semi-conducteurs de type p

Lors de l'introduction d'atomes du groupe III A (l'indium par exemple, de structure électronique  $^4[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$ ), dans le réseau cristallin de base de Ge, l'atome étranger prendra place dans le réseau en fournissant 3 électrons de valence (Fig. I-4). Il lui manque un électron pour saturer sa couche électronique périphérique à huit électrons. La simple agitation thermique suffit pour qu'un électron d'une liaison covalente voisine vienne combler ce trou, mais en libérant un autre trou. L'atome d'indium qui a accepté un électron provenant d'un atome de Ge est considéré comme un accepteur.

Les ions indium sont fixés dans le réseau et ne contribuent aucunement à la conductivité. Ainsi à chaque atome trivalent introduit (accepteur), correspond une particule positive qui peut vagabonder au même titre qu'un autre porteur. La conductivité extrinsèque de type p s'entrouve améliorée car elle s'est enrichie en trous positifs (originaires de l'accepteur); le semi-conducteur est de type p: les trous constituent ici les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires ( $p \gg n$ ).

Les concentrations tendent toujours à satisfaire la loi d'action de masse :

$$n_i^2 = n.p = K_T$$

D'une manière générale le dopage d'un semi-conducteur crée des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite:

1 - Les atomes donneurs introduisent des niveaux très voisins de la bande de conduction (B.C.), de sorte que sous l'action d'une faible énergie d'activation ils fournissent des électrons à la bande de conduction (Fig. I- 5-a).

2 - Les atomes accepteurs introduisent des niveaux très proches de la bande de valence de sorte que sous l'effet d'une très faible quantité d'énergie, ils captent un électron de la bande de valence en y créant un trou (Fig. I- 5-b).

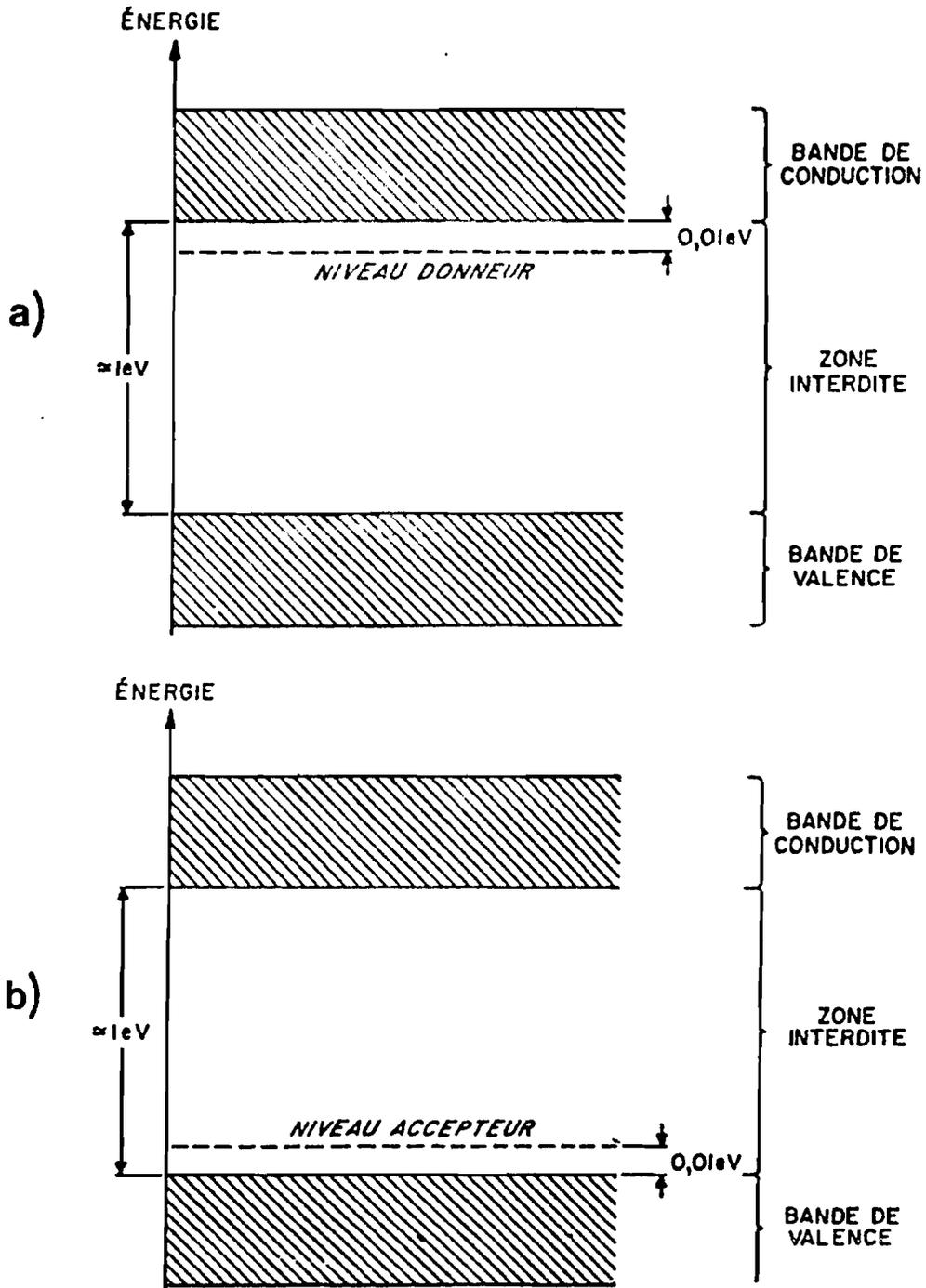


Fig. I-5 : Dopage des S.C. : a) type n ; b) type p.

Une impureté donne en réalité plusieurs niveaux donneurs ou accepteurs correspondant à l'état normal et aux divers états d'excitation des atomes de cette impureté.

### I.2.5.3 - Répartition en fonction de l'énergie et niveau de Fermi

Pour un semi-conducteur intrinsèque au zéro absolu la bande de valence est entièrement occupée (tous les niveaux énergétiques disponibles sont comblés), tandis que la bande de conduction est vide. En revanche, lorsque la température croît, se manifeste l'agitation thermique ; certains électrons vont franchir la bande interdite et accéder à un niveau énergétique dans la bande de conduction. On ne peut plus connaître avec certitude absolue la répartition des électrons car les niveaux d'énergie possibles sont nombreux.

La probabilité pour qu'un niveau énergétique  $E$  soit occupé par un électron est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \left[ 1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] \right]^{-1} = \frac{dn}{N(E) \cdot dE} \quad (I-17)$$

où:

$E$  = l'énergie totale en eV.

$E_F$  = niveau de Fermi ou niveau énergétique de référence pour lequel la fonction de distribution  $f(E) = 1/2$ .

$T$  = température absolue.

$k$  = constante de Boltzman ( $= 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$dn$  = nombre d'électrons par unité de volume entre  $E$  et  $E + dE$  (ou nombre de niveaux énergétiques occupés par unité de volume entre  $E$  et  $E + dE$ ).

$N(E)$  = densité d'états disponibles par unité de volume.

La représentation graphique de la fonction  $f(E)$  montre l'évolution de la probabilité d'occupation en fonction de l'énergie à  $T$  donnée; si on considère un semi-conducteur intrinsèque:

1 - Pour  $T = 0 \text{ K}$  on vérifie (Fig. I-6) que :

a) Si  $E > E_F$ , la variable réduite  $(E - E_F)/k.T \rightarrow +\infty$  : on aura  $f(E) = 0$ . Cela veut dire qu'au zéro absolu, il n'y a aucune probabilité d'occupation des niveaux énergétiques supérieurs à  $E_F$  ; il en découle que la bande de conduction sera totalement vide.

b) Si  $E < E_F$  la variable réduite  $(E - E_F)/k.T \rightarrow -\infty$  : la fonction  $f(E) = 1$ ; dans ce cas, tous les niveaux énergétiques permis inférieurs

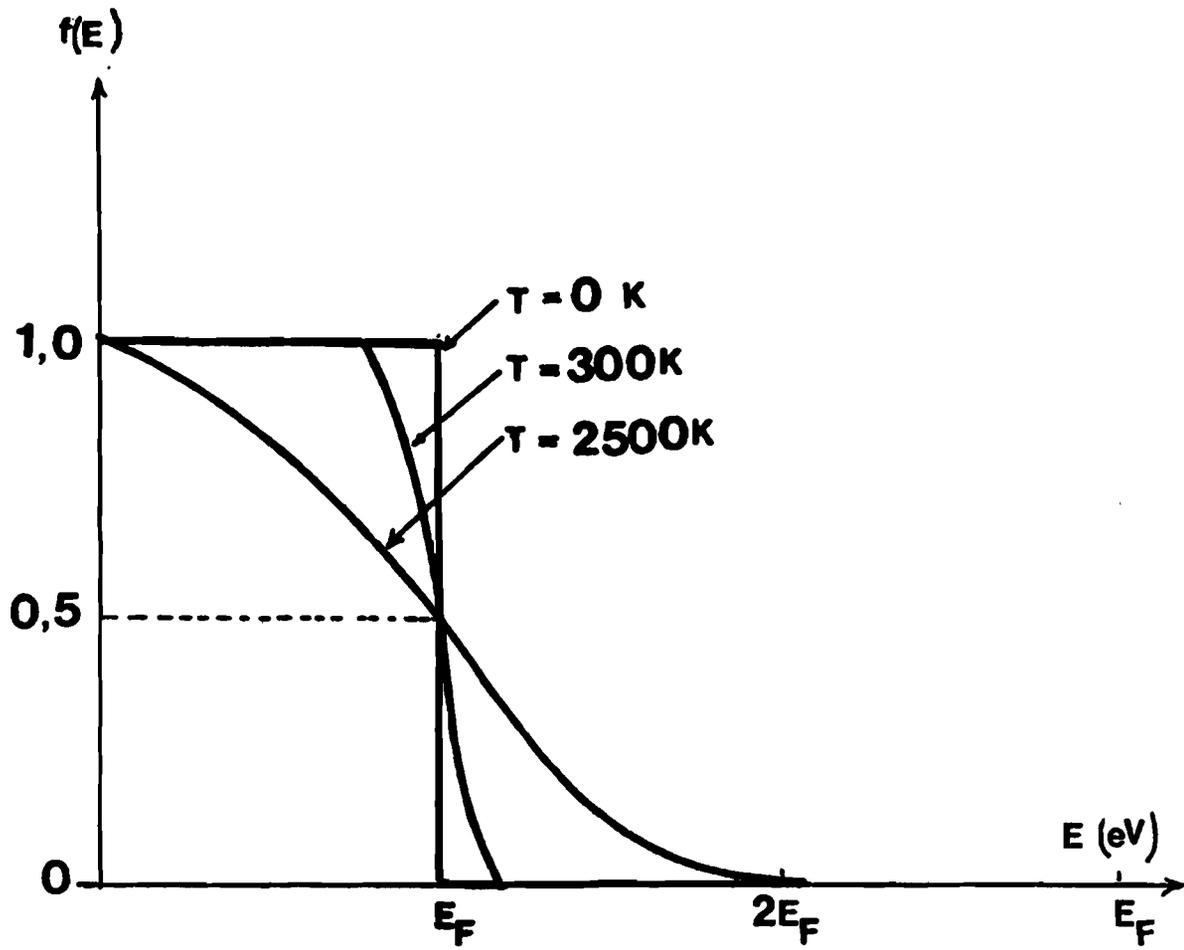


Fig. I-6 : Représentation de la fonction de Fermi Dirac pour différentes températures. d'après la référence [3].

à  $E_F$  sont occupés; la bande de valence est totalement remplie. Le semi-conducteur se comporte comme un isolant parfait au zéro absolu

2 - Pour  $T \neq 0$  K

a) Si  $E > E_F$ , la limite de  $f(E)$  est 0 quand  $E \rightarrow +\infty$ .

b) Si  $E < E_F$ , la limite de  $f(E)$  est 1 quand  $E \rightarrow -\infty$ .

A la température ordinaire de 300 K par exemple,  $f(E) \neq 0$  aux énergies supérieures à  $E_F$  : la bande de conduction contient quelques électrons; en revanche,  $f(E) < 1$  aux énergies légèrement inférieures à  $E_F$  : la bande de valence se trouve incomplètement remplie du fait de l'agitation thermique.

3 - Enfin quelque soit la température, si  $E = E_F$ ,  $f(E) = 1/2$ . Cette dernière propriété permet de définir le niveau de Fermi comme étant le niveau énergétique dont la probabilité d'occupation est égale à 1/2.

Les propriétés des bandes de conduction et de valence ainsi que l'allure de la fonction  $f(E)$  permettent de prévoir la position du niveau de Fermi entre la limite supérieure de la bande de valence et la limite inférieure de la bande de conduction. En effet dans le cas du Ge intrinsèque, le niveau de Fermi  $E_F$  se situe aussi bien au zéro absolu qu'à la température ordinaire à 0,03 eV au milieu de la bande interdite.

Il est commode de définir  $E_F$  d'une façon plus thermodynamique de sorte que les propriétés électriques de l'électrode puissent être reliées à celles des solutions. Ainsi le niveau de Fermi  $E_F^\alpha$  d'une phase  $\alpha$  peut être identifié au potentiel chimique  $\mu$  d'un électron dans  $\alpha$ .

$$E_F^\alpha = \mu - \Phi^\alpha$$

où  $\Phi^\alpha$  représente l'énergie d'extraction d'un électron. La valeur absolue de  $E_F$ , dépend du choix de l'état de référence, la valeur  $E_F = 0$  étant attribuée pour un électron libre dans le vide.

Dans une électrode métallique, les électrons échangés avec les espèces électro-actives le sont au voisinage du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi du métal représente le travail nécessaire pour extraire un électron de ce niveau et l'amener dans le vide (Fig. I-7-a).

Les niveaux de Fermi des semi-conducteurs peuvent être déterminés à partir des mesures du travail d'extraction ou d'affinité électronique (Fig. I-7-b).

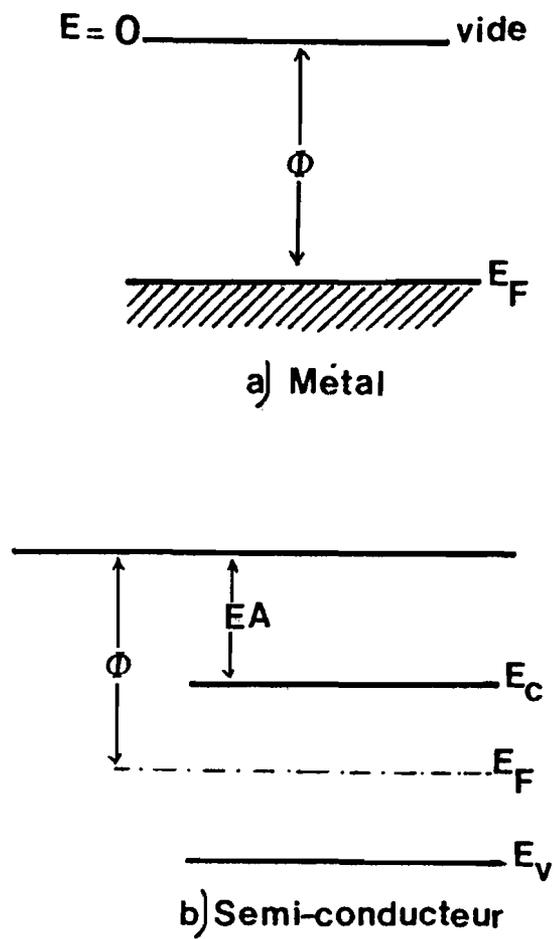


Fig. I-7 : Relation entre travail d'extraction  $\Phi$ , affinité électronique  $EA$ , et niveaux de Fermi ( $E_F$ ).

Les valeurs de  $E_F$  sont généralement négatives, du fait qu'un électron se trouve à un niveau énergétique plus bas dans presque tous les matériaux que dans le vide. Il convient alors d'analyser la formation de l'interface électrode/solution.

Un couple oxydo-réducteur dans la solution se caractérise par son potentiel redox, exprimé en volts. La quantité représente à une constante près le travail nécessaire pour transférer un électron de l'espèce réductrice solvée du couple jusqu'au vide. Cette constante, voisine de  $-4,6$  eV, représente la différence d'énergie entre l'électrode normale à hydrogène (qui sera représentée par la suite par le sigle ENH) et le niveau du vide.

Le niveau de Fermi de la solution  $E_{F(\text{redox})}$ , identifié à  $\mu_e$ , est exprimé par rapport au niveau du vide (**Fig. I-8**). Plus le niveau de Fermi d'une solution ou d'une électrode est bas dans un tel diagramme, plus cette solution est oxydante. Au contraire, plus ces niveaux sont élevés dans le diagramme et plus le pouvoir réducteur augmente.

#### I.2.5.4 - Durée de vie des porteurs minoritaires

Le phénomène de diffusion est lié à la création de porteurs minoritaires en un endroit donné du réseau. Les porteurs s'éloignent naturellement de la zone de forte concentration pour se diriger vers la zone de moindre concentration, l'équilibre  $n.p = C^{\text{te}}$  se trouvant alors rompu. Le mécanisme de recombinaison le ramène à sa valeur constante, mais il n'est pas instantanément atteint.

Si par exemple à un instant donné, le système comporte un excès de trous, il va évoluer de manière à ce que leur concentration décroisse exponentiellement suivant l'équation :

$$p = p_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (\text{I-19})$$

La durée de vie  $\tau$  des porteurs minoritaires se définit alors comme étant le temps nécessaire pour que le nombre initial des porteurs injectés soit divisé par  $e$  ( $e = 2,718$ ).

Pour le Ge ou le Si très purs : elle est d'autant plus faible que les porteurs minoritaires sont plus nombreux et qu'il y a davantage d'impuretés. Sa mesure apporte donc des renseignements précieux sur la perfection et la pureté d'un cristal. La durée de vie des porteurs minoritaires se mesure par diverses méthodes: l'une d'elles consiste à mesurer l'affaiblissement de l'impulsion recueillie dans une mesure de mobilité par injection de porteurs minoritaires en fonction de la distance dans le barreau.

#### I.2.5.5 - Courant et longueur de diffusion

Le phénomène de diffusion donne naturellement lieu à un courant dont la densité, qui peut être déterminée par la loi de Fick, est proportionnelle au gradient de concentration.

Pour les électrons elle s'exprime par la relation :

$$J_n = -q \cdot D_n (\partial n / \partial x) \quad (I-20)$$

$q$  = charge élémentaire de l'électron

$D_n$  = coefficient de diffusion des électrons

$\partial n / \partial x$  = gradient de concentration  $n$  dans la direction  $x$ .

Avant de disparaître, les porteurs minoritaires diffusent sur une certaine distance  $L_n$ , appelée longueur de diffusion :

$$L_n = (D_n \cdot t)^{1/2} \quad (I-21)$$

$D_n$  est lié à la mobilité des porteurs par la loi d' Einstein [1] :

$$D_n / \mu_n = D_p / \mu_p = V_T \quad (I-22)$$

d'où :

$$V_T = kT/q = T/11\ 600$$

ce qui conduit à 300 K à  $V_T = 0,026$  V.

La longueur de diffusion augmente donc fort logiquement avec la mobilité des porteurs et avec leur durée de vie.

### I.3 - INFLUENCE DE DIVERS AGENTS PHYSIQUES

#### I.3.1 - EFFET DE LA TEMPERATURE

##### I.4.1.1 - Semi-conducteur intrinsèque

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la concentration qui est la même pour les électrons que pour les trous va augmenter avec la température par suite de la disjonction croissante de paires électrons-trous, mais en définitive il y aura toujours:  $n = p = n_i$ .

La formule donnant la concentration des porteurs d'un semi-conducteur intrinsèquement pur est établie par la statistique de Fermi -Dirac. La constante de l'équilibre :

$$\text{Cristal parfait} \quad \longleftrightarrow \quad n + p$$

vaut :

$$n.p = n_i^2 = K_T$$

ou encore :

$$n_i = [K_T]^{1/2} = \exp[-\Delta G^\circ / 2 R.T] = A.\exp [-\Delta H^\circ / 2 R.T] \quad (I-23)$$

avec la constante des gaz parfaits  $R$  liée aux constantes d'Avogadro et de Boltzmann par :

$$R = k.N \quad (I-24)$$

L'expression (I-23) qui s'écrit alors:

$$n_i = A.\exp[-\Delta H^\circ / 2 N.k.T]$$

conduit finalement à :

$$n_i = A.\exp[-E_g / 2 k.T] \quad (I-25)$$

en posant que la largeur de la bande interdite (en eV) est  $E_g = \Delta H^\circ / N$  et que  $A = [N_c.N_v]^{1/2} = C^{te}$ , où  $N_c$  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 :

$$N_c = 2/h^3[2\pi.k.T.m_n]^{3/2} \quad (I-26-a)$$

$$N_v = 2/h^3[2\pi.k.T.m_p]^{3/2} \quad (I-26-b)$$

expressions qui font intervenir les masses effectives positives  $m_n$  d'un électron au niveau inférieur  $E_c$  de la bande de conduction et  $m_p$  d'un trou au niveau supérieur  $E_v$  de la bande de valence,  $h$ ,  $k$  et  $T$  gardant leurs significations habituelles.

La valeur de la constante  $A$  dépend du matériau utilisé ( $A$  est compris entre 2 et  $8.10^{21} \text{ m}^{-3}$ ).

La variation de  $n_i$  avec la température est essentiellement déterminée par l'exponentielle  $\exp[-E_g/2k.T]$  et elle est extrêmement rapide. C'est elle qui explique la variation thermique de la conductivité électrique.

La conductivité intrinsèque, en l'absence d'impuretés, est proportionnelle au terme  $\exp[-E_g/2k.T]$  :

$$\sigma = n_i(\mu_n + \mu_p) e = B.\exp[-E_g/2k.T]$$

ce qui généralement s'exprime mieux par une loi logarithmique :

$$\log \sigma = -E_g/4,6 k.T + C^{te} \quad (I-27)$$

Dans un métal où le nombre  $n$  de porteurs est très élevé ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ ), la conductivité sera très élevée dès 0 K ; lorsque la température s'élève, l'accroissement de l'agitation thermique provoque une augmentation du nombre de chocs et, par suite, une diminution de la mobilité, donc de la conductivité. En revanche, dans un semi-conducteur intrinsèque à 0 K, il n'existe aucune conduction puisque tous les électrons sont dans la bande de valence ( $n = 0$ ). Lorsque la température augmente, l'agitation thermique provoque le passage de quelques électrons de la bande de valence à la bande de conduction et la conduction apparaît. La pente de la courbe  $\log \sigma = f(T^{-1})$  permet de calculer  $E_g$ .

### 1.3.1.2 - Semi-conducteur extrinsèque

Dans un semi-conducteur extrinsèque les concentrations  $n$  et  $p$  sont différentes à cause du dopage, mais la relation  $n.p = n_i^2 = K_T$  reste valable à  $T$  donnée ; par conséquent, la connaissance de la concentration d'un type de porteurs permet de déterminer la concentration de l'autre.

Soit un semi-conducteur dopé de type  $n$ , la variation de la conductivité avec la température donnée par la courbe  $\log \sigma = f(T^{-1})$  fait apparaître trois domaines désignés par I, II et III sur la **Figure I-9** :

#### 1 - Région I : pour $T < T_1$

Il y a excitation des électrons du niveau donneur vers la bande de conduction : c'est la conduction à basse température due aux impuretés. Elle n'affecte pas la bande de valence ; le nombre  $n'$  d'électrons de la bande de conduction croît grâce aux atomes donneurs. La conductivité, proportionnelle à ce nombre, est du type :

$$\sigma = n' \cdot \mu_n \cdot q = \exp[-\epsilon_d/k.T] \quad (\text{I-28})$$

La pente de la courbe  $\log \sigma = f(T^{-1})$  est égale à  $-\epsilon_d/2,3 k.T$  et permet de placer le niveau donneur à une énergie  $\epsilon_d$  en-dessous de la bande de conduction.

Dans le cas d'un niveau accepteur, il se produit inversement le passage d'électrons de la bande de valence vers le niveau accepteur. La pente de la courbe  $\log \sigma = f(T^{-1})$  permettrait alors de déterminer l'énergie d'activation  $\epsilon_a$  du niveau accepteur.

#### 2 - Région II : pour $T_1 < T < T_2$

Lorsque tous les atomes donneurs ont donné un électron à la bande de conduction ils ont épuisé leurs possibilités : c'est la zone

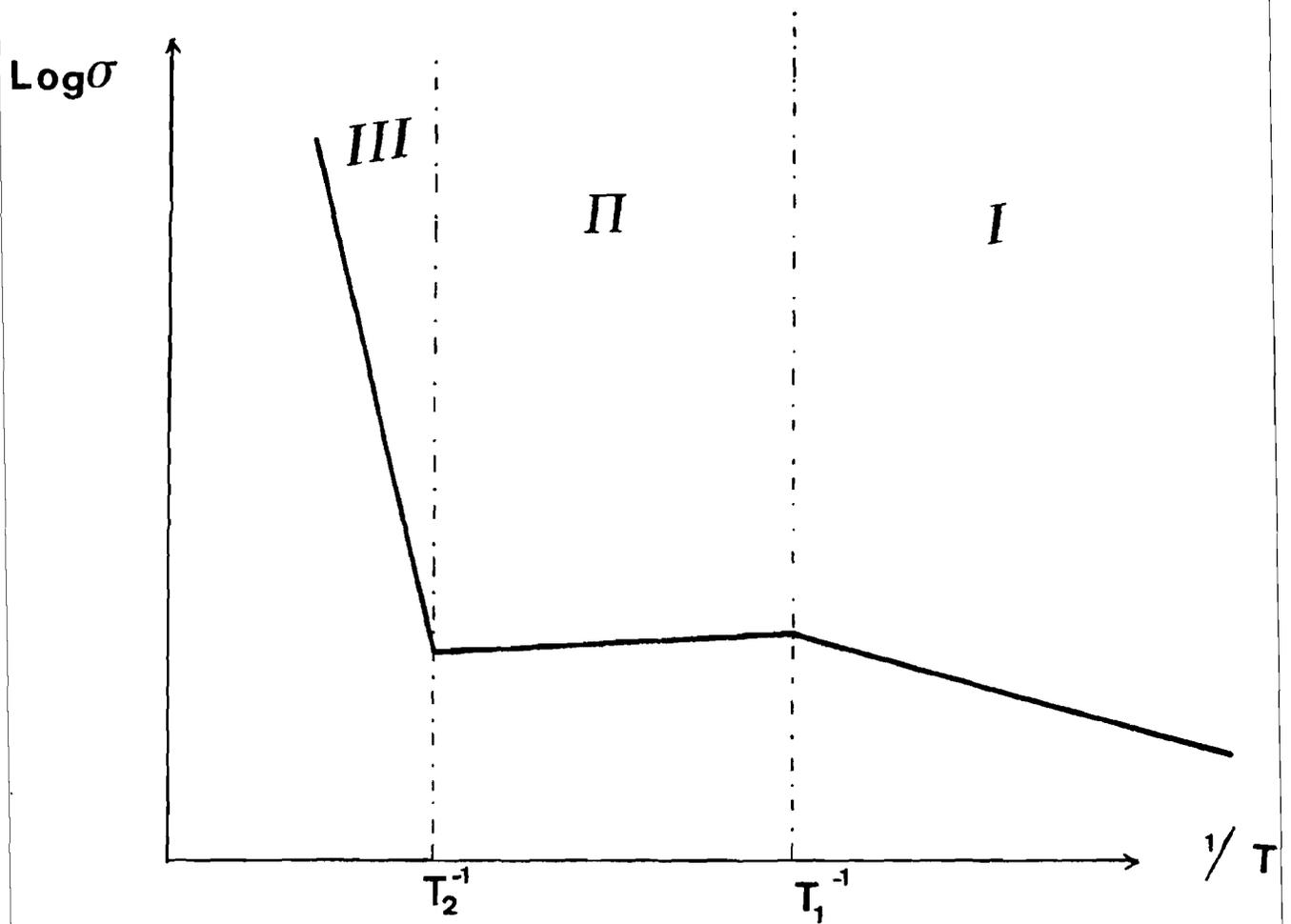


Fig. I-9 : Variation de la conductivité électrique du S.C. avec la température.

	$E(\text{ENH})$	$E \text{ (eV)}$
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}; -0,41$		- 4,19
$\text{H}^+, \text{H}_2; 0$		- 4,6
O R	$E_{\text{OR}}$	$E'_{\text{OR}}$
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; 0,77$		- 5,37

$E_{\text{F}}(\text{redox}) = E^{\circ}(\text{ENH}) - 4,6$

Fig. I-8 : Potentiels redox repérés par rapport au niveau du vide.

d'épuisement ou de saturation du semi-conducteur ; le nombre d'électrons de cette bande reste pratiquement constant car l'énergie thermique  $kT/2$  s'avère insuffisante pour permettre le saut depuis la bande de valence; si la conductivité s'exprime toujours par la relation  $\sigma = n \cdot \mu_n \cdot q$ , elle se caractérise par un nombre de porteurs  $n = n_D$  constant, mais avec une mobilité  $\mu_n$  qui diminue en  $T^{-1.5}$ . La conductivité extrinsèque se comporte alors comme dans un métal avec une diminution quand  $T$  augmente.

### 3 - Région III : pour $T_2 < T$

Les électrons reçoivent alors une énergie thermique suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité prend alors l'allure de la conductivité intrinsèque qui existerait en absence d'impuretés:

$$\sigma = n_i(\mu_n + \mu_p)q \quad (I-29)$$

La pente de la courbe permettrait de déterminer  $E_g$ .

Le même raisonnement est facile à transposer à un semi-conducteur de type p.

Une caractéristique de ce type de matériaux réside dans le fait que si le nombre des impuretés (donc de niveaux donneurs) varie, il n'y aura qu'une très légère variation en ordonnées des courbes des zones I et II, mais la courbe de la zone III reste toujours la même au-delà de la zone d'épuisement.

Dans la réalité un semi-conducteur non dopé, donc présumé intrinsèque, contient cependant quelques traces d'impuretés: il comporte dès lors plus ou moins nettement les régions I, II, III.

#### I.3.2 - EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE

Tout conducteur placé dans un champ magnétique, perpendiculaire à la direction de courant, engendre la naissance d'une d.d.p. proportionnelle à l'induction magnétique et à la densité de courant : ce phénomène est connu sous le nom d'effet Hall. Le sens de la tension Hall renseigne sur le type n ou p de l'échantillon étudié.

Dans le champ magnétique  $\vec{B}$ , l'électron de vitesse  $v$  subit une force de Lorentz  $F_B$  due au champ magnétique :

$$\vec{F}_B = q \cdot v \cdot \vec{B} \quad (I-30)$$

qui s'équilibre avec la force opposée développée par le champ magnétique de Hall  $E_H$  :

$$\vec{F}_H = q \cdot \vec{E}_H = -\vec{F}_B \quad (\text{I- 31})$$

d'où il vient :

$$\vec{E}_H = v \cdot \vec{B} \quad (\text{I- 32})$$

En introduisant la densité de courant par la relation (I-8), il résulte que :

$$\vec{E}_H = \frac{J}{n \cdot q} \cdot \vec{B} \quad (\text{I-33})$$

L'introduction de coefficient de Hall :

$$R_H = \frac{1}{n \cdot q} \quad (\text{I-34-a})$$

ou

$$R_H = \frac{1}{p \cdot q} \quad (\text{I-34-b})$$

selon que l'on ait un semi-conducteur de type n ou de type p conduit finalement à l'expression générale :

$$E_H = R_H \cdot J \cdot B \quad (\text{I- 35})$$

En introduisant les dimensions d et L de la section de l'échantillon à analyser, il découle que:

$$E_H = \frac{V_H}{d} = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{d \cdot L} \quad (\text{I- 36})$$

soit encore :

$$V_H = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{L} \quad (\text{I- 37})$$

Dans cette expression :

$V_H$  = potentiel de Hall (en V)

$I$  = courant qui parcourt le semi-conducteur (en A)

$L$  = largeur de barreau (en m).

En mesurant  $V_H$ ,  $I$ ,  $B$  et  $L$ , il est possible obtenir  $R_H$  et par conséquent  $n$  ; ceci constitue un critère important dans la fabrication des semi-conducteurs ; d'autres paramètres importants à contrôler, tels que  $\mu$  et  $\rho$ , peuvent être également déduits.

## **I.4 - MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ET LEURS STRUCTURES**

### **I.4.1 - ELEMENTS SEMI-CONDUCTEURS**

Le germanium et le silicium sont les mieux connus de tous les corps semi-conducteurs car la plupart de leurs propriétés ont reçu des applications qui ont exigé leurs connaissances expérimentales précises. Ils cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées du type diamant et fondent respectivement à 937 °C pour Ge et 1 420 °C pour Si.

Pour Ge la maille élémentaire du réseau est un cube d'arête 0,5657 nm qui comprend 8 atomes Ge (1,2,.....8) aux sommets du cube, 6 atomes ( 9, ....., 14) aux centres des faces et 4 atomes( 15,....,18) au centre des 4 tétraèdres réguliers constitués par 3 atomes situés au centre des faces adjacentes et l'atome placé au sommet commun à ces faces (**Fig. I-10-a**). Ainsi chaque atome de Ge est au centre d'un tétraèdre régulier (**Fig. I-10-b**).

Les liaisons ont un caractère directionnel (hybridation de type  $sp^3$ ), de sorte qu'une telle structure s'avère fortement covalente.

D'autres éléments chimiques comportent également un caractère semi-conducteur ; ils appartiennent tous au domaine des non- métaux :

1- le sélénium gris, de forme hexagonale, se caractérise par une conduction de type p, avec une largeur de bande interdite de 1,8 eV à 300 K ; il est utilisé dans les redresseurs Fer-Sélénium.

2 - le tellure existe avec une symétrie hexagonale ; la bande interdite est large de 0,3 eV.

3 - le bore présente d'intéressantes propriétés intrinsèques puis que sa résistivité décroît énormément avec la température. Elle passe de  $2.10^6$  ohms-cm à 25 °C à 1 ohm-cm à 1 000 °C.

4 - l'arsenic gris obtenu est obtenu en couche mince par évaporation.

## 1.4.2 - COMPOSES SEMI-CONDUCTEURS

### 1.4.2.1 - Composés des groupes III A - V A

Cette famille s'avère contenir les matériaux semi-conducteurs les plus classiques: GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb. Ils sont tous semi-conducteurs et cristallisent en cristaux cubiques du type sphalérite (ZnS).

Ils sont intéressants aussi bien pour la recherche fondamentale que pour les applications parce qu'ils présentent une gamme de propriétés bien plus étendue que celle de Ge ou de Si. Le mieux étudié de tous ces composés est l'antimoniure d'indium InSb: il se prépare facilement et fond à 523 °C; la largeur de sa bande interdite est de 0,23 eV à 0 K et 0,17 eV à 290 K. Les électrons ont une mobilité élevée ( $\mu_n = 80\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 290 K) ; la concentration des porteurs de charge est alors de  $n = 1,35 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et la résistivité de 174 ohms-cm.

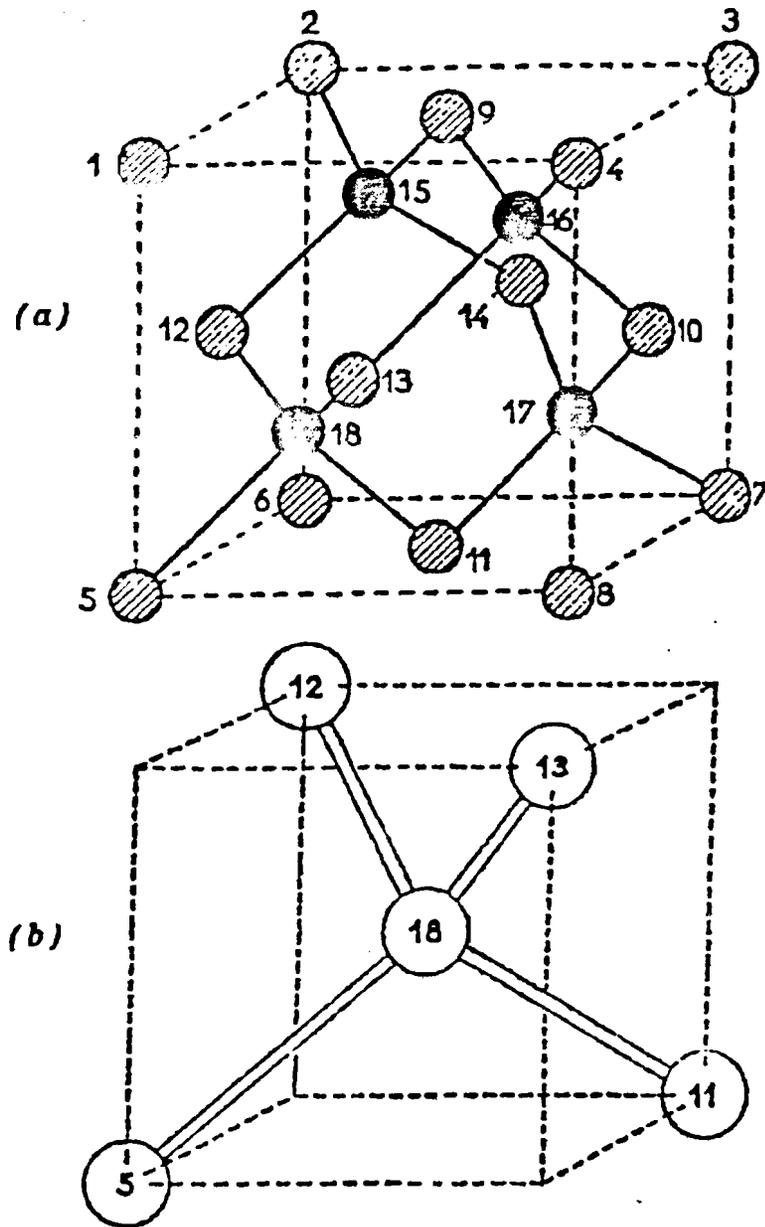


Fig. I-10 :a) Structure en réseau cubique du type diamant du Ge.  
 b) Chaque atome de Ge est au centre d'un tétraèdre

La structure commune à cette famille de composés est à rapprocher de celle du sulfure de zinc ZnS qui existe sous deux variétés allotropiques :

- la blende cubique (**Fig. I-11**),
- la wurtzite hexagonale (**Fig. I-12**).

#### I.4.2.2 - Composés des groupes II B - VI A et III A - V A

Les composés associant deux atomes appartenant aux groupes II B - VI A (comme ZnS, CdS ou CdTe) et III A - V A (comme SiN) présentent d'intéressantes propriétés photoélectriques. C'est le cas, par exemple, de CdS qui assure un rendement quantique de  $10^4$  électrons par photon absorbé. Tous ces composés cristallisent avec le réseau hexagonal de type wurtzite.

Les composés des groupes III A - VI A, comme PbS, PbSe et PbTe, ont des propriétés électriques spectaculaires qui ont permis leur utilisation dans la construction de cellules photorésistances pour l'infrarouge.

Les composés des groupes III A - V A, tels que KSb, K<sub>3</sub>Sb, CsSb, Cs<sub>3</sub>Sb, et ceux des groupes II A - IV A, comme Mg<sub>2</sub>Sn, ont été étudiés comme photocathodes.

Il convient enfin de noter que de nombreux oxydes NiO, MnO, Cu<sub>2</sub>O sont semi-conducteurs ; cette propriété a été employée dans les thermistances (NiO, MnO) et dans les redresseurs (Cu<sub>2</sub>O).

#### I.4.2.3 - Chalcogénures des métaux de transition

Les chalcogénures des métaux de transition forment un important ensemble de matériaux, de formule chimique MX<sub>2</sub> ou MX<sub>3</sub>, dans lesquels X = S, Se, Te et M, l'un des métaux de transition encadrés dans le **Tableau I-1**.

Parmi ceux-ci, les dichalcogénures constituent un groupe essentiel dans la mesure où ils présentent une structure lamellaire et qu'ils montrent une très grande anisotropie dans leurs propriétés physiques qui proviennent d'une superposition de feuillets comprenant une couche de cations prise en sandwich entre deux couches d'anions (**Fig. I-13**).

Dans ces composés, les liaisons sont différentes selon qu'elles soient dans un feuillet ou 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.

##### I.4.2.3.1 - Structures cristallines

La majorité des dichalcogénures des métaux de transition cristallisent en structures lamellaires qui dérivent de la structure hexagonale de CdI<sub>2</sub>

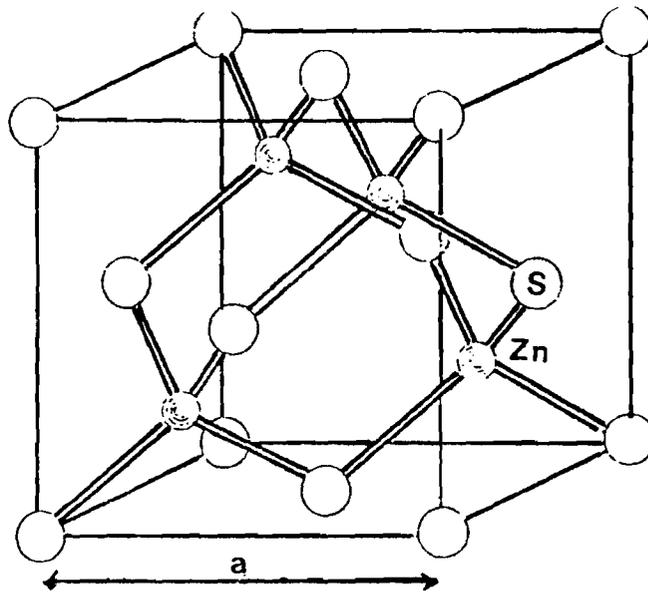


Fig. I-11 : Structure de type blende

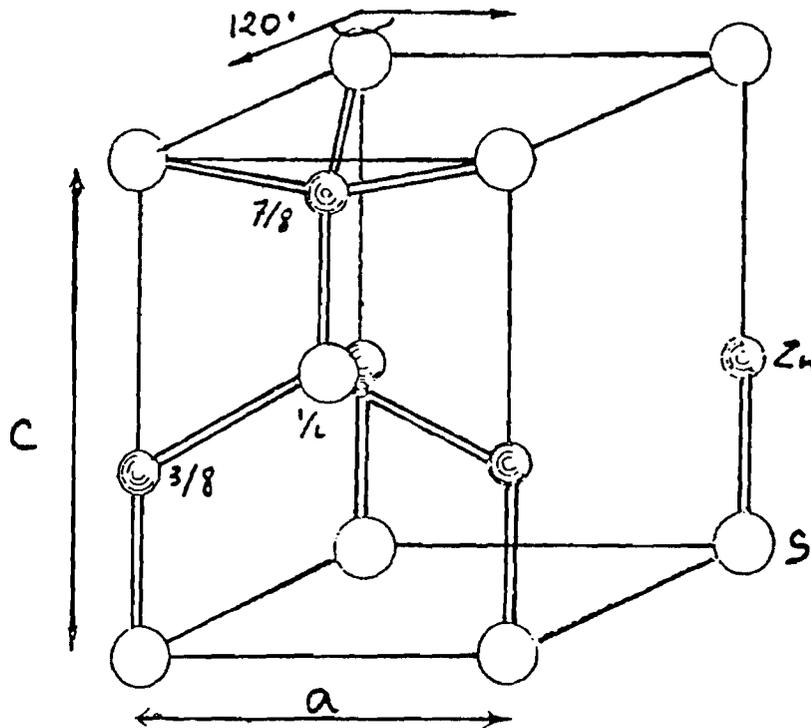


Fig. I-12 : Structure de type wurtzite

**TABLEAU I-1**  
**Métaux de transition à chalcogénures lamellaires**

Colonne	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A		
3 d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4 d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5 d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

(Fig. I-14) ou de la structure cubique de  $\text{CdCl}_2$ . 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 métal se trouve en coordination de type octaédrique dans un cas (structure de type  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{ZrSe}_2$ ), de type prismatique trigonale pour l'autre (ex. :  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ) (Fig. I-15).

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 [4-6] tridimensionnels dont les plus connus sont 1-T, 2-H, 3-R, 4-H<sub>a</sub>, 4-H<sub>b</sub> ou 6-R (Fig. I-16).

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 a et c 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  $\alpha$  de valeur théorique 1,633 pour un empilement hexagonal compact idéal.

En dépit de toutes ces différences dans la structure cristalline, les propriétés physiques des dichalcogénures des métaux de transition sont dominées par les caractéristiques de la structure bidimensionnelle.

#### I.4.2.3.2.- Structures de bandes

Plusieurs structures de bandes semi-empiriques, reposant sur des modèles de champs de ligandes ont été proposés pour décrire les états élec-

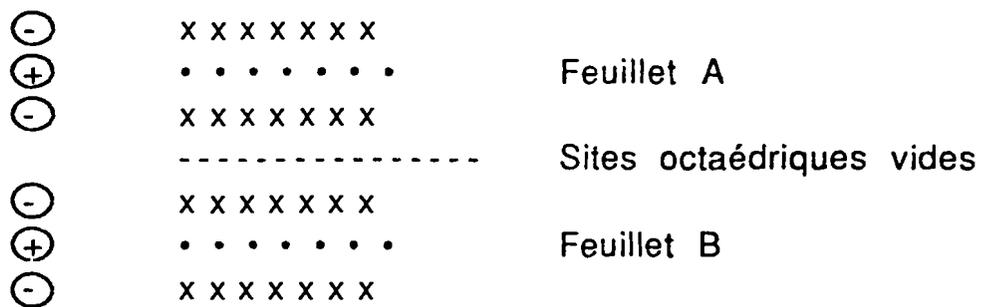
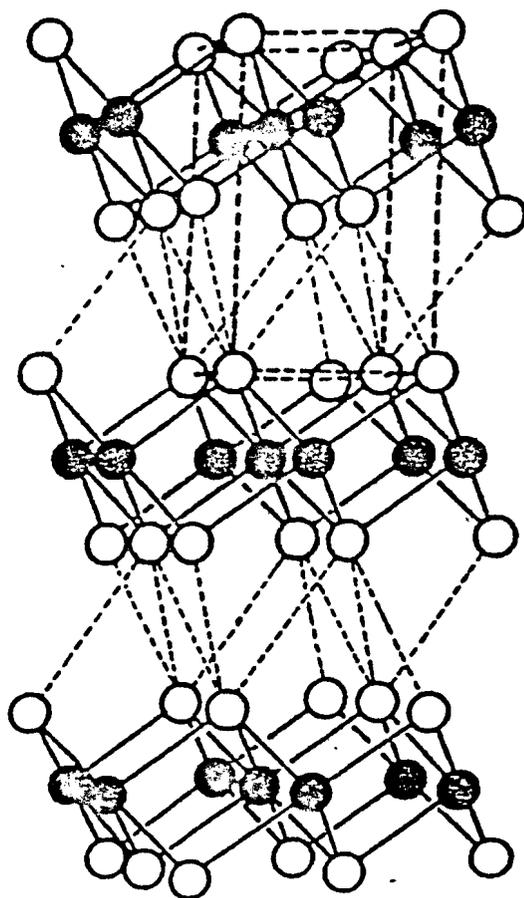


Fig. I-13 : Structure sandwich.

Fig. I-14 : Structure lamellaire type CdI<sub>2</sub>.

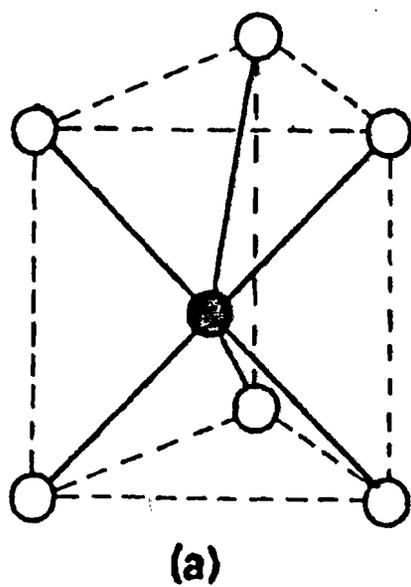


Fig. I-15-a : Coordination trigonale prismatique

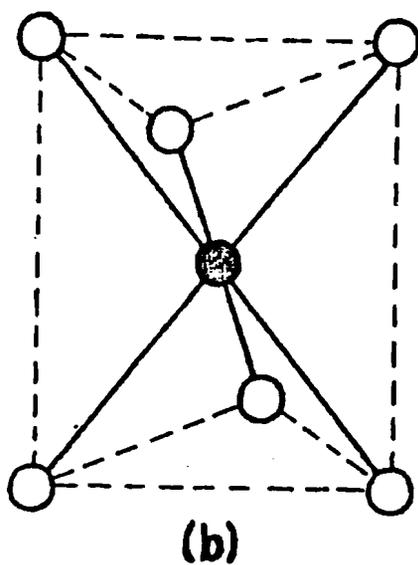


Fig. I-15 -b : Coordination octaédrique.

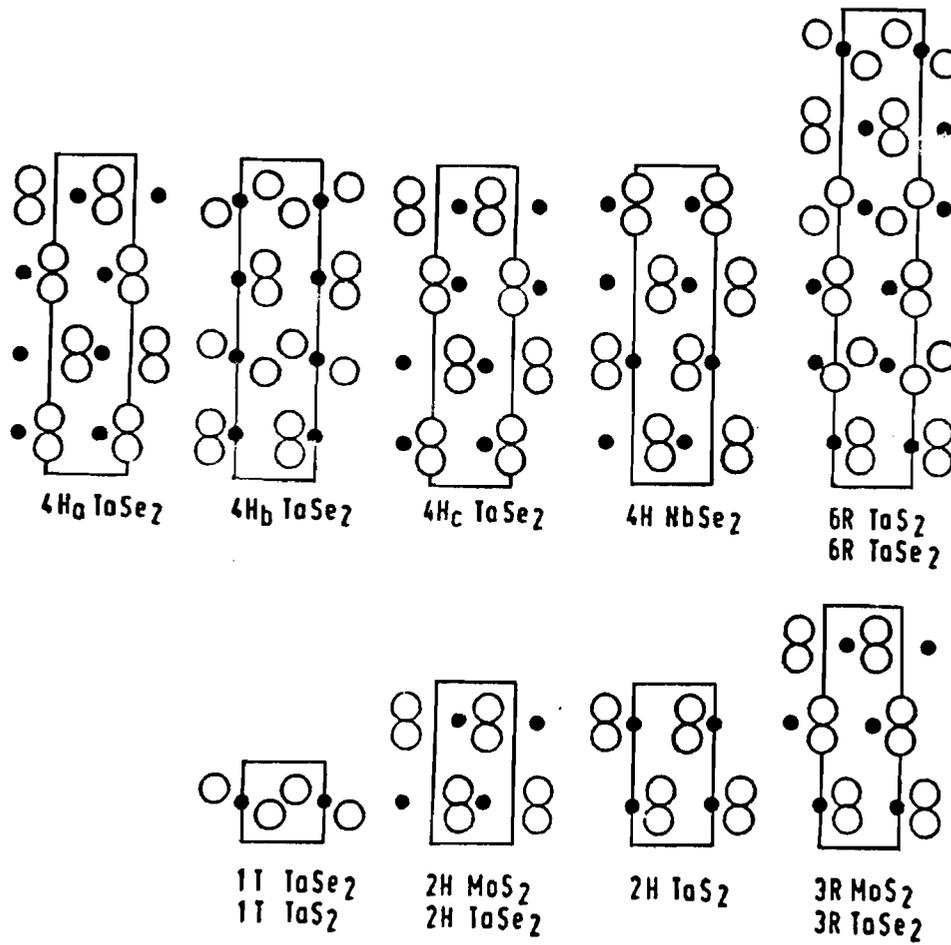


Fig. I-16 : Différents polytypes des composés lamellaires d'après la référence [4].

troniques des composés lamellaires  $MX_2$ . Aujourd'hui les calculs de structure de bande [7] et les expériences de photoémissions [8] ont permis d'affiner ces modèles.

Les états de valence sont principalement formés par les états p du chalcogène (de structure électronique [G.R.]  $ns^2 np^4$ ) et la contribution des états d du métal (de structure électronique [G.R.]  $(n'-1)d^x n's^2$ ). Ces états sont séparés par le champ cristallin et s'étendent autour du niveau de Fermi; leur position relative dépend de la symétrie autour de l'ion métallique [9] :

1 - Si l'ion métallique est de coordinence octaédrique (comme dans le disulfure de zirconium  $ZrS_2$ ), les états d ( $xy, xz, yz, x^2-y^2, z^2$ ) sont regroupés ensemble et séparés des états p du chalcogène (Fig. I-17-a).

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)  $MoS_2$  qui est l'un des composés lamellaires le plus largement étudié et celui du disulfure de niobium  $NbS_2$  (Fig. I-17-b).

Le choix d'un type de structure plutôt qu'un autre semble dépendre très étroitement du nombre d'électrons susceptibles de peupler la bande  $z^2$  :

1 - Si la bande  $z^2$  est totalement vide, ce qui se produit pour les éléments de la colonne IV A, la structure octaédrique est stabilisée et les composés sont semi-conducteurs et, bien évidemment, diamagnétiques.

2 - Si la bande  $z^2$  est totalement remplie, comme pour les composés de la colonne VI A, la structure stable comporte une structure prismatique trigonale; les composés sont semi-conducteurs et, ici encore, diamagnétiques.

3 - Le cas des composés de la colonne V A qui entraînent le remplissage à demi de la bande  $z^2$  s'avère plus complexe ; ils peuvent adopter l'une ou l'autre coordination suivant la température : purement trigonale à basse température, la coordination devient, à haute température, purement octaédrique (ex :  $TaS_2$ ); il existe parfois un domaine de température intermédiaire où elles coexistent .

Ces composés caractérisés par une bande  $z^2$  à moitié remplie ont un comportement métallique et manifestent évidemment un caractère paramagnétique.

Mais cette approche est encore très grossière car les calculs de structure de bandes montrent en outre un mélange des états s et p du métal et du chalcogène, un mélange des états d du métal et des états s et p du chalcogène.

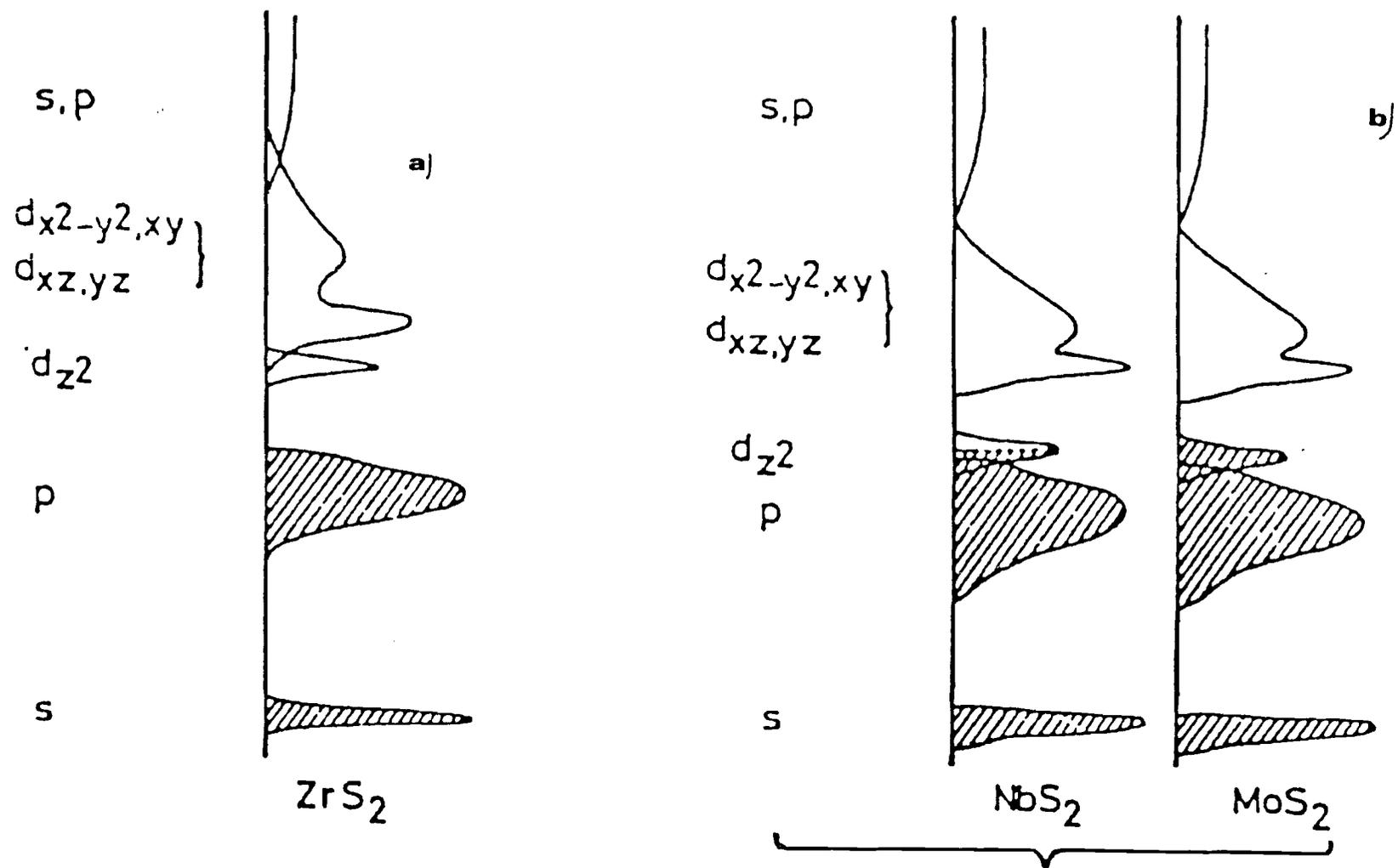


Fig. I-17 : Schéma de bande d'énergie pour les composés  $\text{MX}_2$  à deux dimensions d'après la référence [9].

- a) Cas de coordination octaédrique
- b) Cas de coordination prismatique.

Divers travaux dans un passé récent ont tenté d'apporter une explication à l'existence de différents types de structure [10]. **MADHUKAR** [11] a montré que dans les composés des colonnes V A et VI A, principalement covalents, la moindre variation du caractère ionique des liaisons stabilise la coordination octaédrique au détriment de la coordination prismatique trigonale. Les transferts de charge dus à un haut caractère ionique favorisent la coordinence octaédrique. Les conditions favorables pour une coordination prismatique trigonale requièrent un faible caractère ionique de liaisons, et un rapport  $R_M/R_A$  élevé, ( $R_M$  et  $R_A$  étant les rayons ioniques des deux espèces).

Dans un environnement trigonal prismatique la dégénérescence des 5 orbitales de l'ion métallique est levée [7]; si l'énergie de séparation des orbitales d est grande, l'ion central subit une hybridation de type  $d^2sp^3$ . Ce type d'hybridation implique l'engagement de deux orbitales d particulières (xz, yz) dans les liaisons hybrides de coordinence.

Les orbitales moléculaires liantes (O.M. :  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{zy}$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$ ), résultant des interactions métal-chalcogène tendent à recouvrir la bande de valence ; il reste alors trois orbitales d ( $x^2 - y^2$ ,  $z^2$ , xy) pour accueillir les électrons d disponibles sur le métal (0, 1 ou 2 selon la colonne considérée). L'orbitale  $z^2$  interfère fortement [12] avec les orbitales du chalcogène tout autour de la zone de Brillouin ce qui lui confère une position basse par rapport aux autres orbitales non liantes ( $x^2 - y^2$ , xy).

Il convient toutefois de noter que pour les composés semi-conducteurs, les orbitales d subissent une certaine délocalisation qui interdit d'appliquer directement à ces composés les règles valables pour les composés métalliques.

Divers modèles de bandes ont été décrits par **WILSON** et **YOFFE** [13], **HUISSMAN et al.** [13] et **KASOWSKI** [15]. Les derniers calculs montrent ainsi que l'origine de la transition d-d, dans  $MoS_2$ , est due à une forte hybridation entre les orbitales  $z^2$  et  $x^2 - y^2$ .

Des expériences de R.P.E. [16,17] sur la molybdénite  $MoS_2$  dopée au niobium et au zirconium ont montré que le sommet de la dernière bande remplie comportait un caractère  $z^2$  marqué. La **Figure I-17** illustre ce modèle. Bien que les calculs détaillés de structure de bande n'existent que pour  $MoS_2$ , quelques informations fiables pour  $MoSe_2$  et  $WSe_2$  ont pu cependant être déduites à partir des travaux réalisés sur  $MoS_2$ .

D'après **TRIBUTSCH** [18], la bande de conduction de  $MoS_2$ , large de 3 eV, serait constituée des orbitales 4d (xy,  $x^2 - y^2$ ) de Mo et des orbitales moléculaires antiliantes. Une bande interdite d'hybridation large de 1,75 eV séparerait l'orbitale moléculaire non liante  $z^2$  saturée à deux électrons de la bande de conduction (**Fig. I-18-a**). Cette orbitale moléculaire non liante s'étendrait sous forme d'une bande d'énergie large de 1 eV, ce qui indiquerait des possibilités d'interactions avec les autres liaisons. En dessous de cette bande  $z^2$  et

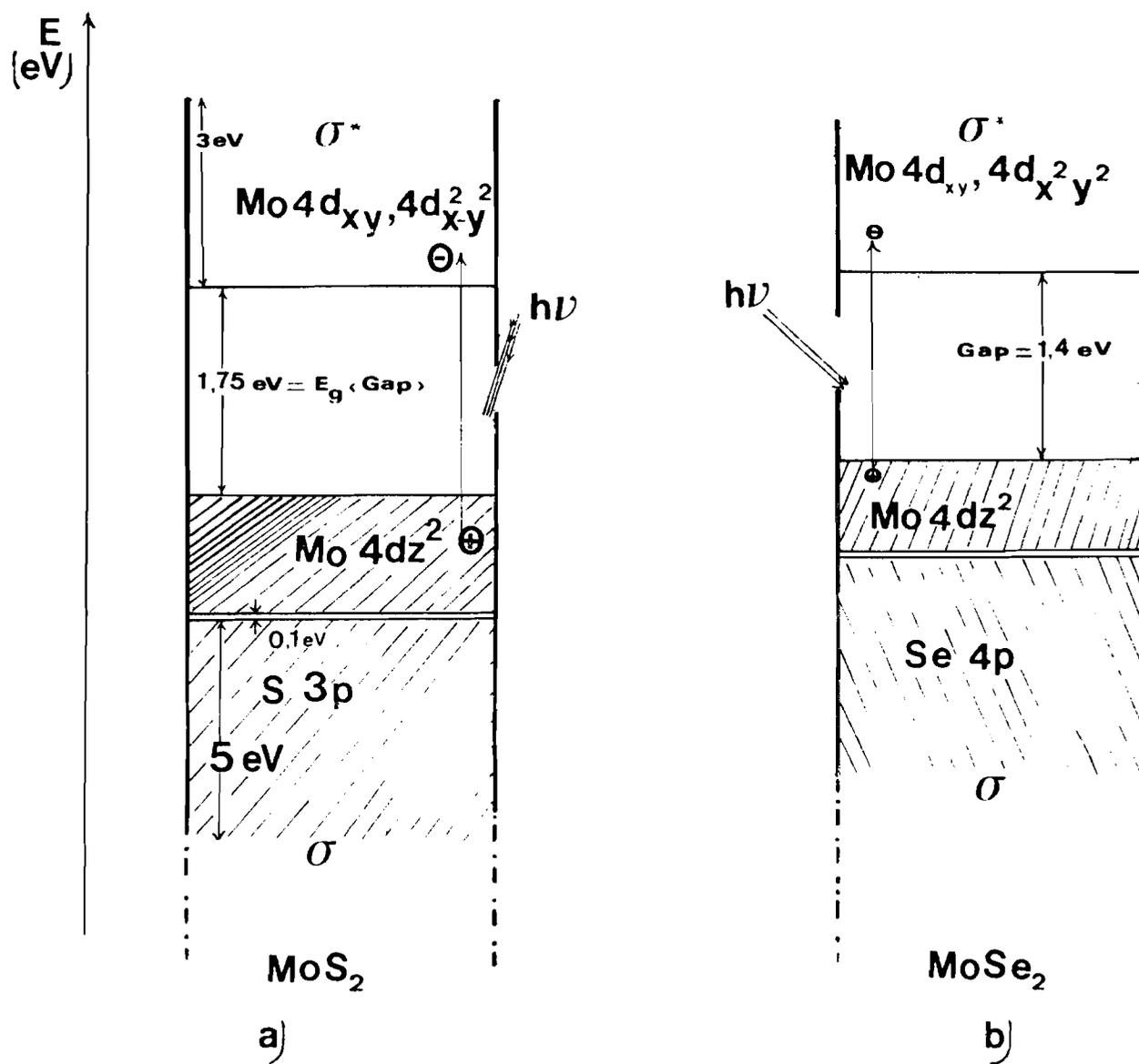


Fig. I-18 : Schéma simplifié de bandes d'énergie d'après la référence [18].

légèrement décalée de 0,1 eV se trouve la bande de valence (B.V.), constituée des O.M. liantes  $\sigma$  (xz, yz, s, y, z).

L'excitation optique dans le domaine du visible implique des transitions d-d, un fait qui trouve aussi sa confirmation par les mesures de la concentration en trous par résonance magnétique. La principale différence entre le schéma de bandes d'énergie de MoS<sub>2</sub> et celui de MoSe<sub>2</sub> (**Fig. I-18-b**) réside dans le fait que la bande interdite d'hybridation ne possède qu'une largeur de 1,4 eV pour MoSe<sub>2</sub> ; cette bande a une largeur de 1,57 eV dans le cas de WSe<sub>2</sub>. Toutes ces valeurs découlent d'analyses spectroscopiques [19] et d'analyses photoélectrochimiques [20].

#### I.4.2.3.3 - Propriétés optiques

Dans les domaines de l'infrarouge et du visible les propriétés optiques des composés lamellaires MoX<sub>2</sub> et WX<sub>2</sub> (X = S, Se) impliquent des transitions de type d-d : ces transitions s'effectuent entre la bande z<sup>2</sup> et la bande de conduction.

Les photons absorbés doivent donc avoir une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, c'est à dire :

$$h\nu = h.c/\lambda \geq E_g \quad (\text{I- 38})$$

Pour MoSe<sub>2</sub>  $E_g = 1,40$  eV ce qui donne  $\lambda = 887,9$  nm

Pour WSe<sub>2</sub>  $E_g = 1,57$  eV ce qui donne  $\lambda = 791,8$  nm

Ces longueurs d'onde limites sont dans le domaine 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 pour les réactions de photooxydation près du bord supérieur de la bande z<sup>2</sup> et n'entraîneront pas une rupture de liaisons comme cela est le cas pour GaAs ou CdSe.

#### I.4.2.3.4 - Complexes d'intercalation

Les faibles liaisons de Van der Waals entre feuillets permettent l'intercalation d'impuretés étrangères de nature diverse dans la région intercouche. Ce processus, bien connu dans TiSe<sub>2</sub> par exemple, s'avère susceptible d'entraîner une réduction de la stoechiométrie, une variation de la structure cristalline, ou même une variation de la position du niveau de Fermi [21 22].

Pour les composés MoX<sub>2</sub> et WX<sub>2</sub> (X = S, Se), l'introduction d'un métal à haut degré de valence entraîne une déstabilisation de la coordination prisma-

tique car les phases non stœchiométriques  $Mo_{1+x}X_2$  et  $W_{1+x}X_2$  n'existent pas. Lors de l'intercalation d'un métal alcalin ([G.R.] ns<sup>1</sup>), celui-ci transfère son seul électron dans la bande de conduction vide. Les dichalcogénures lamellaires  $MX_2$  et  $WX_2$  deviennent métalliques, paramagnétiques et supraconducteurs [23].

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. Cette transformation de liaisons est mise en évidence dans la croissance habituelle des cristaux tels que  $M_xNbS_2$  [24] et  $Ni_xWS_2$  [25] (M = métal de transition), où, même pour de petites quantités de x, les cristaux croissent plus épais.

Lorsque les solutions solides de  $MoX_2$  et  $WX_2$  (X = S, Se) sont dopées avec des métaux tels que niobium et tantale, elles deviennent semi-conductrices (de type n ou p) [26-28]. A très forte concentration du dopant, ces matériaux lamellaires deviennent même métalliques. Il faut cependant signaler que le métal intercalé a une stœchiométrie définie, sa concentration ne pouvant pas varier arbitrairement.

## CHAPITRE II

# CARACTERES GENERAUX DE LA PHOTO-CONVERSION

### II.1 - INTRODUCTION

A l'heure actuelle, trois grands axes sont en cours de développement dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire :

- 1 - la conversion en énergie calorifique destinée, soit au chauffage, soit à la production d'électricité ou d'énergie mécanique.
- 2 - la conversion directe en énergie électrique par utilisation de l'effet photovoltaïque.
- 3 - la conversion en espèces chimiques ou végétales par photo- ou bioconversion.

Le premier mode de conversion est du type thermodynamique. Les deux autres, du type quantique, sont liés à la promotion dans la matière sous l'effet de l'excitation photonique d'électrons à des niveaux d'énergie quantifiés plus élevés que le niveau fondamental. L'énergie lumineuse, provisoirement stockée sous forme d'énergie électronique de courte durée de vie, est ensuite récupérée sous forme d'énergie électrique (effet photovoltaïque) ou d'énergie chimique (photo- et bioconversion).

Nous nous préoccupons ici de la conversion photogalvanique de l'énergie solaire. Il s'agit là d'un procédé récent de transformation d'énergie lumineuse en énergie électrique mettant en jeu une cellule électrochimique.

Ce mode de conversion du type quantique peut être réalisé à l'aide de deux types de dispositifs dans lesquels la photo-excitation concerne soit l'électrolyte, soit les électrodes.

Chaque fois qu'une excitation photonique modifie la disposition relative des niveaux de Fermi, de l'électrode ou de la solution telle qu'elle existe dans l'obscurité, il se crée un **effet photogalvanique**. Cet effet peut s'obtenir :

1 - soit par absorption des photons par une espèce électroactive en solution, ce qui entraîne une variation du niveau de Fermi de la solution.

2 - soit par absorption de photons par une électrode photo-sensible, généralement semi-conductrice (S.C.) , ce qui entraîne une variation du niveau de Fermi de l'électrode.

La conversion photo-galvanique faisant usage de dispositifs électrochimiques, la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu passe nécessairement par celle du fonctionnement de ces dispositifs.

Les notions essentielles, comme celles des niveaux d'énergie électronique dans les électrodes et dans la solution, doivent-être précisées en application du Chapitre I § 3.1.5.3.

## **II.2 - JONCTIONS ELECTRODE/SOLUTION**

### **II.2.1 - JONCTION METAL/ELECTROLYTE**

Quand une électrode métallique est plongée dans une solution contenant un couple rédox, des échanges électroniques ont lieu entre ces deux systèmes jusqu'à ce que les niveaux  $E_F(\text{métal})$  et  $E_F(\text{rédox})$  s'égalisent, situation qui correspond à l'état d'équilibre. Une double couche électrique s'établit à l'inter-face. Le courant global d'échange est nul ( $i = 0$ ).

En polarisant négativement l'électrode par rapport à la solution, il se produit une élévation de son niveau de Fermi, ce qui entraîne l'apparition d'un courant global cathodique par écoulement d'électrons de l'électrode vers l'espèce oxydante du couple (**Fig. II-1**).

Inversement, la polarisation positive d'une électrode abaisse son niveau de Fermi; elle peut ainsi accueillir des électrons de l'espèce réduite du couple, le courant global est alors anodique

La vitesse des échanges électroniques, c'est-à-dire la valeur de la densité  $i$  du courant faradique pour une polarisation donnée, dépend en premier lieu de la forme de la barrière du potentiel dans la double couche.

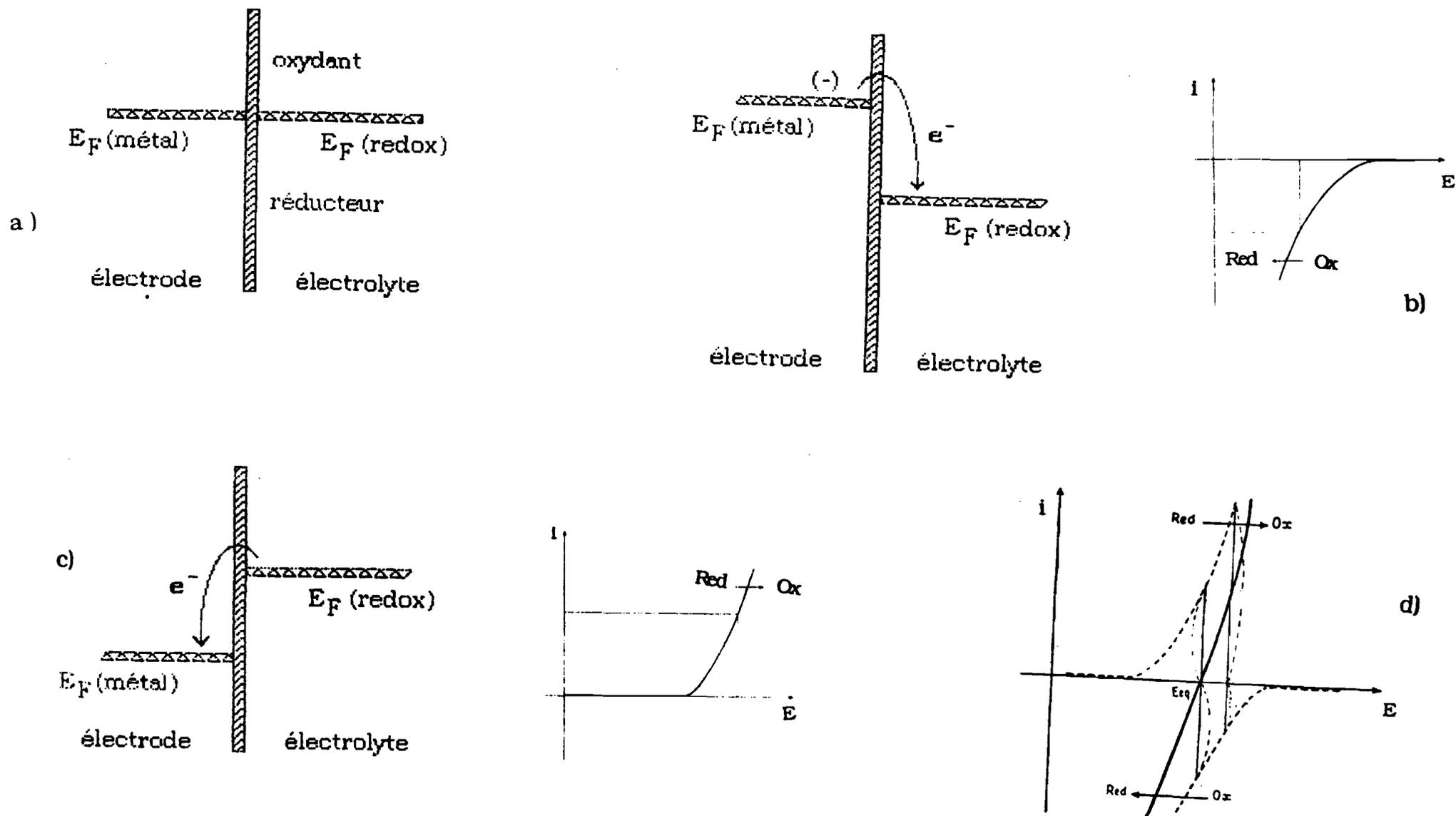


Fig. II-1 : Diagramme énergétique et courbe voltampérométrique d'un couple métal-électrolyte : a) en équilibre , b) sous polarisation cathodique , c) sous polarisation anodique , d) et courbe intensité- potentiel correspondante .

### II.2.2 - JONCTION CRISTAL/ ELECTROLYTE

La jonction semi-conducteur/électrolyte présente de très nombreuses similitudes avec la jonction semi-conducteur/métal, bien connue des Physiciens du Solide.

Les méthodes de caractérisation électronique des semi-conducteurs sont en effet très voisines de celles qui utilisent les propriétés des diodes de SCHOTTKY. Toutefois, si la jonction cristal/solution est plus facile à mettre en oeuvre, il intervient de nombreux phénomènes qui compliquent l'interprétation des résultats.

Expérimentalement, la mise en contact d'un semi-conducteur et d'une solution contenant un couple rédox provoque une évolution du système vers un état d'équilibre caractérisé par l'égalisation des deux niveaux de Fermi (**Fig. II-2**). A l'équilibre, il se produit des transferts de charges à l'interface avec formation des couches électriquement chargées [29-31], apparition des champs électriques localisés au voisinage de l'interface. Pour comprendre les phénomènes observés il est nécessaire de connaître la structure de la jonction cristal-liquide au voisinage de l'interface. Ainsi nous sommes amenés à décrire les couches de Helmholtz et de Gouy (côté électrolyte) et la couche de charge d'espace (côté semi-conducteur) .

### II.2.3 - Couche de Helmholtz

Elle est située dans le liquide au voisinage immédiat de la surface du cristal. Elle est constituée par deux plans chargés (**Fig. II-3**) :

1 - le plan interne de Helmholtz (PIH) au voisinage immédiat de l'électrode étudiée, contient des molécules de solvant et aussi certaines espèces (ions, molécules) qui sont spécifiquement adsorbées; le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé PIH et son abscisse mesurée par rapport à l'électrode est  $x_1$ .

2 - le plan externe de Helmholtz (PEH) constitue le lieu des centres des ions solvatés les plus voisins de l'électrode. L'interaction entre les ions solvatés et le cristal met en jeu des forces électrostatiques à grande distance de sorte que cette interaction est indépendante des propriétés chimiques des ions . Ces ions sont dits non spécifiquement adsorbés.

Les deux plans, PIH et PEH, de polarités opposées, sont séparés par une distance de l'ordre de grandeur d'un diamètre moléculaire  $d$ . Ils s'avèrent équivalents à un condensateur à plaques parallèles pour lequel la relation entre la densité de charge stockée  $\sigma_h$  et la tension  $V$  s'exprime par :

$$\sigma_h = (\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot V) / d \quad (\text{II-1})$$

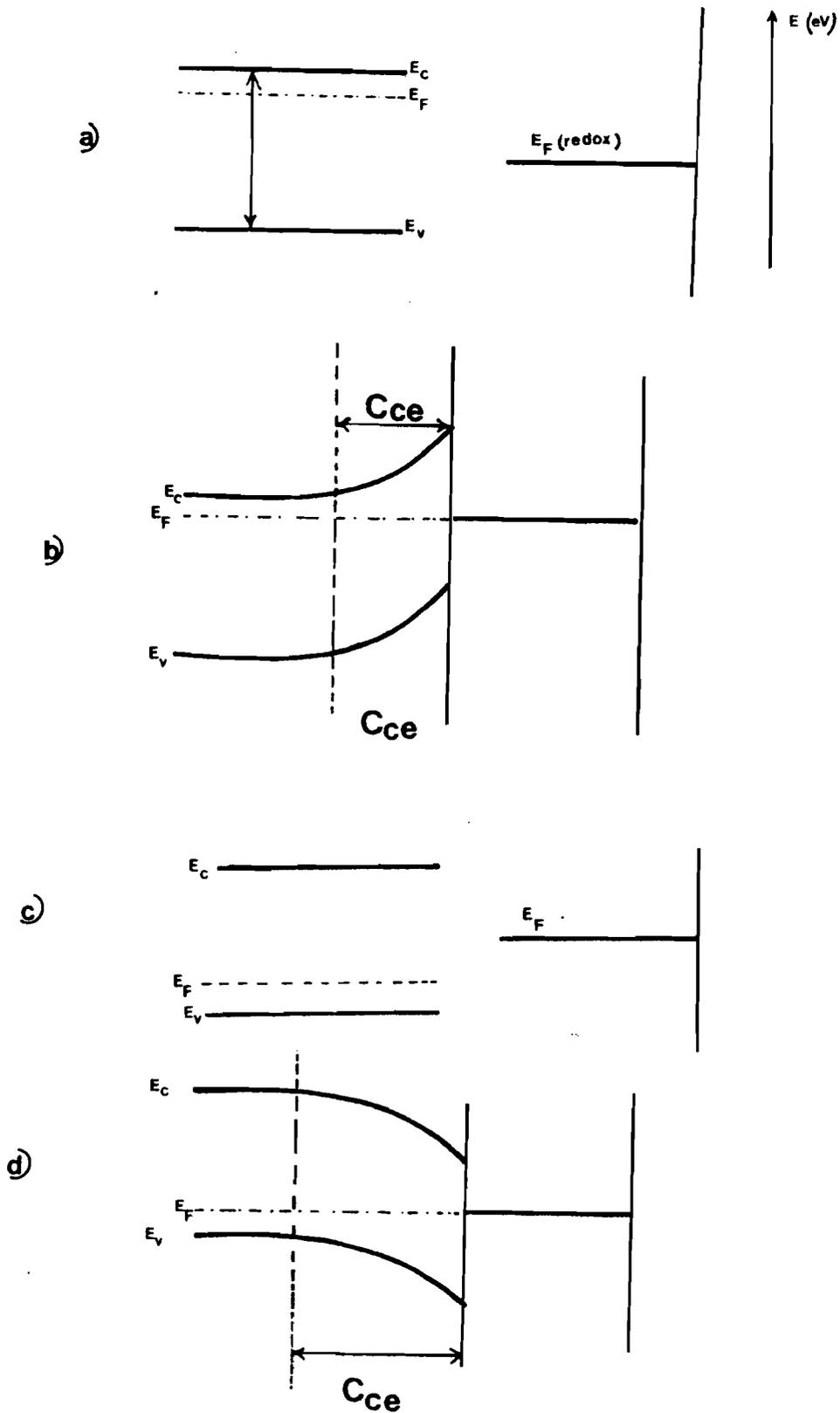


Fig. II-2 : Formation de jonction à l'obscurité entre S.C. et une solution :  
pour type n: a) avant la jonction ; b) après la jonction  
pour type p : c) avant la jonction ; d) après la jonction

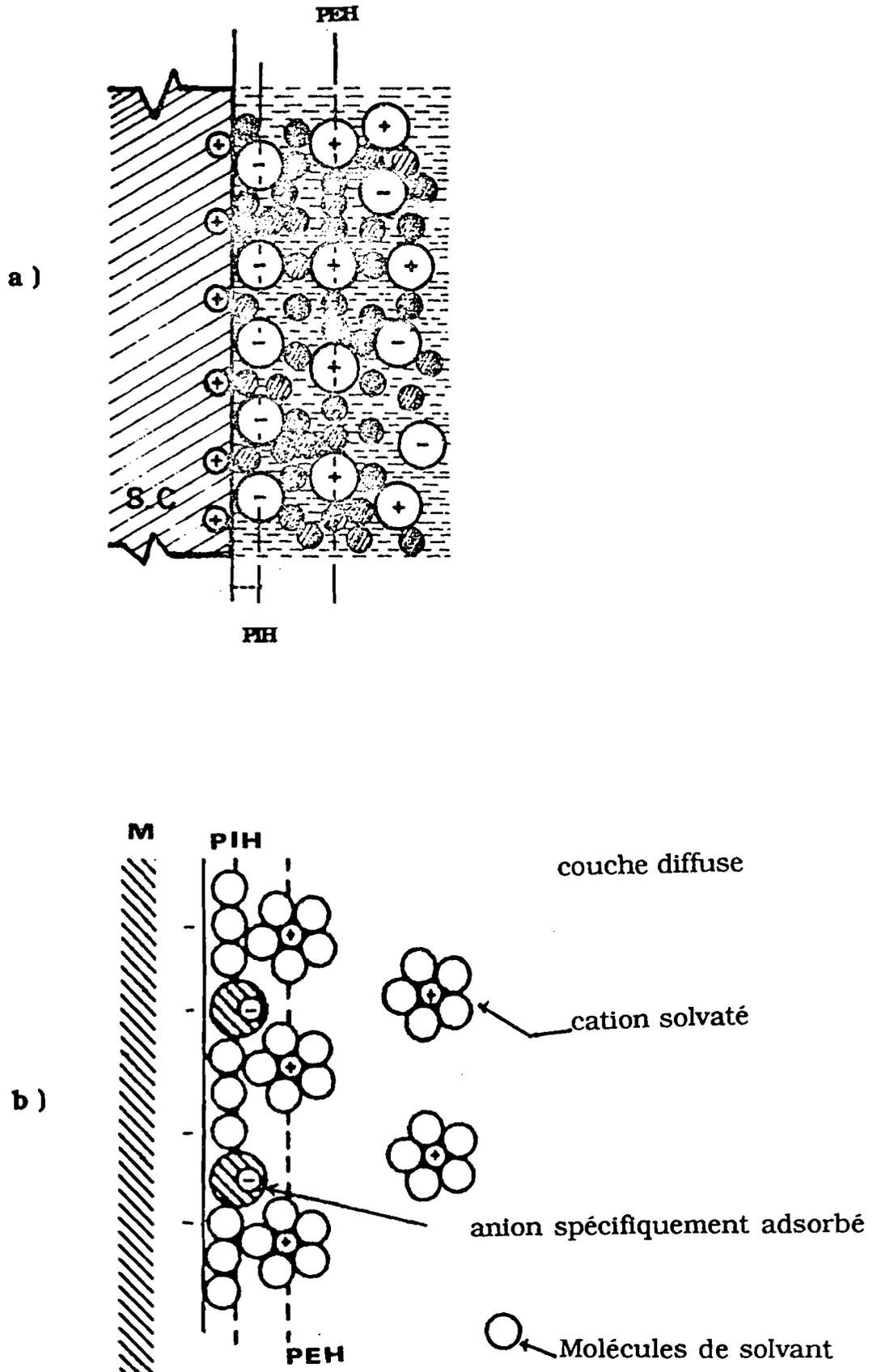


Fig. II-3- : Modèle de la double couche de Helmholtz :  
 a) à l'interface S.C. /Solution d'après la référence [30].  
 b) à l'interface Métal /Solution d'après la référence [29].

Les grandeurs  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  représentent respectivement la constante diélectrique du milieu aqueux et la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12}$  S.I.). En négligeant les phénomènes de solvatation, le diamètre moléculaire est voisin de 0,5 nm.

La capacité différentielle  $C_H$  est donnée par la relation:

$$C_H = d\sigma/dV = \epsilon \cdot \epsilon_0/d \quad (\text{II-2})$$

La rotation des molécules d'eau étant plus difficile au voisinage immédiat de la surface que dans le liquide, on prend pour  $\epsilon$  une valeur généralement de 5 et on obtient une valeur de  $C_H = 0,1 \text{ F m}^{-2}$ . Cette capacité est très souvent négligée car elle est en série et très supérieure à celles apparaissant dans le semi-conducteur.

#### II.2.4. - Couche de Gouy-Chapman

GOUY et CHAPMAN stipulent sur l'existence d'une couche diffuse de charges en solution. En effet, en raison de l'agitation thermique, les ions non spécifiquement adsorbés seraient situés dans une région tridimensionnelle appelée couche diffuse qui s'étend à partir du sein de la solution jusqu'au PEH. L'excès de densité de charge dans la couche diffuse est appelé  $\sigma_d$ .

La distance moyenne de séparation de charges diminue lorsque l'électrode est fortement polarisée (ou lorsque l'électrolyte est très concentré), ce qui entraîne par conséquent une augmentation de la capacité différentielle diffuse  $C_d$ .

La concentration d'espèces dans une tranche de solution est donnée l'équation :

$$n_i = n_i^0 \cdot \exp(-Z_i \Phi e/k.T) \quad (\text{II-3})$$

Dans cette expression:

$n_i^0$  mesure la concentration dans une tranche de référence éloignée de l'électrode.

$\Phi$  représente le potentiel mesuré au sein de la tranche.

$Z_i$  traduit la charge électronique de l'ion  $i$ .

Les symboles  $e$ ,  $k$ ,  $T$  ont leur signification habituelle.

Le potentiel  $\Phi$  de la solution décroît toujours en fonction de la distance  $x$  à la surface de l'électrode ; la décroissance est progressive et  $x$  tend vers une forme exponentielle.

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(-K \cdot x) \quad (\text{II-4})$$

Dans cette expression  $\Phi_0$  mesure le potentiel à  $x = 0$  par rapport au sein de la solution, tandis que l'inverse de  $K$  caractérise l'épaisseur de la couche diffuse.

Pour une électrode fortement chargée, la chute de potentiel est rapide, car la couche diffuse est relativement compacte (**Fig. II-4**).

La couche de Gouy se comporte comme un condensateur, dont la capacité différentielle  $C_G$  vaut :

$$C_G = -\sqrt{\frac{2 Z^2 \cdot e^2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot n_i^0}{k \cdot T}} \cdot \cos h \frac{Z \cdot e \cdot \Phi_0}{2 k \cdot T} \quad (\text{II-5})$$

$C_G$  est négligeable dans les mesures d'impédance.

### II.2.5 - Couche de charge d'espace

Au voisinage de l'interface semi-conducteur/électrolyte, il apparaît un champ électrique  $\vec{E} = -dV/dx$  ; le potentiel électrostatique varie, ce qui a pour effet d'engendrer une courbure de bandes.

Si  $V_M$  représente le potentiel au coeur du cristal et  $V_x$  le potentiel en un point d'abscisse  $x$  du cristal ( $x = 0$  représente l'interface, le bas de la B.C. est situé à un niveau :

$$E_c(x) = E'_c - q_0 \cdot [V_x - V_M] \quad (\text{II-6})$$

$E'_c$  étant la position de la B.C. au coeur du cristal.

La position de la B.V. suit une loi identique.

En surface, les bords des bandes B.C. et B.V. sont à des niveaux  $E_{cs}$  et  $E_{vs}$  ; leur position conditionne les phénomènes de transfert de charge. Suivant la valeur du potentiel appliqué au cristal, trois régimes peuvent se présenter pour un semi-conducteur de type n (**Fig. II-5**).

#### II.2.5.1 - Couche d'appauvrissement

En régime d'appauvrissement, les B.V. et B.C. se courbent vers le haut au fur et à mesure qu'elles tendent vers la surface du cristal : la bande de conduction s'éloigne du niveau de Fermi; il y a alors désertion des électrons vers l'intérieur du cristal de plus basse énergie.

Il apparaît une zone d'épuisement, appelée aussi zone de charge d'espace, qui comporte une densité de porteurs majoritaires très inférieure à celle observée dans la masse du cristal. La courbe traduisant la distribution des por-

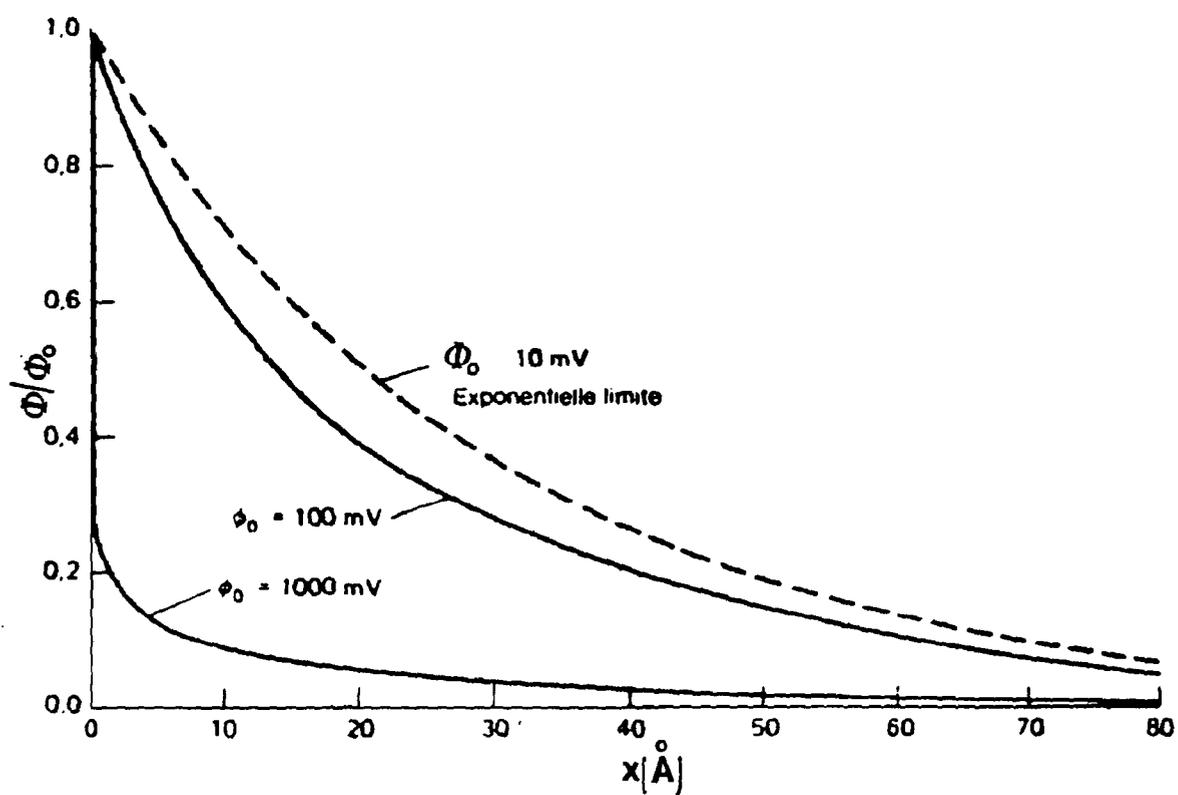


Fig. II-4 : Profil de potentiel à l'intérieur de la couche diffuse dans le modèle Gouy et Chapman d'après [29].

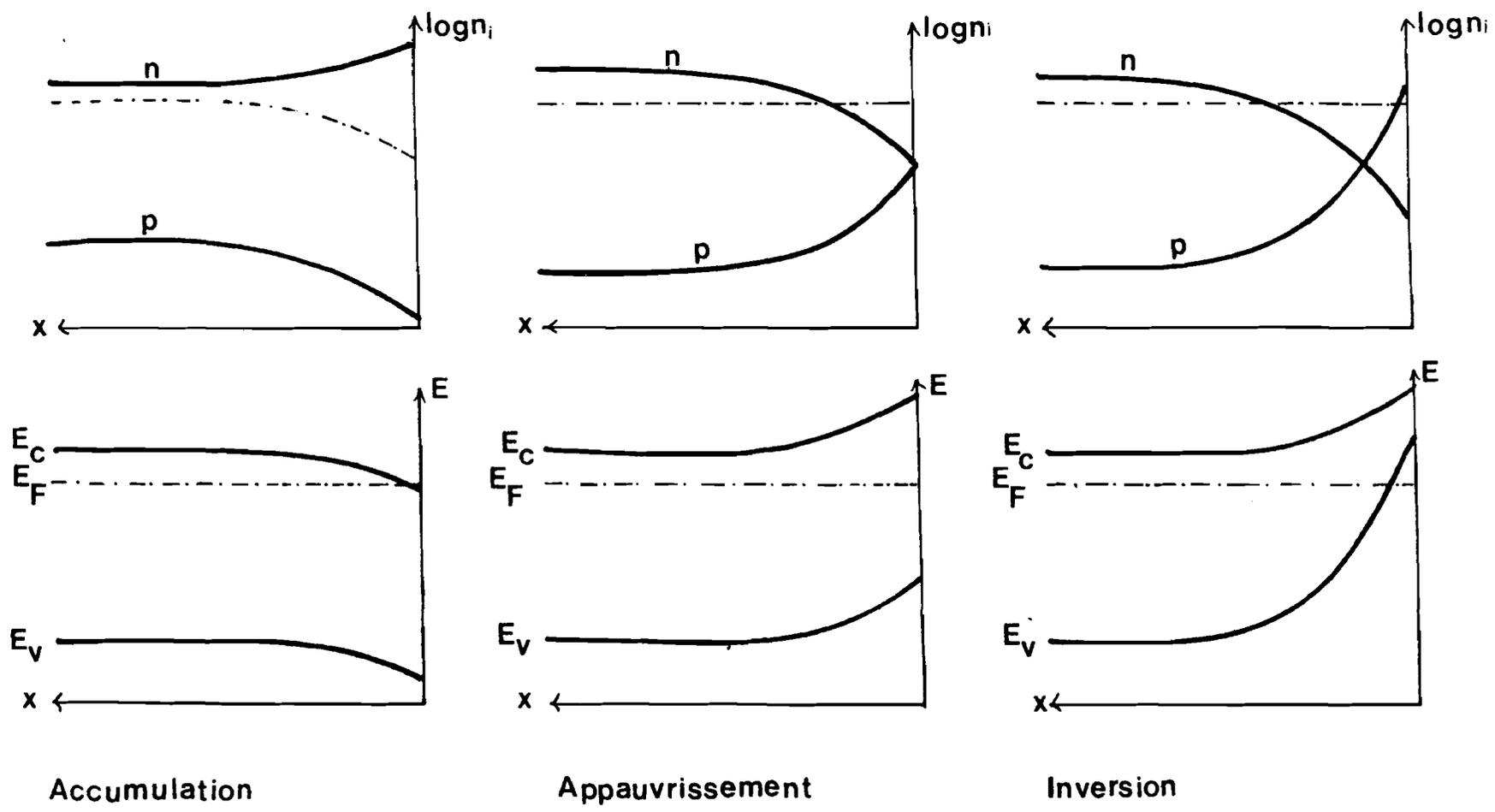


Fig. II-5 : Distribution des porteurs et courbures de bandes.

teurs dans la masse du cristal, de la forme  $\log n_i = f(x)$ , indique bien une forte concentration des porteurs majoritaires dans la masse du cristal.

### II.2.5.2 - Régime d'accumulation

En régime d'accumulation, les bandes ont leur concavité tournée vers le bas à l'approche de la surface ( $E_{CS} < E_{CM}$ ). Cette dernière se trouvant alors à un niveau d'énergie moins élevé que dans la masse du cristal, les porteurs majoritaires tendent à s'y accumuler; la zone de charge d'espace est ici une zone riche en porteurs majoritaires et elle a une épaisseur très limitée.

La courbe de distribution des porteurs,  $\log n_i = f(x)$ , traduit bien le phénomène : la concentration des porteurs majoritaires augmente au voisinage de l'interface, tandis que la concentration des porteurs minoritaires serait plus forte dans la masse.

### II.2.5.3 - Régime d'inversion

En régime d'inversion, le bord de la B.V. en surface se trouve à un niveau d'énergie supérieur au niveau de Fermi; à l'équilibre, il y a accumulation de porteurs minoritaires dans un domaine très limité au voisinage de la surface, de sorte que le semi-conducteur se comporte comme s'il était du type p.

Les courbes  $\log n_i = f(x)$  illustrent bien ce phénomène : à l'interface, la concentration des porteurs minoritaires augmente, tandis que celle des porteurs majoritaires diminue.

Ces trois régimes s'observent également dans le cas d'un semi-conducteur de type p.

## II.2.5.4 - Propriétés de la Jonction

### II.2.5.4.1 - Etude de la Zone de charge d'espace en régime d'appauvrissement

Ce régime se rencontre lorsque le niveau de Fermi de la solution est situé au voisinage du milieu de la bande interdite. A l'équilibre, le semi-conducteur se trouve en régime d'appauvrissement.

Comme déjà signalé ci-dessus, la couche de charge d'espace (ou zone d'appauvrissement) comporte alors une densité de porteurs majoritaires très inférieure à celle observée dans la masse du cristal.

La variation du potentiel électrostatique  $V_x$  à la distance  $x$  de la surface du semi-conducteur, de constante diélectrique  $\epsilon$  ( $\epsilon$  est par exemple égal à 10 pour  $WSe_2$ , à 6,8 pour  $MoSe_2$  et à 12,5 pour  $InP$ ) est régie par la loi de Poisson :

$$d^2V/dx^2 = -\rho(x)/\epsilon.\epsilon_0 \quad (\text{II-7})$$

La fonction  $\rho(x)$  qui intervient dans cette équation (II-7) représente la densité de charge (ou densité d'atomes donneurs de charge non compensée par des porteurs  $n$ ). Elle s'exprime en fonction du niveau de dopage  $N_D$  du semi-conducteur et du nombre de porteurs  $N_x$  à la distance  $x$

$$\rho(x) = q_0 . (N_D - N_x) \quad (\text{II-8})$$

Comme  $N_x$  dépend aussi de  $N_D$  et des potentiels  $V_M$  du coeur de l'échantillon et  $V_x$  du point placé à la distance  $x$  :

$$N_x = N_D \exp\left[-\frac{q_0}{k.T} (V_M - V_x)\right] \quad (\text{II-9})$$

l'équation de Poisson s'écrit finalement :

$$\frac{\delta^2 V}{\delta x^2} = \frac{N_D q_0}{\epsilon . \epsilon_0} \left[ 1 - \exp\left[-\frac{q_0}{k.T} (V_M - V_x)\right] \right] \quad (\text{II-10})$$

Un calcul complet de cet état aboutit à une expression générale donnant la charge totale par unité de surface située dans la zone d'appauvrissement :

$$Q_{ce} = \left( 2 N_D q_0 \epsilon . \epsilon_0 \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ |V_{ce}| - \frac{k.T}{q_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-11})$$

La capacité différentielle de la zone de charge d'espace s'écrit alors :

$$C_{ce} = \frac{dQ_{ce}}{dV_{ce}} = \left[ \frac{q_0 . N_D \epsilon . \epsilon_0}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ |V_{ce}| - \frac{k.T}{q_0} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II-12})$$

Cette capacité est mesurable par la méthode de spectroscopie d'impédance : le principe repose sur le fait qu'une tension alternative appliquée au semi-conducteur agit par la zone de charge d'espace et donne naissance à un courant, à condition que les bords des bandes en surface conservent les mêmes niveaux. La surface du cristal se comporte alors comme un condensateur de capacité  $C_{CE}$  .

Si le potentiel en surface reste invariant par modification de la valeur moyenne de la tension appliquée  $V_{CE}$ , la capacité  $C_{CE}$  de la couche de charge d'espace dépend du potentiel appliqué  $E$  et d'une grandeur  $E_{fb}$ , connue sous le nom de potentiel de bande plate, qui définit le potentiel pour lequel la courbure de bande est nulle. Cette capacité est alors donnée par la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{ce}^2} = \frac{2 \left[ E - E_{fb} - \frac{k.T}{q_0} \right]}{[q_0 \cdot N_D \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0]} \quad (II-13)$$

Compte tenu des valeurs numériques des constantes ( $q_0 = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C et  $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> en S.I.), l'expression  $k.T/q_0$  est donc négligeable à  $T = 300$  K, puisque numériquement égale à 25,9 mV pour  $T = 300$ K.

Dans ces conditions, l'expression (II-13) se simplifie de sorte que la courbe  $1/C_{ce}^2 = f(E)$  se réduit à celle d'une droite dont la pente  $p$  permet de déterminer le niveau du dopage du semi-conducteur ( $p = 2/q_0 \cdot N_D \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0$ ).

Le potentiel d'ordonnée nulle ( $1/C_{ce}^2 = 0$ ) fournit la valeur du potentiel de bande plate  $E_{fb}$  qui permet de placer, dans l'échelle des potentiels électrochimiques, les divers niveaux d'énergie du S.C. en surface.

Bien que les courbes de Mott-Schottky aient été utiles pour caractériser l'interface S.C./solution, elles doivent être employées avec précaution, parce que des effets perturbateurs dus aux états de surface peuvent causer des déviations.

Les paramètres obtenus doivent être indépendants de la fréquence employée dans les mesures de capacités.

#### II.2.5.4.2 - Etats de surface

Le cas précédent s'applique en réalité lorsque les porteurs, majoritaires et minoritaires, sont libres de se déplacer vers la surface et qu'ils ne s'y fixent pas.

En revanche, dans le cas où ils sont piégés à l'interface par la présence d'états de surface, il convient de modifier la théorie de la charge d'espace par suite de la perturbation des champs et des différences de potentiel régnant à l'interface. Une haute densité d'états de surface parvient même à faire disparaître la charge d'espace, transformant ainsi la jonction semi-conducteur/électrolyte en une jonction métal/électrolyte.

En pratique, les états de surface proviennent de trois types différents de perturbations:

1 - les états électroniques superficiels du cristal qui engendrent des discontinuités de potentiel capables de créer des niveaux permis dans la bande interdite.

2 - les orbitales non-liantes des atomes de la surface peuvent interagir avec les espèces de l'électrolyte pour donner une adsorption spécifique d'atomes.

3 - la présence d'un mince film solide (dépôt métallique ou oxydation) résultant d'une attaque (corrosion ou passivation) de l'interface.

## II-2.6 - PHOTO-ELECTROCHIMIE

### II.2.6.1 - Principe

Le comportement de la jonction S.C./électrolyte est complexe, car il dépend de nombreux facteurs tels que :

- la structure de l'électrolyte,
- l'existence d'états de surface,
- l'illumination.

Lors de l'immersion d'un S.C. intrinsèque dans un électrolyte contenant un couple rédox caractérisé par son potentiel  $E_{redox}$ , le niveau de Fermi  $E_F$  du S.C. s'aligne sur le potentiel  $E_{redox}$  à l'équilibre.

Si ce dernier se situe plus bas en énergie (**Fig. II-6**), il va se produire un écoulement électronique du semi-conducteur vers la solution. Les conséquences de ce phénomène se traduisent alors par un appauvrissement de l'interface en porteurs majoritaires, par la courbure de bandes du S.C. et par la création d'une zone de charge d'espace dans ce dernier. La zone de charge d'espace constitue ainsi une jonction.

L'augmentation à l'obscurité du potentiel d'une électrode semi-conductrice, n'engendre aucun courant (ou, à la rigueur, un très faible courant) parce qu'il y a peu de trous susceptibles de favoriser la photo-oxydation du couple redox en solution.

Si cette jonction est éclairée avec une lumière dont les photons ont une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, elle absorbe des photons.

Cette absorption engendre la création des paires électrons-trous qui peuvent soit disparaître aussitôt par recombinaison, soit être séparées par le champ électrique établi par la zone de charge d'espace. Ce champ devient plus faible qu'il ne l'était à l'obscurité et il en résulte une courbure de bandes moindre. Le potentiel au sein du semi-conducteur tend à se rapprocher du potentiel de bande plate  $E_{fb}$ .

Les trous sont alors drainés vers la surface où ils peuvent:

1 - réaliser une réaction utile en oxydant l'espèce réductrice du couple rédox :

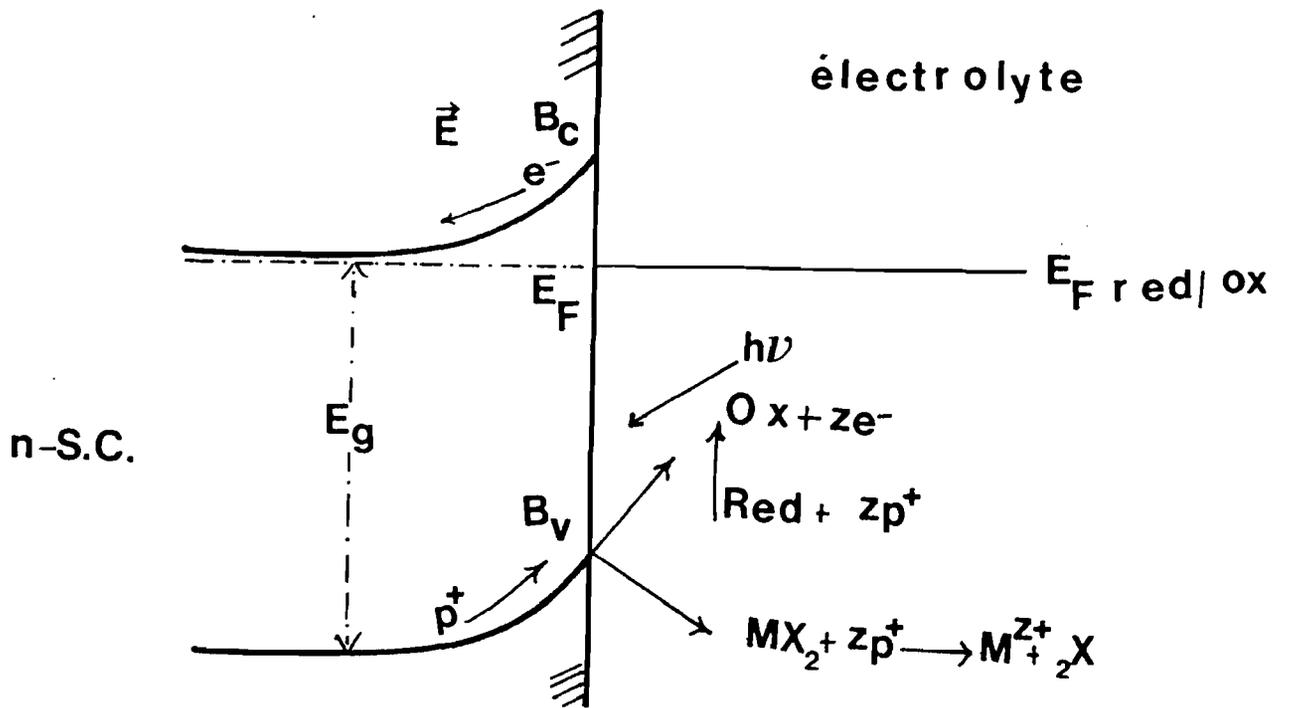


Fig. II-6 : a) Schéma de fonctionnement d'une jonction n-S.C./électrolyte.

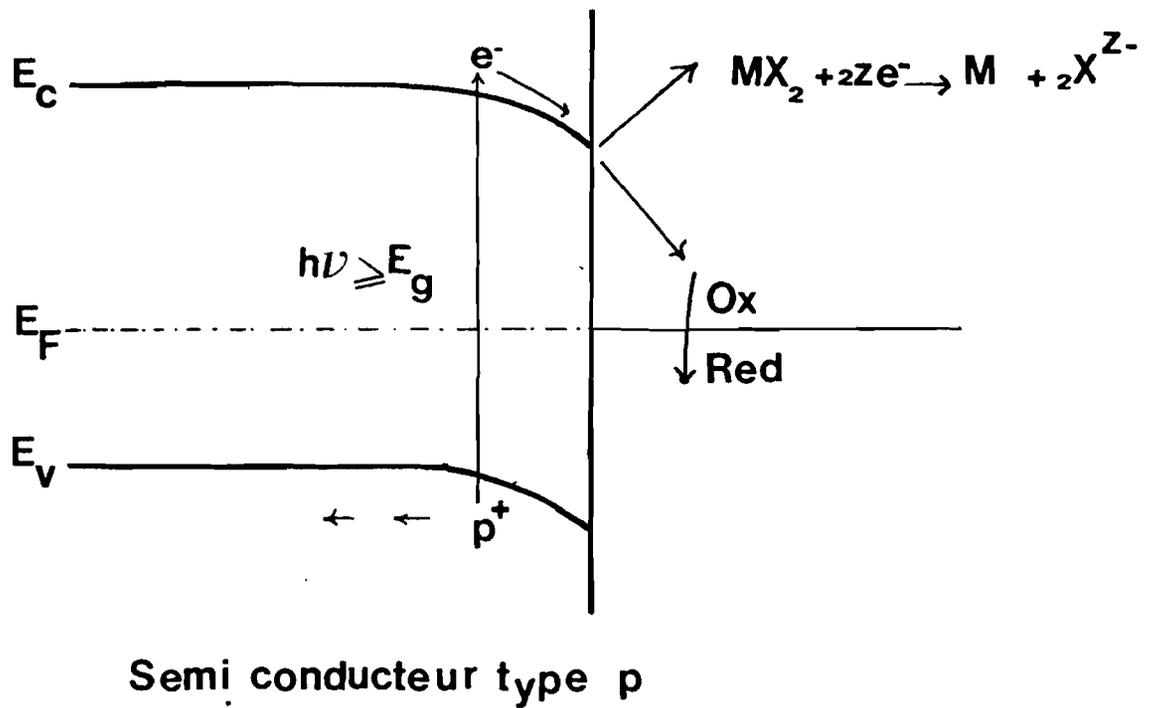


Fig. II-6 -b: Schéma de fonctionnement d'une jonction p-S.C./électrolyte.



La photo-oxydation intervient pour des potentiels moins positifs que ceux qui sont nécessaires pour effectuer l'opération sur une électrode de métal inerte ; elle représente la contribution de l'énergie lumineuse à l'amorce du processus d'oxydation. Pour cette raison, de tels processus sont appelés réactions photo-assistées à l'électrode.

2 - provoquer une décomposition du S.C. en détruisant une liaison (par exemple, dans GaP, GaAs, CdTe, InP,...), ce qui explique la durée d'utilisation réduite de telles électrodes et leur manque de fiabilité pour une utilisation appliquée. La stabilité de l'électrode dépend donc sensiblement de la position du bord supérieur de la B.V. par rapport au niveau de Fermi du couple rédox.

Les électrons sont pour leur part transférés par le circuit extérieur vers la contre-électrode, généralement constituée d'un fil de Pt, où ils favorisent la réduction de l'espèce oxydante du couple :



La circulation des électrons engendre alors un courant électrique qui peut être utilisé dans le circuit extérieur.

Le bilan global de cette opération se traduit ainsi par le passage d'un courant électrique dans le circuit semi-conducteur/électrolyte/contre-électrode, sans consommation d'espèce chimique en solution ; le système est auto-généré.

Le photo-courant  $I_{ph}$  mesure l'accroissement de courant observé entre les courants  $I_{écl}$  et  $I_{obs}$  respectivement mesurés à l'éclairement et dans l'obscurité :

$$I_{ph} = I_{écl} - I_{obs} \quad (II-14)$$

L'irradiation d'une électrode S.C. de type n favorise la photo-oxydation en donnant naissance à un **photo-courant anodique** par injection de trous en solution; il en résulte que  $I_{écl} \gg I_{obs}$ .

Dans le cas d'un S.C. type p, le champ dans la région de charge d'espace déplace les électrons vers la surface et les trous vers le coeur du matériau ; l'irradiation entraîne par conséquent un **photo-courant cathodique**, ce qui se traduit par  $I_{écl} \ll I_{obs}$  et des réductions photo-assistées.

La jonction S.C./électrolyte ressemble étroitement à la barrière de Schottky qui caractérise la jonction S.C./métal. Cette analogie est particulièrement frappante lorsqu'il est possible de négliger la cinétique des réactions à l'interface.

L'influence sur le photocourant de divers paramètres :

---

- conductivité,
- potentiel appliqué,
- longueur d'onde,
- durée de vie des porteurs minoritaires,
- coefficient d'absorption

s'explique à l'aide du modèle de Gartner, largement utilisé et exploité par certains auteurs [30], qui repose sur l'existence de barrières de Schottky. **GINLEY** et **BUTLER** [32,33] ont remarqué que, généralement, dans le cas de S.C. à large bande interdite, seules les propriétés S.C. déterminent les processus de photo-réponses, les cinétiques des réactions d'électrodes n'intervenant pas.

Lorsque les courbes  $I_{ph}$  varient linéairement avec l'intensité lumineuse, l'interface S.C./électrolyte se traite comme une barrière de Schottky (**Fig. II-7**).

La lumière incidente qui arrive à la surface du S.C. est absorbée par celui-ci sous l'effet d'un coefficient d'absorption  $\alpha$ , de telle sorte qu'à la distance  $x$  de la surface, l'énergie lumineuse dissipée par unité de longueur peut s'écrire :

$$g(x) = \Phi_0 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (\text{II-15})$$

Dans cette expression,  $\Phi_0$  correspond au flux de photons : c'est donc l'intensité totale absorbée.

Le photocourant observé a deux origines dues :

1 - l'une, aux porteurs générés dans la zone d'épuisement (ou zone de déplétion),

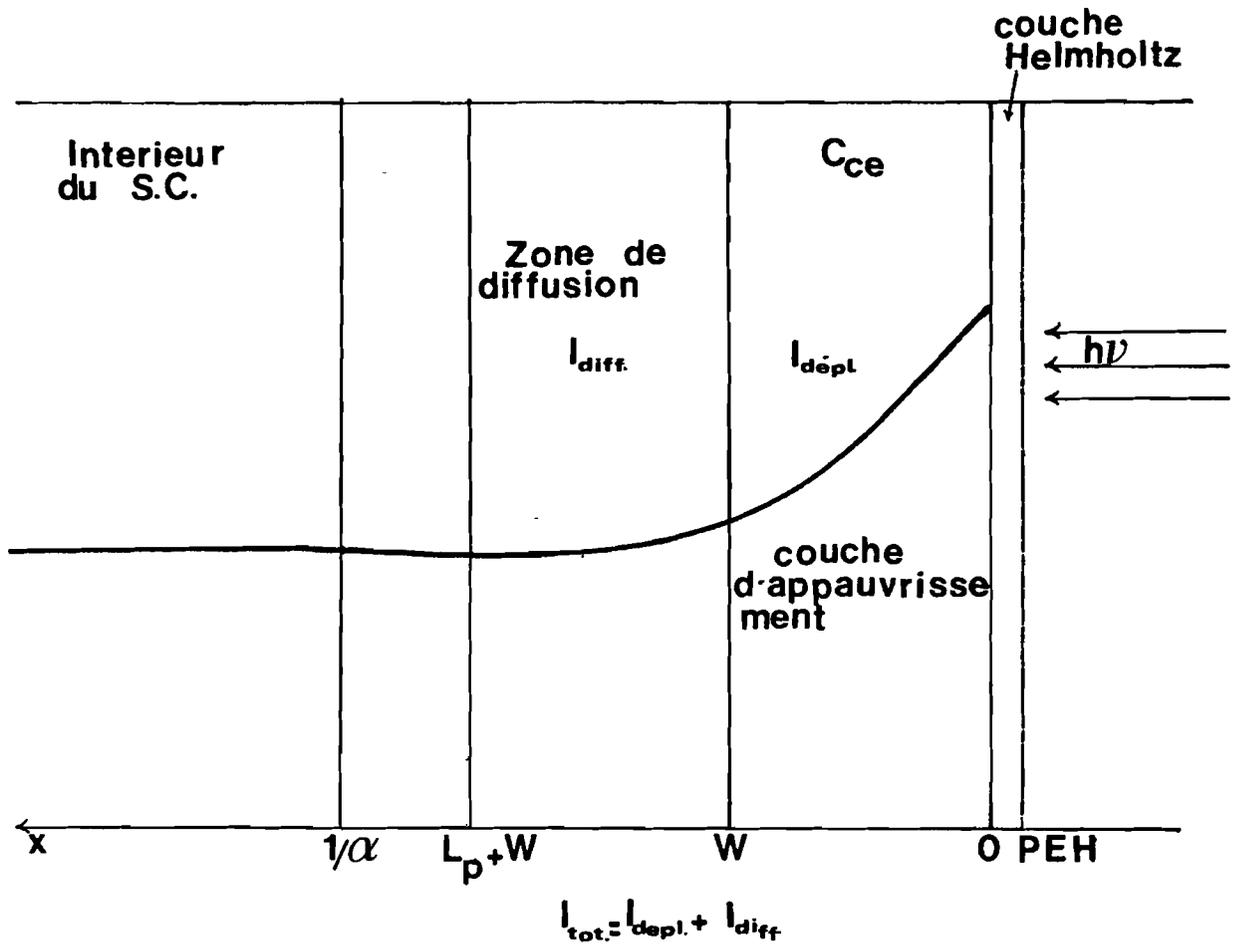
2 - l'autre aux porteurs générés dans la masse du cristal et qui diffusent dans la zone de charge d'espace.

Si tous les porteurs générés dans la zone de déplétion contribuent au photo-courant, leur contribution est donnée par l'expression :

$$I_{dép} = q \cdot \int_0^W g(x) \cdot dx = -q \cdot \Phi_0 \cdot [\exp(-\alpha \cdot W) - 1] \quad (\text{II-16})$$

Cette expression fait intervenir la largeur de la zone de déplétion (ou zone de charge d'espace) qui peut s'écrire sous la forme :

$$W = W_0 \cdot (E - E_{fb})^{1/2} \quad (\text{II-17})$$



**Fig. II-7 :** Modèle de Gartner :  $1/\alpha$  (profondeur de pénétration de la lumière),  $W$  ( largeur de la couche de charge d'espace ),  $L_p$  ( longueur de diffusion des porteurs minoritaires ) ,PEH ( plan externe Helmholtz )

$W_0$  mesure par définition la largeur  $W$  de la zone d'épuisement pour un potentiel appliqué de 1 V. Il s'exprime en fonction de grandeurs déjà définies :

$$W_0 = \left[ \frac{2 \epsilon}{q \cdot N_D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-18})$$

La contribution de la diffusion au photocourant est obtenue en résolvant l'équation de diffusion des trous :

$$D_p \cdot \frac{\delta^2 p}{\delta x^2} - \frac{p - p_0}{\tau} + g(x) = 0 \quad (\text{II-19})$$

dans laquelle :

$D_p$  = coefficient de diffusion des trous

$p$  = densité des trous hors d'équilibre à la distance  $x$

$p_0$  = concentration des trous à l'équilibre sous obscurité

$\tau$  = durée de vie des trous en excès.

Les conditions aux limites s'écrivent :

$$p = p_0 \quad \text{pour } x = 0$$

$$p = 0 \quad \text{pour } x = W$$

Elles ne sont toutefois valables que lorsque  $W$  est grand; cette approximation n'est plus bonne si  $W \rightarrow 0$ , ou lorsqu'un faible potentiel est appliqué à la zone d'épuisement.

**WILSON [34]**, en revanche, a établi l'expression du photocourant  $I_{dif}$  de diffusion en utilisant des conditions aux limites plus complexes :

$$I_{dif} = q \cdot \Phi_0 \frac{\alpha \cdot L_p}{1 + \alpha \cdot L_p} \exp(-\alpha \cdot W) + q \cdot p_0 \cdot \frac{D_p}{L_p} \quad (\text{II-20})$$

en faisant appel à la longueur  $L_p$  de diffusion des trous. Pour les S.C. à large bande interdite, le dernier terme l'équation (II-20) s'avère négligeable.

En combinant les deux contributions (II-16) et (II-20), le photocourant total correspond à l'expression :

$$I_{\text{tot}} = I = q \cdot \Phi_0 \left[ 1 - \frac{\exp \left[ -\alpha \cdot W_0 \left[ E - E_{fb} \right]^{\frac{1}{2}} \right]}{1 + \alpha \cdot L_p} \right] \quad (\text{II-21})$$

Cette équation (II-21) exprime le fait que les porteurs minoritaires, générés en dehors de la zone d'épuisement, ne peuvent contribuer au photocourant que s'ils s'avèrent capables d'atteindre la zone de charge d'espace par diffusion. Cela implique qu'ils soient générés à l'arrière de la zone de charge d'espace sur une distance inférieure à leur longueur de diffusion  $L_p$ . Le reste des porteurs photogénérés se recombine dans la masse.

Une démonstration parallèle montre qu'au voisinage du bord des bandes, le coefficient d'absorption obéit à l'équation :

$$\alpha = A \left[ \frac{h \cdot \nu - E_g}{h \cdot \nu} \right]^{\frac{n}{2}} \quad (\text{II-22})$$

où  $A$  est une constante et  $n$  un exposant variable pris égal à l'unité pour une transition directe, mais à quatre pour une transition indirecte, l'existence de l'un ou l'autre type étant liée à la structure de bandes du S.C.

Les équations (II-21) et (II-22) décrivent complètement le comportement du photocourant dans une jonction de Schottky. Elles mettent ainsi en évidence les divers paramètres qui peuvent agir sur le gain en photocourant de manière notable :

- l'intensité lumineuse,
- la nature de l'électrolyte,
- la longueur d'onde du rayonnement,
- le potentiel appliqué,
- le niveau de dopage ou densité des porteurs majoritaires,
- la longueur de diffusion,
- le potentiel de bande plate.

Il a été aussi remarqué que les mesures des capacités pour certains systèmes dépendent fortement de l'histoire de l'échantillon (état de surface, espèces absorbées) et de l'électrolyte, et que par conséquent, la linéarité des courbes de Mott-Schottky est difficile à obtenir. Dans ces conditions, les mesures de photo-courant à différentes longueurs d'onde, permettent d'accéder au potentiel de bande plate.

Lorsque  $\alpha \cdot L_p \ll 1$ , un développement limité de l'exponentielle de l'équation (II-20) conduit à:

$$E - E_{fb} = [\alpha \cdot W_0 \cdot q \cdot \Phi_0]^{-2} \quad (\text{II-23})$$

La courbe  $E = f(I^2)$  permet alors de déterminer  $E_{fb}$ . L'approximation est meilleure à des grandes longueurs d'onde, lorsque le coefficient d'absorption devient alors très petit; la validité de l'expression reste douteuse pour de très faibles potentiels appliqués.

### II.2.6.2 - Influence du solvant

Les réactions électrochimiques affectent aussi l'électrolyte où plonge l'électrode considérée. Généralement, celui-ci est constitué soit d'eau bidistillée, soit d'eau contenant une concentration connue d'un sel ionique. Ainsi, un semi-conducteur de type n, soumis à un potentiel anodique, favorisera la réaction d'oxydation de l'eau avec la production d'oxygène gazeux :

1 - en milieu acide, la réaction se formule :



2 - en milieu basique, elle s'écrit :



Des réactions de corrosion ou de passivation peuvent dès lors prendre naissance et modifier la composition chimique de la surface.

En revanche, l'application d'un potentiel cathodique à l'électrode de travail provoque une réaction électrochimique correspondant à la réduction de l'eau :

1 - en milieu acide, la réaction se formule :



2 - en milieu basique, elle s'écrit :



Le dégagement d'hydrogène s'accompagne parfois de plusieurs phénomènes intéressant la surface du S.C. :

- passivation de celle-ci,
- décomposition éventuelle du matériau.

Il existe une corrélation entre la décomposition cathodique et la chute de photo-luminescence dans la mesure où l'interaction de l'hydrogène gazeux avec les atomes de la surface provoque assez souvent la création de sites

peu recombinaisons. Il convient alors de définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir une surface peu perturbée électrochimiquement ou, à l'inverse, totalement transformée par un dégagement d'hydrogène.

### II.2.6.3 - Applications de la jonction

Les études de photoélectrochimie sont généralement envisagées avec deux objectifs distincts :

1 - tantôt elles visent à une meilleure connaissance de la **nature de l'interface** électrode/solution. A cet égard, des électrodes modifiées par utilisation d'hétéropolyacides, tels que  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_4$ , peuvent être rendues actives et sélectives vis à vis des processus chimiques.

Ces modifications permettent de mieux contrôler la cinétique de transfert d'électrons vis à vis de celle liée à la corrosion et de mieux adapter les bandes énergétiques des matériaux aux couples rédox en solution.

D'ailleurs l'évolution de la filière photovoltaïque montre que les traitements de surface permettent des améliorations spectaculaires du rendement.

2 - tantôt elles sont envisagées au niveau de leurs applications pratiques : en effet, la production d'un photo-courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique.

A l'éclairement, lorsque  $h\nu > E_g$ , par absorption de photons, le S.C. voit son potentiel évoluer vers un potentiel d'équilibre stationnaire  $V_0$  proche du potentiel de bande plate  $E_{fb}$ . Il en résulte un **photo-potentiel**  $\Delta V^*$  qui se comporte comme une f.e.m. pour le circuit extérieur.

Si l'électrode métallique (contre-électrode) est reliée à la face arrière du S.C. par une résistance  $R$ , le dispositif semi-conducteur/électrolyte/ contre-électrode est le siège d'un courant : il constitue une **cellule photo-électrochimique** qui permet la conversion directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique : c'est le principe qui régit le fonctionnement de nombreuses piles photo-chimiques, les piles photo-voltaïques par exemple ( **Fig. II-8**).

Ces dernières sont constituées d'une électrode S.C. et d'une contre-électrode. La réaction qui a lieu au niveau de la contre-électrode est la réaction inverse du processus photoassisté sur le S.C. La pile fonctionne idéalement en convertissant la lumière en électricité, sans changement dans la composition de la solution.

Très récemment, un grand intérêt a été porté aussi sur l'utilisation des électrodes S.C. photo-sensibles (du type n- $\text{TiO}_2$ ) pour la photo-électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire [35-39]. Un tel système offre des perspectives encourageantes pour une production peu coûteuse de l'hydrogène.

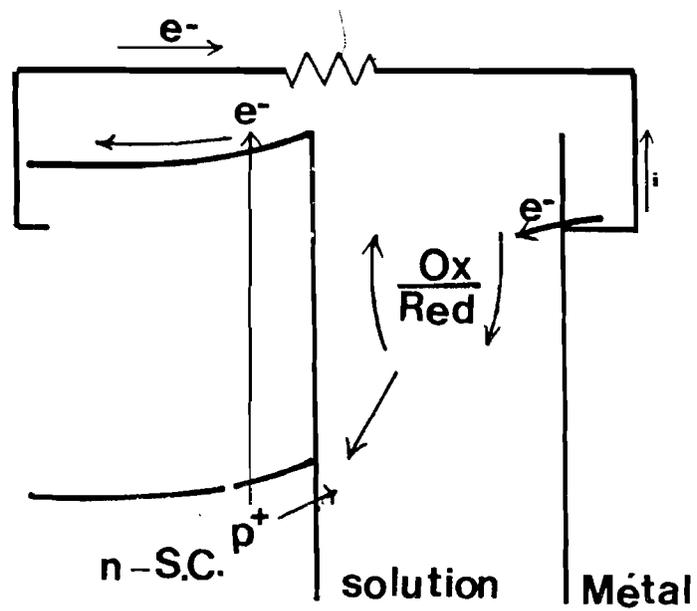


Fig. II-8 : Principe de fonctionnement de la pile photovoltaïque.

Il faut souligner enfin que l'utilisation industrielle des photo-électrodes passe par la possibilité de fabriquer économiquement des monocristaux de surface relativement grande.

## CHAPITRE III

# TRANSPORT EN PHASE VAPEUR et TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les méthodes de croissance cristalline présentent une telle diversité que l'élaboration d'un monocristal impose toujours une étude particulière et une délicate mise au point des conditions optimales d'obtention. Cependant, elles s'intègrent toutes dans le cadre de quelques méthodes générales :

1 - la croissance cristalline peut s'obtenir à partir d'une vapeur sursaturée présentant la même composition chimique que le cristal, c'est la **sublimation directe** : elle n'intéresse malheureusement qu'une classe restreinte de composés particulièrement stables et à tension de vapeur élevée [40].

2 - la croissance cristalline par sublimation indirecte, connue sous le nom de **transport en phase vapeur** (T.P.V.) s'applique à de très nombreux composés à haut point de fusion.

3 - la croissance cristalline d'un composé peut s'effectuer également à partir d'un **liquide sursaturé** présentant la même composition chimique, ou d'un liquide de composition différente, mais également sursaturé en ce composé. Elle n'entre pas dans le cadre de cette étude.

### III.1 - CRISTALLOGENESE PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

#### III.1.1 - INTRODUCTION

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 réversibles qui assurent dans une enceinte le déplacement d'un corps solide d'une zone donnée à une autre et ce, par l'intermédiaire de composés gazeux. Elles se produisent sous l'effet d'un gradient thermique et nécessitent ou non, selon la nature des éléments constitutifs du solide, l'emploi d'un agent de transport gazeux. Cette méthode fait appel à deux techniques :

1 - la **méthode du tube ouvert** (ou méthode du flux) qui est surtout employée pour les dépôts épitaxiaux : dans une enceinte, un courant gazeux balaie une source solide maintenue à la température  $T_1$ , et entraîne une certaine quantité de matières. A la distance  $d$  de la source une partie de la quantité de matière transportée en phase vapeur se dépose sur un substrat monocristallin orienté et maintenu à la température  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Ce procédé de dépôts permet l'obtention de couches épitaxiales de très bonnes qualités : épaisseur et homogénéité constantes.

Le rendement souvent médiocre, peut être amélioré en agissant sur les conditions thermiques, la vitesse de balayage, l'orientation et l'état de surface du substrat.

2 - la **méthode du tube scellé** est fréquemment utilisée pour la préparation de cristaux massifs ; l'agent de transport est recyclé de la température  $T_2$  (cristal en cours de croissance) à la température  $T_1$  (source).

C'est cette seconde méthode qui sera développée au cours de cette étude.

Quelle que soit la technique utilisée, la méthode de croissance en phase vapeur présente de nombreux avantages car elle permet :

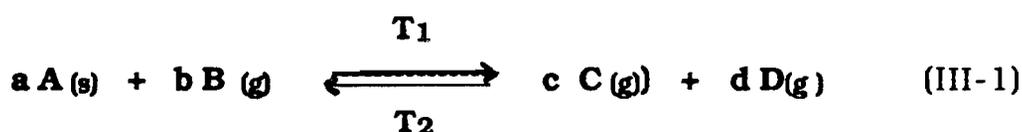
- le choix de l'agent de transport et de sa concentration,
- le choix de la nature de la charge initiale : éléments ou composés déjà synthétisés,
- une grande variabilité des conditions thermiques par la souplesse du choix des températures extrêmes  $T_1$  et  $T_2$ , ce qui permet donc de jouer sur  $\Delta T = T_1 - T_2$ , et par suite, sur le gradient  $\Delta T / \Delta x$ ,  $x$  étant la distance entre la source et la zone de dépôts,
- l'utilisation de températures relativement basses, toujours très inférieures à celles employées lors de la fusion stoechiométrique des différentes espèces chimiques.
- la synthèse des composés ayant une pression de vapeur importante,
- l'obtention d'un dépôt monocristallin homogène et de haute pureté et ne subissant aucune contrainte de la part de l'enceinte en quartz lors du

refroidissement.

Cependant l'incertitude des données thermodynamiques de certains composés rend plus délicate la prévision des conditions de transport. En général le régime s'avère complexe et peut être limité par des mécanismes d'écoulement des flux (diffusion ou convection) ou présenter un régime mixte selon les valeurs des pressions partielles. Le régime complexe est responsable d'une nucléation en plusieurs endroits, conduisant à l'obtention des cristaux de taille moyenne.

### III.1.2 - THEORIE DU TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

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 températures convenablement choisi. 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 de la réaction hétérogène (dans la majeure partie des cas, et en particulier pour tous ceux examinés ici,  $T_1 > T_2$ ).

L'influence de la température et celle de la pression sur le sens du transport seront brièvement rappelées ici.

#### III.1.2.1 - Influence de la température

Si tous les équilibres solide - gaz susceptibles d'intervenir dans l'enceinte comportent des enthalpies de même signe, la loi de Van't Hoff suffit à déterminer le sens du transport :

1 - pour les réactions exothermiques ( $\Delta H < 0$ ) : le transport se fera de  $T_2 \rightarrow T_1$ , ( $T_1 > T_2$ ).

2 - pour les réactions endothermiques ( $\Delta H > 0$ ) : le transport se fera de  $T_1 \rightarrow T_2$ , ( $T_1 > T_2$ ).

3 - si  $\Delta H = 0$  : il n'y a aucun transport car la température n'est plus un facteur d'équilibre.

L'existence simultanée de réactions endo- et exothermiques s'avère susceptible d'engendrer deux phénomènes intéressants :

1 - il devient possible d'inverser le sens du transport, en faisant varier la pression totale.

2 - le système se caractérise par l'apparition d'un point critique de décomposition.

D'après **SCHAFFER** [41], le paramètre important du T.P.V. consiste en une grandeur  $P^*$  qu'il définit comme la pression partielle hypothétique du solide A transporter dans la phase vapeur. Selon l'importance relative des réactions endo- et exothermiques à basse température, les courbes  $P^* = f(T)$  présentent en effet soit un maximum ou un minimum (**Fig. III-1**) et indiquent le sens du transport dans un gradient déterminé :

1 - Si la courbe  $P^* = f(T)$  comporte un minimum, le solide est transporté aux basses températures par la réaction exothermique : il migre de  $T_2 \rightarrow T_1$ . Le transport du solide s'effectue en revanche aux températures élevées par la réaction endothermique ( $T_3 \rightarrow T_1$ )

Il en résulte que si un transport s'étend sur la zone de températures  $T_x < T < T_y$  (avec pour les limites de la zone :  $P_x = P_y$ ), le dépôt solide s'effectuera à la température  $T_1$ .

2 - Si la courbe  $P^* = f(T)$  présente un maximum, le solide est transporté aux basses températures par la réaction endothermique : la croissance cristalline se fait dans le sens de  $T_1 \rightarrow T_\alpha$ . En revanche, aux températures élevées, il est transporté par la réaction exothermique ; il migre de  $T_1 \rightarrow T_\beta$ .

Il en résulte que pour le transport intervenant dans la zone  $T_\alpha < T < T_\beta$  (avec  $P_\alpha < P_\beta$ ), la croissance se produira à la température  $T_\alpha$ , tandis qu'un transport dans la zone  $T_\beta < T < T_\gamma$  (avec  $P_\beta > P_\gamma$ ) pourra engendrer une cristallisation à la température  $T_\gamma$ .

### III.1.2.2 - Influence de la pression

La plupart des équilibres hétérogènes responsables du transport chimique se font avec variation du nombre de molécules gazeuses ; à celà, s'ajoute souvent la dissociation éventuelle de l'agent de transport en fonction de la température. La pression totale dans l'enceinte réactionnelle constitue donc en général un facteur d'équilibre.

Dans le cas où les réactions solide - gaz présentent des enthalpies de même signe, la loi d'action de masse suffit pour déterminer l'influence de la

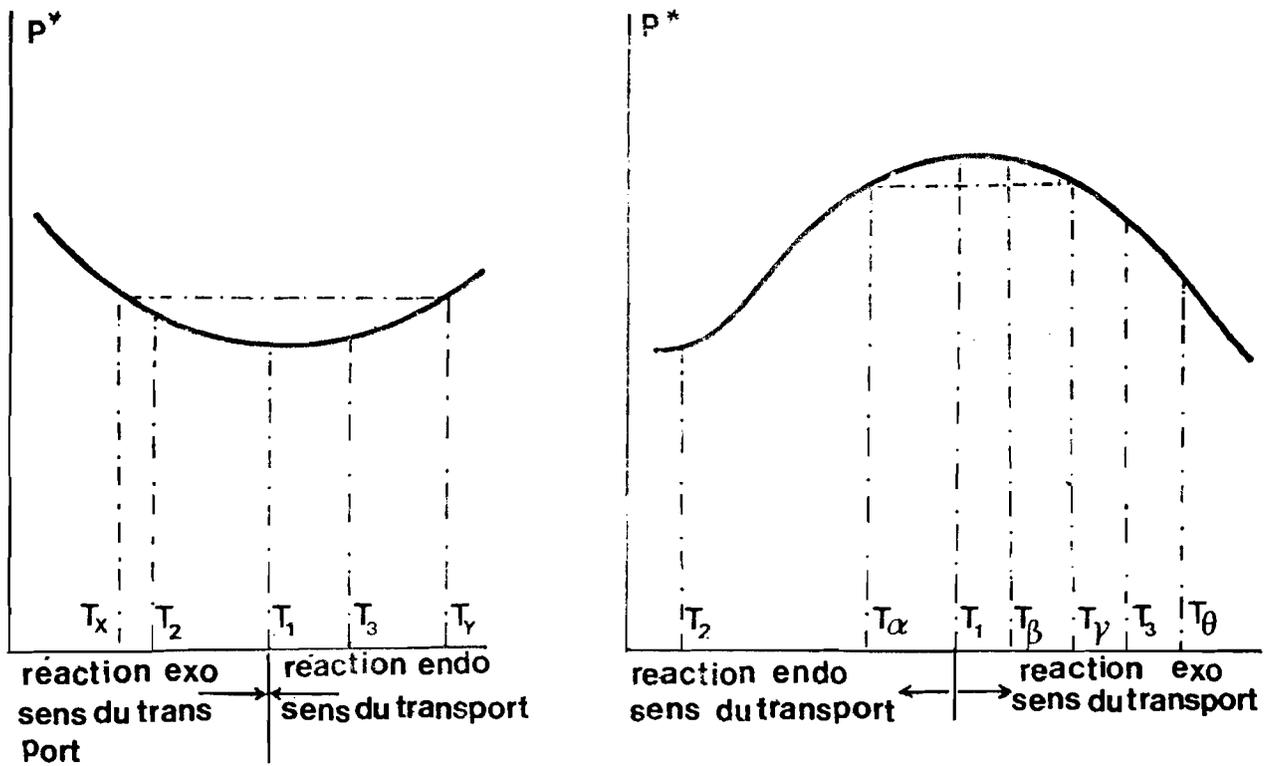


Fig. III-1 : Variation de la pression partielle hypothétique en fonction de la température

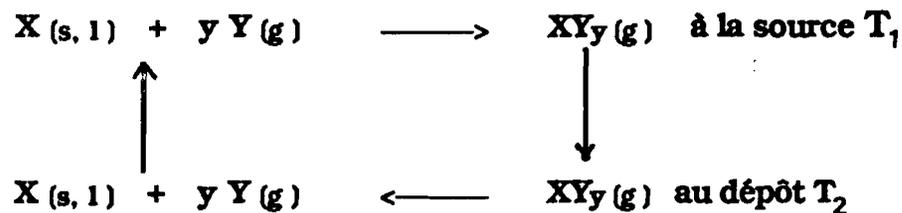
pression totale sur le sens du transport.

### III.1.2.3 - Conditions thermodynamique du transport

Le modèle thermodynamique du transport des éléments proposé par **JEFFES** [42] et basé sur les travaux d'**ELLINGHAM** [43] considère les paramètres suivants :

- la constante K de l'équilibre de transport,
- la variation de K avec la température ( $dK/dT$ ),
- le nombre y de molécules gazeuses mises en jeu dans le transport d'une mole de solide X.

Soit la réaction de transport :



L'activité du solide X a pour expression :

$$a_X = \frac{P_{XY}}{P_Y^y \cdot K} \quad (\text{III-2})$$

où K représente la constante d'équilibre et  $P_{XY}$  et  $P_Y$ , les pressions partielles des constituants gazeux.

Pour qu'il y ait transport, il faut que  $a_X < 1$  à la source  $T_1$  et que  $a_X > 1$  au dépôt  $T_2$ .

L'activité du solide peut varier, soit par l'intermédiaire de la constante d'équilibre, soit par l'intermédiaire du rapport des pressions partielles. Les conditions optimales rendant un transport efficace, peuvent être obtenues à partir des diagrammes d'Ellingham[43] et des relations :

$$\Delta G^\circ = - R.T.LnK \quad (\text{III-3})$$

et

$$\frac{dLnK}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R.T^2} \quad (\text{III-4})$$

Le calcul montre que le transport est d'autant plus efficace que la constante K est voisine de l'unité (donc  $\Delta G^\circ = 0$ ) et quand  $\Sigma P = 1$  atm.

L'efficacité du transport est mesurée par le paramètre  $\rho$  :

$$\rho = P_{XY} \left[ \frac{dP_{XY}}{dK} \right] \quad (\text{III-5})$$

Les calculs montrent que pour une valeur déterminée de y et pour une pression totale constante,  $\rho$  passe par un maximum pour une certaine valeur de K (**Fig. III-2**) :

1 - Pour  $y = 1$ , le maximum de  $\rho$  correspond toujours pour  $K = 1$  et ce, quelle que soit la valeur de la pression totale ; celle-ci n'est donc plus un facteur d'équilibre.

2 - Pour  $y > 1$ , le maximum de  $\rho$ , donc la valeur de K rendant le transport maximum, est fonction de la pression totale.

Dans l'efficacité d'un transport, intervient également le choix de l'agent de transport. L'utilisation des halogènes s'explique par leur volabilité. Expérimentalement, l'enthalpie libre de formation des iodures est inférieure d'environ  $229,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à l'enthalpie libre de formation des chlorures ; de même, l'enthalpie libre de formation des bromures est inférieure de  $104,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à l'enthalpie libre de formation des chlorures. La faible valeur de l'enthalpie libre de formation des iodures, à différentes températures, explique leur emploi fréquent comme agent de transport.

Pour la simplicité du raisonnement seule sera envisagée ici la réaction de sublimation dissociative :



Pour chaque espèce gazeuse, le flux J de courant gazeux, exprimé en  $\text{mol.cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ , est la somme du flux d'entraînement de type visqueux et du courant de diffusion. Ce flux d'entraînement est dû à la différence de pression existant entre les zones chaudes et froides. Cette différence de pression est essentielle à la croissance et peut être calculée à partir de la formule de Poiseuille.

D'après **FAKTOR** [44], le flux visqueux  $J_1$  de chaque constituant gazeux est proportionnel à sa pression partielle et a pour expression :

$$J_{1A} = u \cdot P_A / R \cdot T \quad (\text{III-7-a})$$

$$J_{1B} = m \cdot u \cdot P_{Bm} / R \quad (\text{III-7-b})$$

avec :

- u = vitesse du flux d'entraînement dans son ensemble.

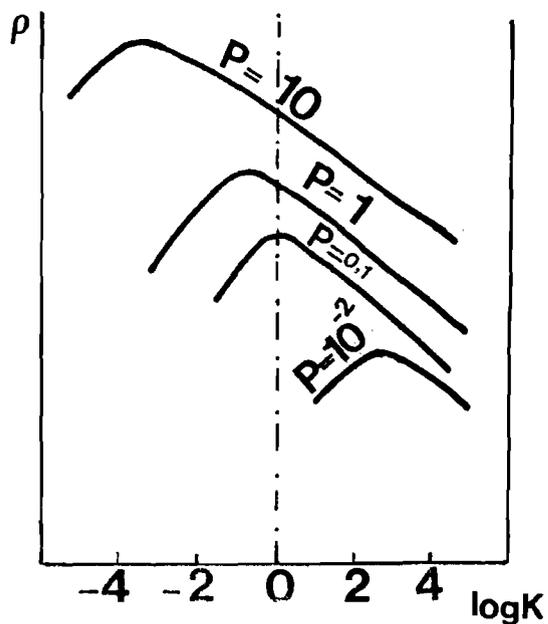
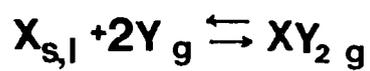
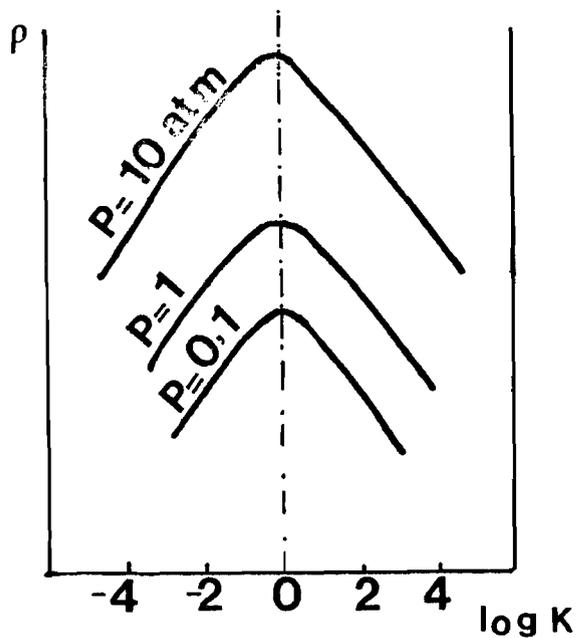
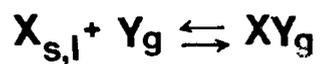


Fig. III-2 :Efficacité  $\rho$  de transport en fonction de la constante d'équilibre  $K$  pour différentes mutiplicités

-  $P_A, P_{Bm}$  = pressions partielles des constituants A et  $B_m$ .

Le flux gazeux  $J_2$ , dû à la diffusion, s'écrit pour sa part :

$$J_{2A} = - D_A \cdot (dN_A/dx) \quad (\text{III-8-a})$$

$$J_{2B} = - m \cdot D_{Bm} \cdot (dN_{Bm}/dx) \quad (\text{III-8-b})$$

avec :

-  $N_A, N_{Bm}$  = concentrations des espèces gazeuses.

-  $D_A, D_{Bm}$  = coefficients de diffusion.

Le gradient de concentration se relie à la pression par l'expression :

$$\frac{dN}{dx} = \left[ \frac{1}{R \cdot T} \right] \cdot \frac{dP}{dx} - \left[ \frac{p}{R \cdot T^2} \right] \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{III-9})$$

Si  $\Delta T$  est petit ( $\sim 30$  °C), le dernier terme s'avère le plus souvent négligeable. Le flux total de chaque espèce est alors de la forme :

$$J_A = J_{1A} + J_{2A} = u \cdot \frac{P_A}{R \cdot T} - \frac{D_A}{R \cdot T} \left[ \frac{dP_A}{dx} \right] \quad (\text{II-10-a})$$

$$J_B = J_{1B} + J_{2B} = m \cdot u \cdot \frac{P_{Bm}}{R \cdot T} - m \cdot \frac{D_{Bm}}{R \cdot T} \cdot \left[ \frac{dP_{Bm}}{dx} \right] \quad (\text{III-10-b})$$

Dans cette approximation, les coefficients de diffusion étaient supposés constants. En fait, ils peuvent varier avec la pression et la température suivant une expression du type :

$$D = \frac{D_0}{P_T} \cdot \left[ \frac{T}{273} \right]^{1,8} \quad (\text{III-11})$$

l'introduction d'un gaz inerte ayant pour effet de diminuer la vitesse de croissance en réduisant le processus de diffusion.

La variation des pressions partielles en fonction de  $x$ , est obtenue par intégration des expressions (III-8) et (III-9), moyennant des conditions aux limites définies et les approximations nécessaires :

$$P_A = \left[ P_{1A} - \frac{P_T}{s} \right] \cdot \exp \left[ \frac{(x-1) R \cdot T \cdot J \cdot s}{P_T D} \right] + \frac{P_T}{s} \quad (\text{III-12-a})$$

$$P_{Bm} = \left[ P_{1Bm} - \frac{P_T}{m \cdot s} \right] \cdot \exp \left[ \frac{(x-1) R \cdot T \cdot J \cdot s}{P_T D} \right] + \frac{P_T}{m \cdot s} \quad (\text{III-12-b})$$

La pression totale dans le tube est, pour sa part, déterminée par les conditions expérimentales.

La généralisation de cette méthode peut être étendue à des réactions plus complexes ; elle conduit à la résolution d'équations différentielles complexes, champ classique d'études pour les mécaniciens des fluides.

La cinétique de croissance cristalline en phase vapeur peut être limitée soit par la vitesse de diffusion des gaz, soit par la vitesse de condensation des gaz à la surface.

## III.2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### III.2.1 - SYNTHÈSE DE POUDRES POLYCRISTALLINES

Les synthèses de poudres polycristallines de composition  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$  reposent sur une équation-bilan simple:



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

Les produits Aldrich, de pureté connue (Mo : 3 N ; W : 3 N ; Se : 5 N) sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'un effilé en quantités stoechiométriques obtenues par pesée à  $10^{-4}$  près.

L'enceinte réactionnelle consiste en un tube en silice, de diamètre  $d = 8$  mm et de longueur  $l = 120$  mm, préalablement dégraissé à l'ajax commercial, puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'alcool; elle est enfin séchée à l'étuve pendant au moins 24 heures à  $110$  °C.

La quantité totale de produit introduit n'excède guère 5 g pour tenir compte des fortes pressions de vapeur des éléments en présence.

Un vide secondaire est ensuite réalisé dans le tube grâce à un système de pompage à deux étages comprenant:

1- un groupe primaire comportant une pompe à palettes, servant à amorcer la pompe secondaire,

2 - une lampe à ionisation servant de jauge de contrôle du vide primaire,

3 - une pompe secondaire à diffusion de mercure, permettant d'atteindre un vide de  $10^{-6}$  torr au bout de 6 heures de travail.

Une fois le vide secondaire atteint, les tubes sont scellés au chalumeau. Les ampoules sont alors introduites dans un four horizontal caractérisé

par une zone sans gradient thermique. La température est portée au bout de 48 heures à 600 °C par paliers successifs.

La synthèse intervient en maintenant cette température pendant 72 heures ; il en résulte, après trempe, un produit polycristallin de couleur noire, qui, après un broyage intime, subit un recuit de 96 à 120 heures à 1 000 °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.

### III.2.2 - TRANSPORT DES COMPOSES

La **Figure III-3** schématise l'unité de transport mise au point au Laboratoire de Chimie des Matériaux par **VACQUIER [45]** ; elle comprend :

- 1 - un four à trois zones de chauffe,
- 2 - un ensemble de régulation et de lecture de la température,
- 3 - un ensemble de rhéostats A, B, C permettant de faire varier le profil thermique des différentes zones.

#### III.2.2.1 - Réalisation du four de croissance cristalline

Le four indispensable à ce travail doit comporter des enroulements robustes pouvant supporter des échauffements de longue durée. Son isolation thermique doit être modérée pour obtenir une meilleure régulation. Ce four doit en outre posséder deux zones assez larges sur lesquelles la température se maintient constante, notamment le palier de croissance, afin de permettre une meilleure homogénéité des cristaux.

Le corps de chauffe est un tube cylindrique en corallun (produit Desmarquest), de longueur 900 mm et de diamètre intérieur 30 mm. La résistance électrique utilisée est constituée d'un fil de kanthal, de diamètre 1,60 mm, bobiné directement sur le corps de chauffe. Il permet d'atteindre des températures voisines de 1300 °C. La fixation du fil électrique aux extrémités de chaque enroulement, s'effectue grâce à un collier de serrage en fil de kanthal. Le bobinage est recouvert d'une fine pellicule de ciment réfractaire, destinée à éviter le déplacement des spires par dilatation lors du chauffage.

Trois rhéostats A, B, C (de 60  $\Omega$  chacun), montés en parallèle avec la partie centrale du corps de chauffe, peuvent shunter tout ou partie de ce dernier. Ils permettent l'obtention du profil thermique désiré. Le rhéostat B est mû par un moteur synchrone M par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse approprié R. Celui-ci permet une vitesse de refroidissement d'environ 2 °C.h<sup>-1</sup> à laquelle s'effectue généralement la nucléation.

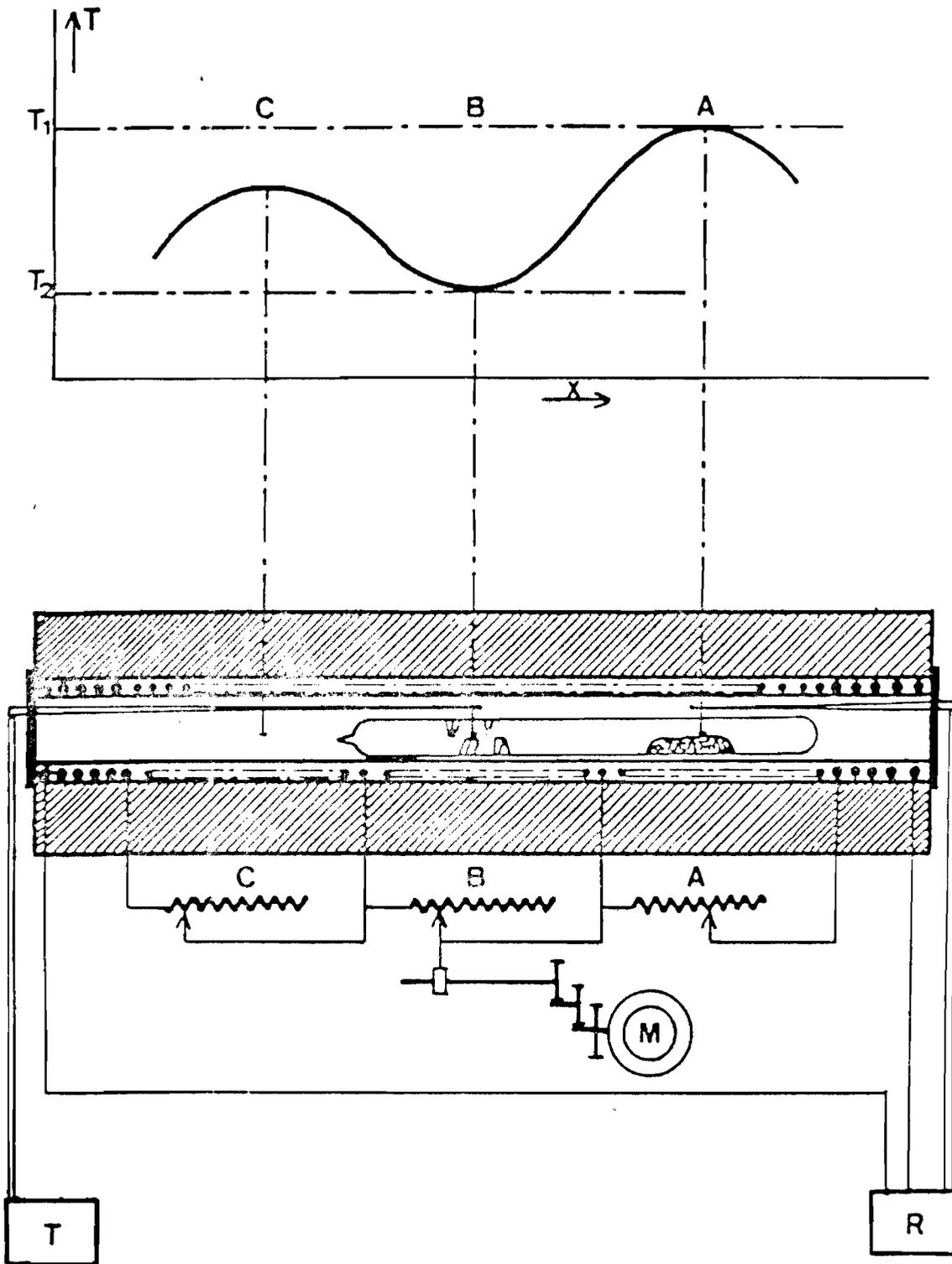


Fig. III-3 : Schéma de l'unité de transport deux zones

### III.2.2.2 - Alimentation et régulation du four

Le thermocouple de régulation (Pt/Pt rhodié à 10%) est placé dans la zone chaude du four. Il est commandé par une unité Eurotherm à actions modulées type P.I.D./S.C.R.

Ces appareils sont équipés d'un système d'action proportionnelle à réglage automatique de la puissance. Le régulateur est équipé de thyristors qui commutent à un rythme tel que la charge sous contrôle ne suit plus les fluctuations du courant, mais répond au niveau moyen de la puissance. Ils induisent alors une courbe de température rectiligne en évitant les oscillations de température de part et d'autre du point de stabilisation. De ce fait, une régulation peut être réalisée avec une précision de  $\pm 0,5$  °C à 1 100 °C.

Selon les valeurs imposées aux rhéostats A, B, C, il est possible de réaliser, pour une température de régulation donnée, divers profils thermiques.

### III.2.2.3 - Enceintes réactionnelles

Tout défaut de surface où doit s'effectuer la croissance, ainsi que toutes traces d'impuretés sur cette surface, constituent des sites favorables à la nucléation ; l'obtention de monocristaux suffisamment gros, suppose donc une limitation du nombre de germes formés au début de la cristallisation. Un soin particulier doit alors être apporté à la préparation des enceintes de transport.

Les enceintes de transport utilisées sont des tubes en silice de diamètre 9, 12 ou 13 mm. Elles sont nettoyées selon la technique déjà décrite pour la préparation des poudres. Elles subissent un étranglement préalable, à environ 250 mm du fond, afin de faciliter le scellage au chalumeau et l'obtention d'enceintes de longueur sensiblement constante.

### III.2.2.4 - Agents de transport utilisés

De nombreuses substances, en particulier les halogènes (chlore, brome, iode), peuvent être utilisés comme agents de transport. Pour des raisons de commodité propres à notre appareillage, nous avons opté pour l'iode bisublimé pour une large part de notre étude. Par ailleurs, l'emploi du brome gazeux a été possible grâce à la diligence du **Dr. O. GOROCHOV** (CNRS MEUDON).

Le sélénium, ainsi que les tétrachlorures de sélénium  $\text{SeCl}_4$  et de tellure  $\text{TeCl}_4$ , qui ont démontré leur rôle actif dans les transports chimiques, ont été également utilisés.

### III.2.2.5 - Processus expérimental

La poudre polycristalline à transporter 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 plus tard la zone de croissance. La masse de produit polycristallin mise en jeu varie selon les expériences de 0,3 à 1 g.

Le mode de chargement des ampoules diffère sensiblement d'un agent de transport à l'autre :

1 - Dans le cas de l'utilisation du brome gazeux comme agent de transport, les ampoules de croissance sont immédiatement connectées au système de dégazage. Après un dégazage prolongé pendant 6 heures de l'ensemble de l'appareillage sous un vide secondaire contrôlé au moyen d'une jauge, le gaz transporteur est introduit sous une pression de 130 torrs mesurée par un manomètre à membrane.

2 - Dans le cas de l'utilisation de l'iode bisublimée (4N), de  $\text{TeCl}_4$  ou de  $\text{SeCl}_4$ , comme agents de transports, la quantité appropriée est pesée à  $10^{-4}$  g près. Cette opération doit être rapide, compte tenu de l'hygroscopicité de l'halogène et des chlorures de chalcogène; la quantité pesée est ensuite introduite dans le tube de transport qui est immédiatement connecté au système de pompage par l'intermédiaire d'un tuyau à vide.

Après obtention préalable d'un vide primaire, dont le niveau est contrôlé par la lampe à ionisation, les tubes de croissance sont piégés dans de 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'iode pendant le dégazage. Les tubes sont scellés au chalumeau oxy-acétylénique après un dégazage prolongé de 6 heures.

3 - Dans le cas du transport par le sélénium, il n'y a aucune précaution particulière à prendre. La quantité adéquate de sélénium en grain est pesée et rajoutée au produit polycristallin dans le tube de croissance. Le tube est scellé après un dégazage de 6 heures.

L'enceinte contenant le solide pulvérulent et l'agent transporteur est maintenant prête pour la croissance cristalline. Dans un premier temps, elle est soumise à un processus de transport inversé ou "back transport" (**Fig. III-4**) C'est ainsi que l'extrémité contenant le produit est placée dans la zone froide (qui sera la future zone de croissance), tandis que l'autre prend place dans la zone chaude (ou future zone source). Cette opération a pour effet de nettoyer la zone de croissance de toutes particules solides qui pourraient être le centre d'une nucléation anarchique qui réduirait la taille des cristaux.

Au bout de 24 heures, l'enceinte de transport est définitivement positionnée dans le profil approprié pour la croissance cristalline : l'extrémité contenant le produit occupe la zone chaude, l'autre la zone froide.

### III.2.3 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Cette technique a été employée pour le contrôle de la structure des composés polycristallins, obtenus par synthèse, et des monocristaux préparés par T.P.V. L'analyse radiocristallographique utilise deux techniques :

1 - analyse en chambre Debye-Scherrer utilisée préférentiellement dans le cas où ne sont disponibles que de très faibles quantités

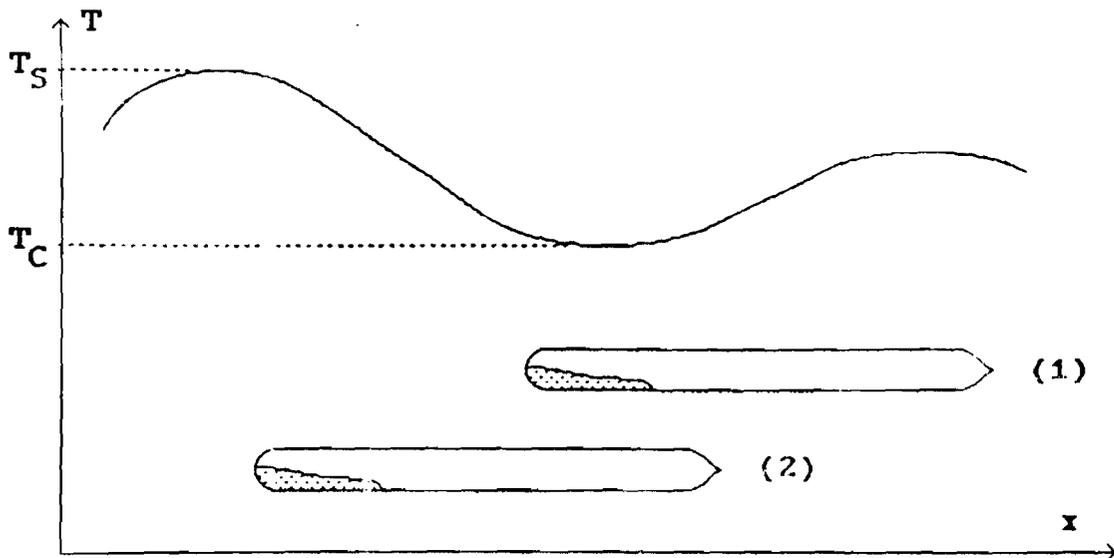


Fig. III-4 : Profil thermique du four et position de la zone source :

- 1) pour le "Back Transport"
- 2) pour la croissance.

de produits.

2 - analyse sur un diffractomètre à compteur proportionnel à gaz, muni d'un monochromateur en amont.

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

$$\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{III-14})$$

où  $d_{hkl}$  caractérise la distance réticulaire qui représente l'intervalle entre deux plans parallèles consécutifs.

Avant toute mesure, l'appareil doit être préalablement étalonné avec l'oxyde de zinc ZnO dont les paramètres cristallographiques sont connus avec précision.

Pour une substance cristallisée, l'ensemble des distances réticulaires  $d_{hkl}$  et de leurs intensités de réflexion constitue sa véritable carte d'identité. Un examen minutieux des diffractogrammes X permet en outre dans certains cas de tirer d'autres informations ; en effet :

1 - l'apparition de raies supplémentaires par rapport un spectre connu traduit la présence de phases étrangères ou l'existence de surstructures résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive.

2 - un déplacement de raies traduit une variation de distances réticulaires due à l'existence d'une solution solide et (éventuellement) celle d'une non-stoéchiométrie (insertion ou lacune).

Les dichalcogénures de transition, comportant une structure lamellaire, les orientations préférentielles susceptibles d'apparaître, correspondent essentiellement au plan (002). Pour éviter une diffraction uniquement par ces plans, il convient d'étaler le produit polycristallin à la surface d'une lame de verre préalablement recouverte de vaseline à l'aide d'une spatule vibrante.

Il faut en revanche absolument éviter de lisser le produit à l'aide d'une autre lame, technique pratiquée couramment avec les autres composés à structure non lamellaire, et qui permet d'avoir une très bonne répartition de différents plans.

L'indexation a été effectuée dans un domaine d'angles, allant de 6 à 45°, et suffisant pour l'identification des produits.

L'étude radiocristallographique de poudres de composition  $MSe_2$ , (M = Mo, W), obtenues après recuit et broyage, permet d'indexer ces produits dans le système hexagonal. Leurs paramètres sont rassemblés au **Tableau III-1**.

**TABLEAU III-1**  
**Paramètres cristallins de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>**

MoSe <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
a = b = 0,3291 nm	a = b = 0,3290 nm
c = 1,289 nm	c = 1,292 nm
a = b = $\pi/2$	a = b = $\pi/2$
$\gamma = 2\pi/3$	$\gamma = 2\pi/3$

Les spectres de diffraction sur poudre des deux dichalcogénures sont regroupés au **Tableau III-2** pour MoSe<sub>2</sub> et au **Tableau III-3** pour WSe<sub>2</sub>. Une étude particulière des paramètres est en cours dans le cas de Mo<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>Se<sub>2</sub>.

#### III.2.4 - MESURES PHOTO-GALVANIQUES

L'appareillage de mesures, utilisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux, depuis les travaux de **D'OLIVEIRA [46]**, comporte deux parties essentielles :

1 - un montage en potentiostat associé à la cellule électro-chimique ; le potentiostat assure une régulation automatique de la d. d. p. imposée entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée.

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

##### III.2.4.1 - Montage en potentiostat

Ce montage, représenté à la **Figure III-5**, se compose des unités suivantes :

1 - un **potentiostat P**, 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 électro-chimique dont elle fait partie.

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

**TABLEAU III-2**  
**Spectre de diffraction de MoSe<sub>2</sub>**

<b>h k l</b>	<b>d(hkl) calc.</b>	<b>d(hkl) obs.</b>	<b>I/I</b>
0 0 2	6,463	6,445	80
0 0 4	3,225	3,223	6
100	2,857	2,85	65
102	2,607	2,607	8
103	2,378	2,375	100
0 0 6	2,151	2,148	10
105	1,914	1,912	40
106	1,719	1,716	7
110	1,645	1,646	40
0 0 8	1,613	1,611	14
107	1,549	1,547	10
0 0 9	1,433	1,432	8
108	1,403	1,403	13
203	1,353	1,353	14
116	1,307	1,306	6
204	1,295	1,296	50
205	1,248	1,247	8
118	1,153	1,153	35
1011	1,087	1,086	4

**TABLEAU III-3**  
**Spectre de diffraction de WSe<sub>2</sub>**

<b>h k l</b>	<b>d(hkl) calc.</b>	<b>d(hkl) obs.</b>	<b>I/I</b>
0 0 2	6,51	6,53	100
0 0 4	3,25	3,255	17
100	2,849	2,852	55
102	2,609	2,614	36
103	2,379	2,382	100
0 0 6	2,162	2,164	100
105	1,918	1,922	60
106	1,722	1,725	27
110	1,645	1,645	10
0 0 8	1,621	1,623	100
107	1,553	1,556	7
200	1,425	1,425	26
108	1,409	1,408	100
203	1,353	1,354	12
116	1,309	1,309	7
204	1,297	1,298	80
205	1,249	1,249	13
118	1,155	1,1535	47
1011	1,089	1,089	75

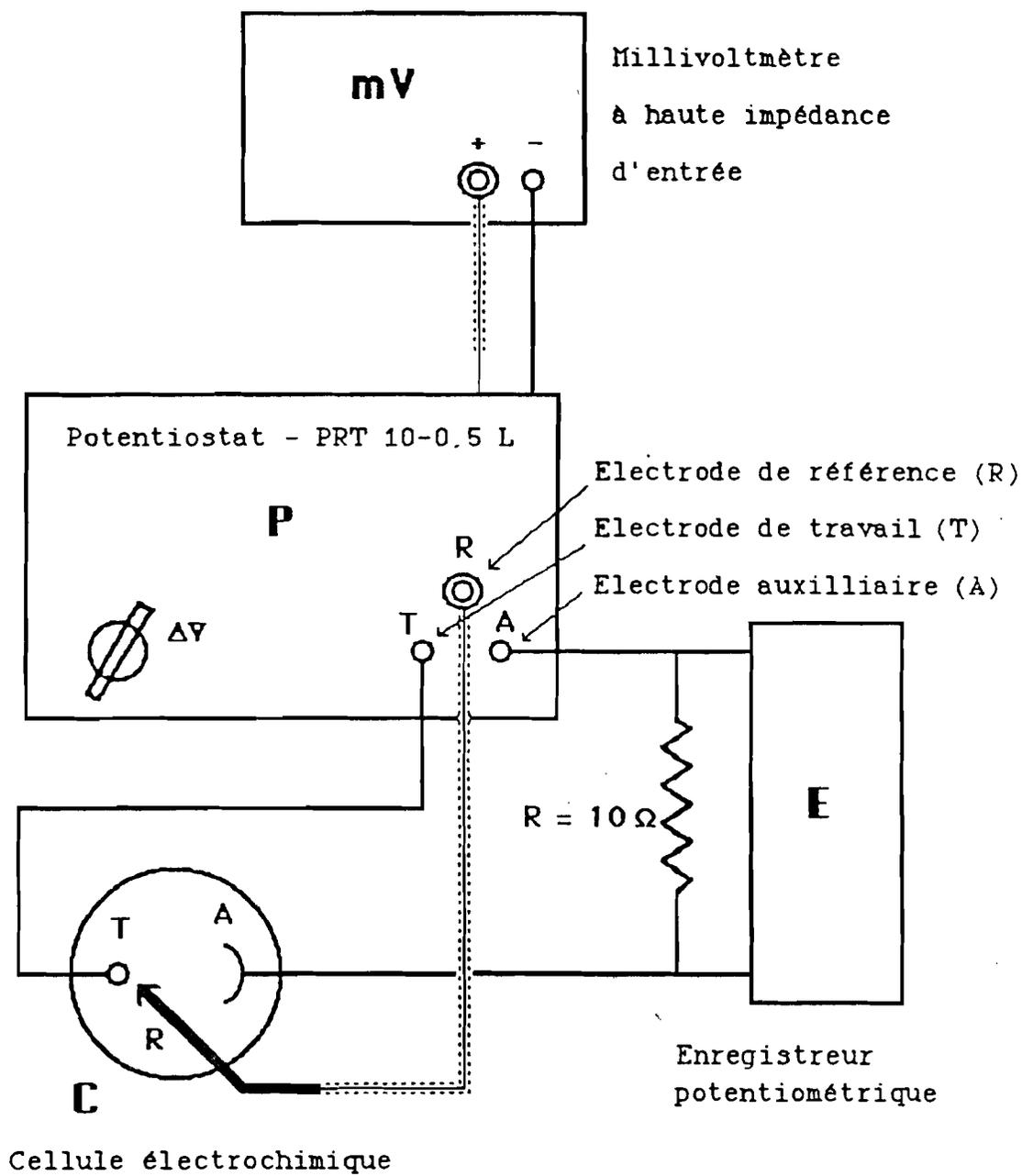


Fig. III-5 : Schéma de montage en potentiostat

- une **électrode de travail T**, fabriquée à partir des monocristaux obtenus par T. P. V.

- 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. désirée; elle est notée **A**.

3 - la **cellule C**, dans laquelle plongent 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.

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

5 - un **millivoltmètre** Minisis/Taccussel contrôle les tensions asservies qui peuvent varier entre + 5V et - 5V.

6 - un **enregistreur potentiométrique** BD 40/Kipp et Zonen relié à une résistance calibrée de 10  $\Omega$  permet la mesure du courant électrique qui traverse l'échantillon. La sensibilité maximale atteinte est d'une demi-division, soit environ 0,5 mA.

#### III.2.4.2 - Dispositif optique

Le dispositif de photo-excitation permet d'obtenir des intensités lumineuses d'environ 9 soleils (9 kW.m<sup>-2</sup>) et une distribution spectrale identique en tous points de la cellule de mesure.

Le montage, décrit à la **Figure III- 6**, comprend :

1 - une **lampe quartz-iode** à filament de tungstène, de puissance 100 W, alimentée sous 12 V 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 sur l'électrode photo-sensible.

Le miroir-plan est recouvert d'une mince couche d'aluminium obtenue par pulvérisation cathodique en incidence normale. La préparation se fait sous ultra-vide (pompage ionique à sublimation de titane) afin que les gaz résiduels ne contaminent pas les couches lors de leur formation. Les couches ainsi obtenues réfléchissent toute la lu-

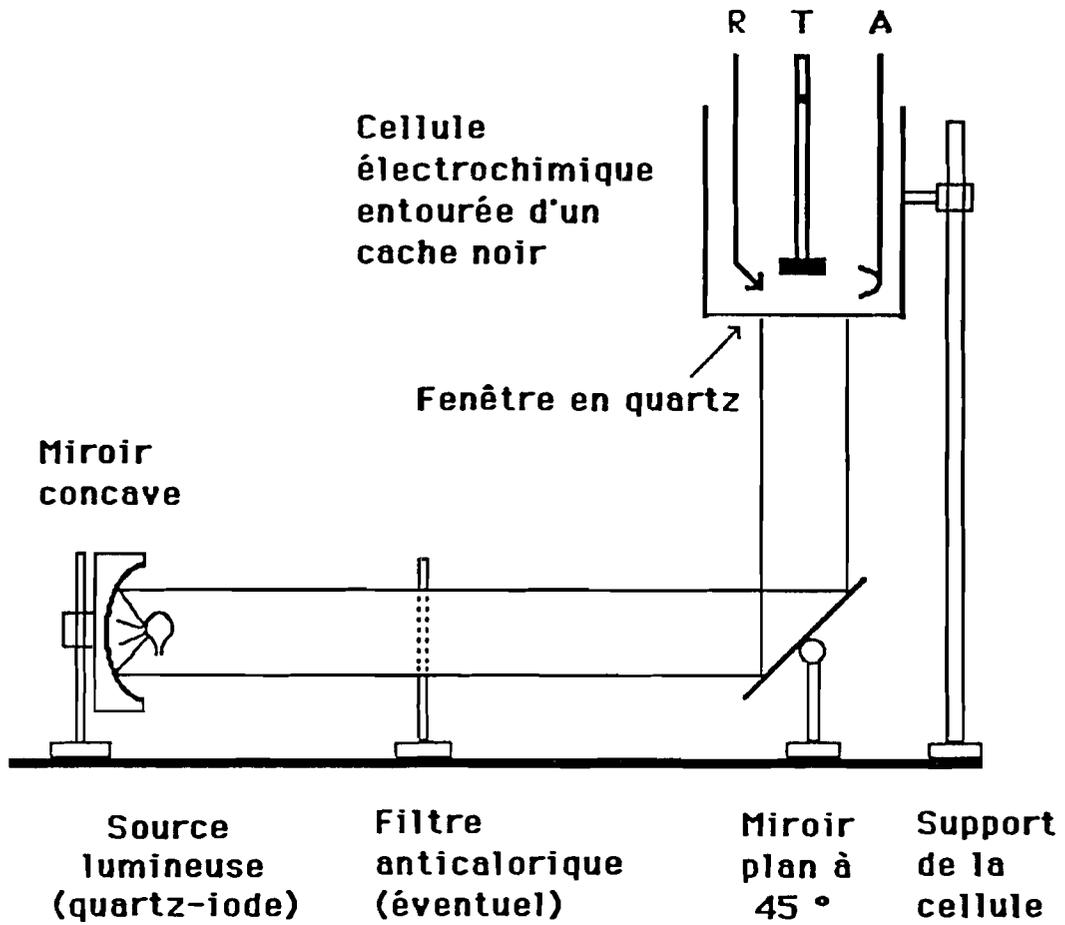


Fig. III-6 : Dispositif d'éclairage de la cellule

mière incidente. L'opération a été réalisée au Laboratoire de Physique des Solides dans un appareillage permettant l'étude sous ultra-vide de l'absorption optique de couches minces de métaux de transition.

3 - un **filtre anti-calorique**, pouvant être éventuellement interposé sur le chemin optique entre la lampe et le miroir plan afin de réduire l'échauffement au niveau du cristal et de la solution électrolytique. Ce filtre a malheureusement l'inconvénient majeur de réduire de 25 à 30% le gain en photo-courant.

4 - 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 banc optique de manière à pouvoir opérer de bons réglages, et assure, par diverses fixations, leur positionnement une fois les conditions optimales réalisées.

#### III.2.4.3 - Réalisation des électrodes de travail

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.

Le monocristal est 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 (**Fig. III-7**). Le séchage de la laque en dessous du cristal requiert généralement une durée de 24 heures.

La rondelle est enfin enrobée dans une résine Lam Plan, à base de méthacrylate de méthyle, autopolymérisante, à prise ultra rapide (5 minutes) et de grande dureté. L'enrobage se fait dans un moule cylindrique en teflon, ce qui permet un démoulage facile.

#### III.2.4.4 - Etalonnage de l'appareillage

L'étalonnage de l'appareillage photo-galvanique consiste en la vérification des courbes d'oxydation et de réduction de l'électrolyte neutre (eau pure, solution aqueuse de chlorure de potassium), ainsi que de celles de couples adjuvants ( $I_3^-/I^-$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ).

Les courbes voltampérométriques  $I = f(E)$  correspondantes, sont obtenues expérimentalement à l'aide d'un montage à 3 électrodes, Réf/Pt/Pt, en faisant varier le potentiel de l'électrode de platine et en mesurant le courant correspondant, résultant de l'oxydation ou de la réduction de l'espèce en solution, suivant le sens de polarisation (**Fig. III-8**). Ces courbes intensité-potential constituent une mesure de la vitesse à laquelle se déroule la réaction électrochimique pour chaque valeur du potentiel de l'électrode.

Dans le cas où l'une des électrodes de Pt est remplacée par une élec-

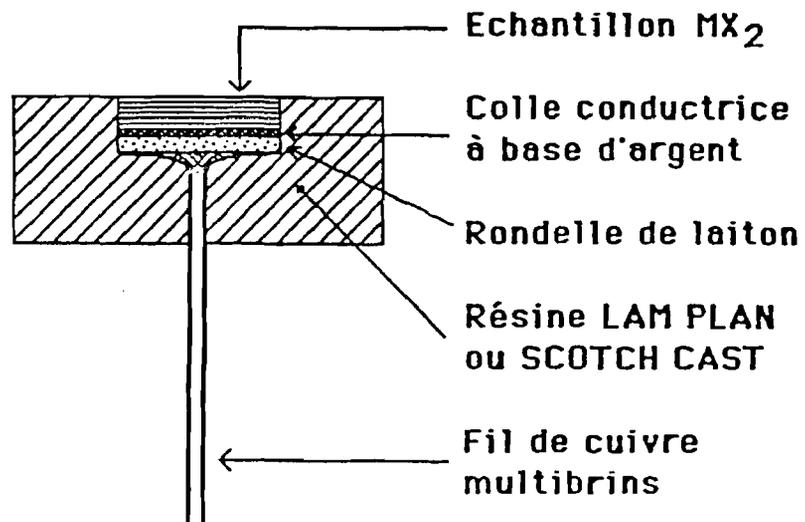


Fig. III-7 : Schéma de l'électrode de travail

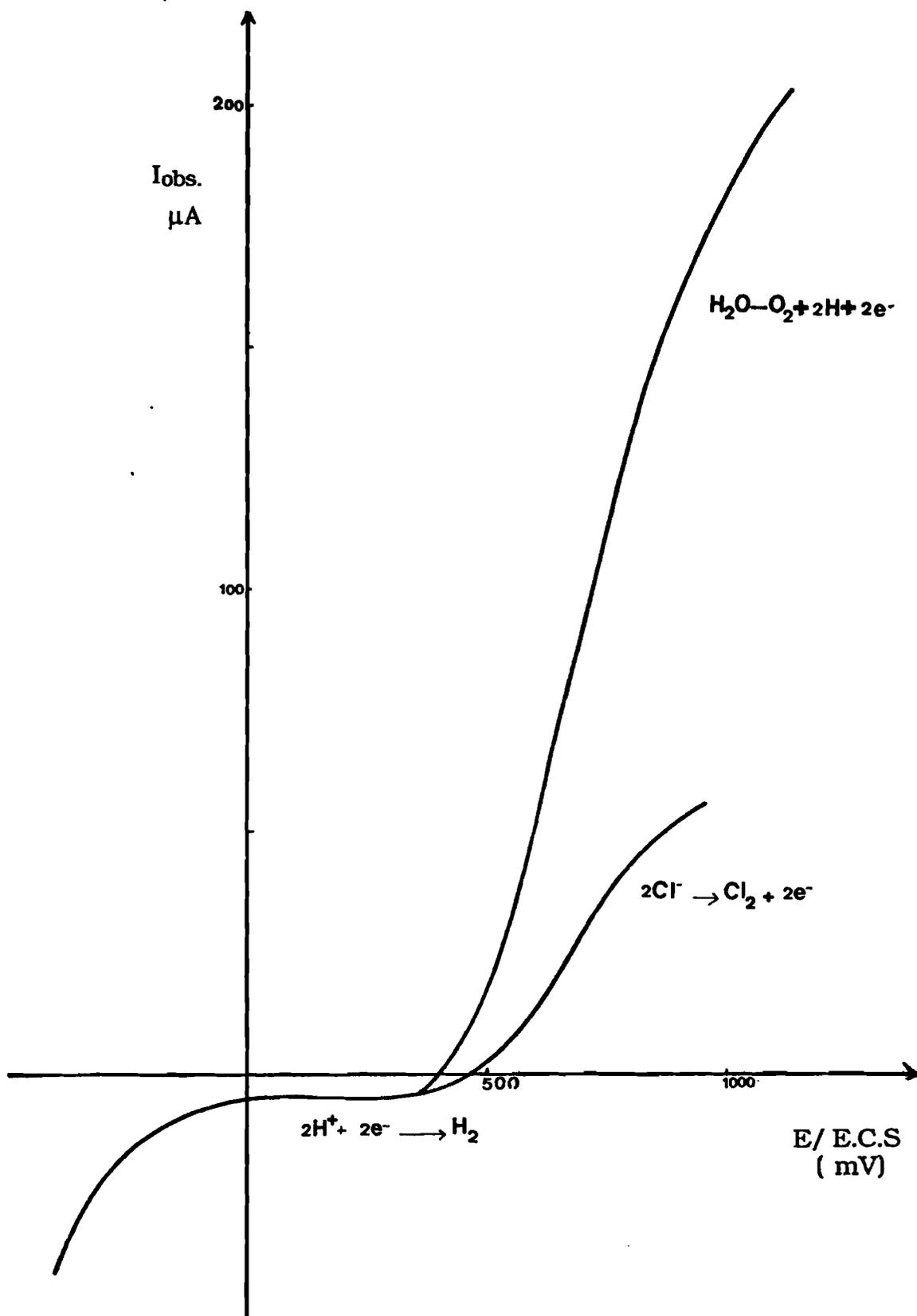


Fig. III-8 : a) Courbes d'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$  et de la solution de  $\text{KCl}$  (0,1 M)

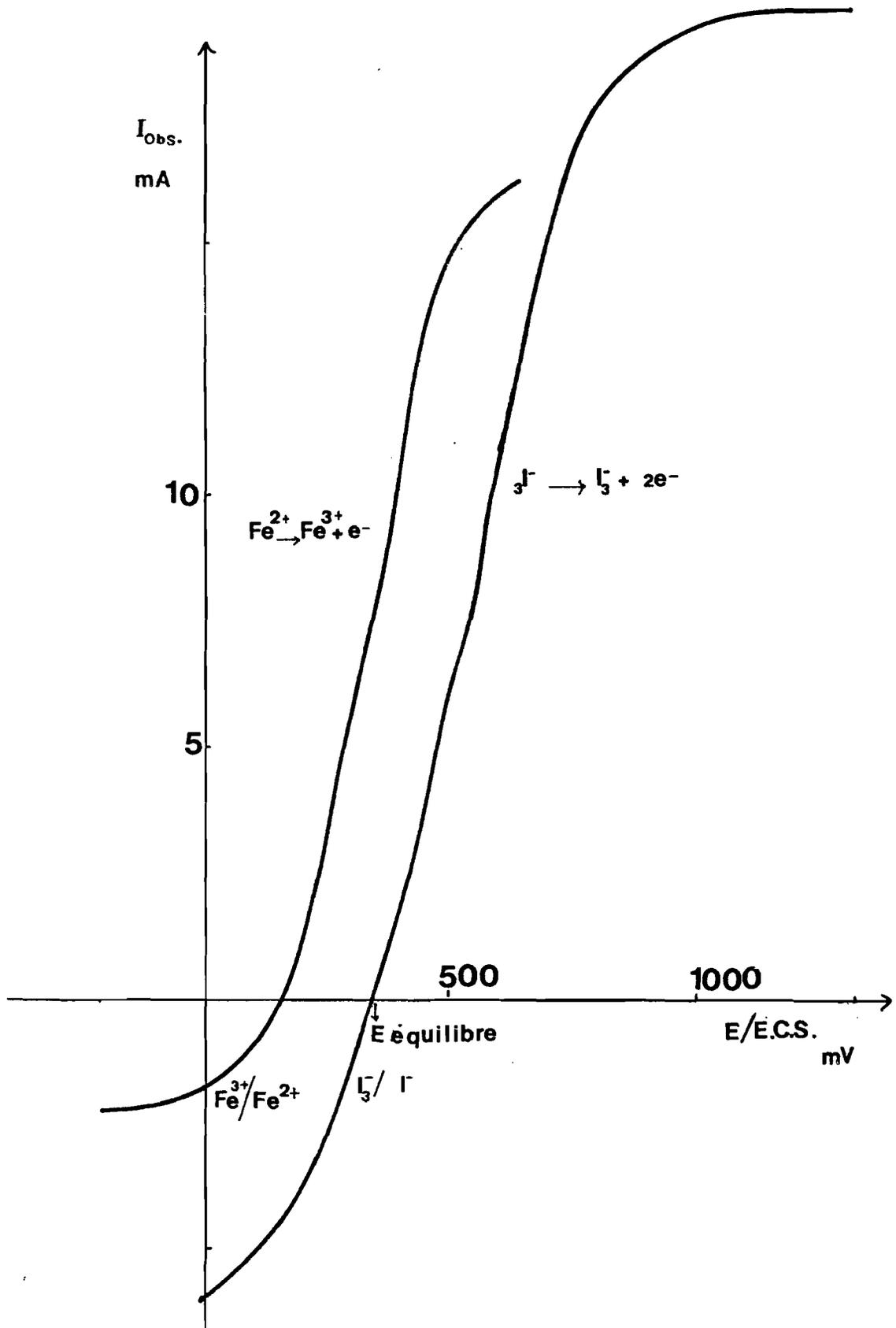


Fig. III-8-b : Courbes d'oxydation et de réduction des couples :  $I_3^-/I_2$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

trode semi-conductrice, une cinétique rapide est fondamentale pour le rendement en conversion : elle signifie que le maximum de photo-charges, en particulier les trous créés à l'illumination dans le semi-conducteur, participe à la réaction d'oxydation du couple rédox en solution. La mesure du photocourant 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  $I_{\text{écl}}$  dont l'importance dépend du semi-conducteur.

Après stabilisation de  $I_{\text{écl}}$  (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  $I_{\text{obs}}$ .

Le pilotage automatique des potentiels est également réalisé à l'aide d'un pilote type Pilovit-Num/Taccussel ; les courbes  $I_{\text{obs}}$  (ou  $I_{\text{ph}} = f(E)$ ) sont alors tracées directement sur une table traçante. 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.

### III.2.5 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

#### III.2.5.1 - Principe

Cette technique est une méthode électrochimique généralement utilisée pour caractériser l'interface S.C./électrolyte.

Le but des mesures d'impédance vise à la détermination du potentiel de bande plate  $E_{\text{fb}}$  et du nombre de porteurs majoritaires  $N_{\text{D}}$  des échantillons à travers la vérification de la loi de Mott-Schottky (voir Chapitre II § 2.2.5).

Cette technique requiert des fréquences élevées auxquelles les états de surface ne répondent plus. La méthode la plus simple pour interpréter les résultats de mesures d'impédance, consiste à représenter le système étudié par un circuit équivalent constitué d'éléments passifs (résistances, capacités). Par exemple, l'interface semi-conducteur/électrolyte est représentée par un circuit comprenant 3 éléments (**Fig. III-9**).

La résistance de transfert (ou de fuite)  $R_{\text{p}}$  existe lorsque la jonction n'est pas parfaitement bloquante ; elle est montée en parallèle avec la capacité de charge d'espace  $C_{\text{ce}}$ . Cet ensemble est placé en série avec une résistance extérieure  $R_{\text{ext}}$ , combinaison des résistances du semi-conducteur et de l'électrolyte.

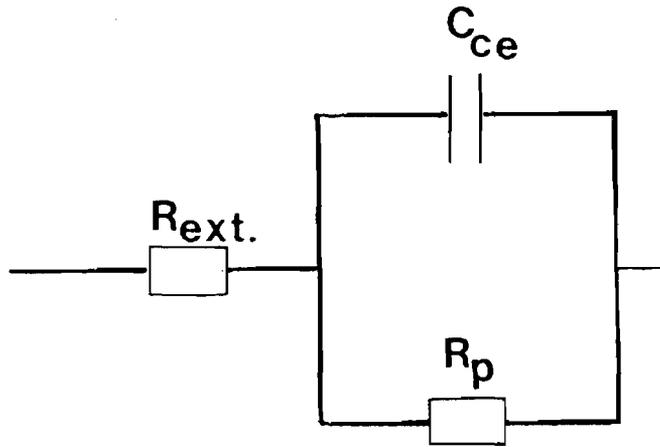


Fig. III-9 : Schéma électrique équivalent:  $C_{ce}$  (couche de charge d'espace) ,  $R_p$  (résistance de transfert) ,  $R_{ext}$  (résistance extérieure) .

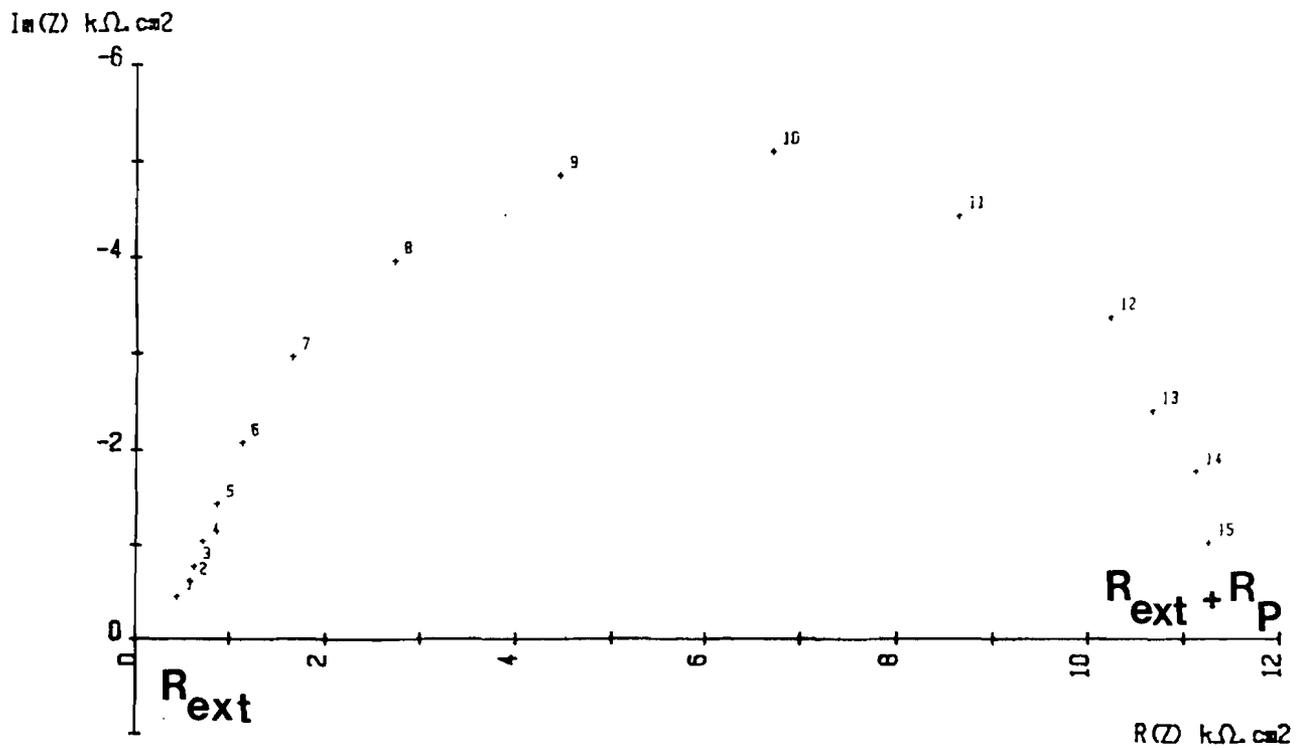


Fig. III-10 : Diagramme de Nyquist [ $Z_i = f(R)$ ] de  $Mo_{0,5} Wo_{0,5} Se_2$  tracé à 400 mV dans un intervalle de 15 fréquences entre  $10^5$  Hz (point 1) et  $10^2$  Hz (point 15) en milieu  $I_3^-/I^-$ .

La validité de ce circuit peut être testée par l'examen du diagramme de Nyquist qui consiste à tracer, dans un très large intervalle de fréquences, la partie imaginaire  $Z_I$  de l'impédance en fonction de sa partie réelle  $Z_R$ . La théorie prévoit alors que la courbe  $Z_I = f(Z_R)$  est un demi-cercle centré sur l'axe des réels, dont le diamètre est limité par les deux points d'abscisse  $Z_1 = R_{ext}$  et  $Z_2 = R_{ext} + R_p$  (**Fig. III-10**).

La capacité de charge d'espace  $C_{ce}$  se dérive des mesures d'impédance faites à hautes fréquences ( $> 100$  kHz); elle est donnée par la relation :

$$C_{ce} = -\frac{Z_I}{\omega} \cdot \left[ [Z_R - R_{ext}]^2 + Z_I^2 \right]^{-1/2} \quad (\text{III-15})$$

En général, la capacité de charge d'espace est l'élément dominant à haute fréquence ; sa contribution est négligeable à basse fréquence.

Dans la pratique, les expériences s'effectuent à courant faible, avec l'hypothèse que la variation de la tension appliquée se reporte essentiellement sur la zone de charge d'espace. Si les droites  $C_{ce}^2 = f(E)$ , tracées à différentes fréquences, convergent sur l'axe des potentiels, leur intersection donne le potentiel des bandes plates  $E_{fb}$ , à  $k.T/q_0$  près. Le niveau de dopage est déterminé par la pente.

En réalité, les résultats expérimentaux comportent des déviations par rapport au comportement idéal de Mott-Schottky. Celles-ci peuvent avoir des origines très diverses :

1 - la présence d'états de surface dans la bande interdite du semi-conducteur influe directement sur la linéarité des courbes.

2 - un mauvais schéma électrique de l'interface S.C./électrolyte conduit également à des capacités dépendant de la fréquence [47].

3 - la présence d'un film d'oxyde à la surface du semi-conducteur engendre un phénomène de relaxation de la constante diélectrique, et par suite, une dispersion des valeurs des capacités mesurées avec la fréquence [48, 49].

4 - avec le couple  $I_3^-/I^-$ , dans les conditions d'obscurité, les valeurs extrapolées des potentiels de bandes plates dépendent fortement de la nature de la surface du cristal, surface à marche ou lisse [49].

Dans le cas du phosphore d'indium InP, par exemple, l'iode induit un fort déplacement du potentiel de bande plate, correspondant à l'existence d'états de surface de densité suffisante. De plus, l'interaction de l'iode avec la surface inhibe sensiblement l'effet de passivation dû à l'hydrogène.

### III.2.5.1 - Méthode expérimentale

Les mesures ont été faites avec un impédance-mètre Taccussel Z, piloté par un micro ordinateur HP 9216 muni :

- 1 - d'un lecteur de disquettes HP 2191,
- 2 - d'une table traçante HP 7470 A,
- 3 - d'un oscilloscope OCT 749 R,
- 4 - d'une imprimante graphique HP B 2906 A.

Dans une cellule de mesure, du type de celle imaginée par **TRAORE [30]**, plongent trois électrodes qui constituent alors le système S.S.E/S.C./Pt (**Fig. III-11**). :

1- une électrode de référence au chlorure d'argent, notée S.S.E. ; elle est équipée d'un circuit capacitif qui, pour les hautes fréquences, court-circuite l'électrode permettant ainsi d'améliorer l'asservissement du potentiel appliqué. Son potentiel, par rapport à l'E.N.H., est égal à 0,22 V.

2 - une contre-électrode à disque de platine.

3 - une électrode de travail constituée par l'échantillon étudié.

Pour les mesures d'impédance, une tension continue est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; cette tension est modulée par une tension alternative sinusoïdale de faible amplitude (~20 mV). Pour une tension donnée, il convient d'effectuer un balayage en fréquences ; les fréquences choisies sont telles que le rapport de deux limites successives soit constant. Des programmes de mesure ont été utilisés.

La différence de potentiel  $V$  aux bornes du réseau passif et le courant  $I$  qui le traverse sont des fonctions sinusoïdales du temps :

$$V = V_0 \cdot \exp(i \omega.t) \quad (\text{III-16-a})$$

$$I = I_0 \cdot \exp(i \omega.t + \phi) \quad (\text{III-16-b})$$

Le coefficient de proportionnalité entre  $V$  et  $I$  est un nombre complexe  $Z$ , indépendant du temps : dénommée impédance complexe,  $Z$  a les dimensions d'une résistance :

$$V/I = Z \exp(-i\phi) \quad (\text{III-17})$$

$Z$  s'exprime sous la forme :

$$Z = Z_R + Z_i \quad (\text{III-18})$$

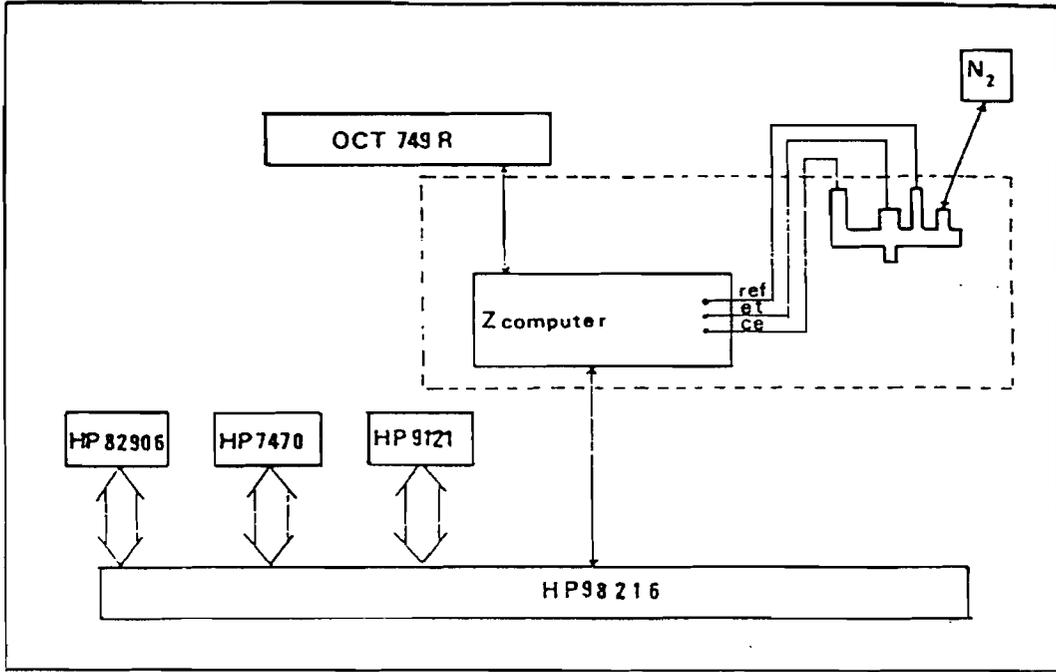


Fig. III-11 : Ensemble de montage pour les mesures d'impédance

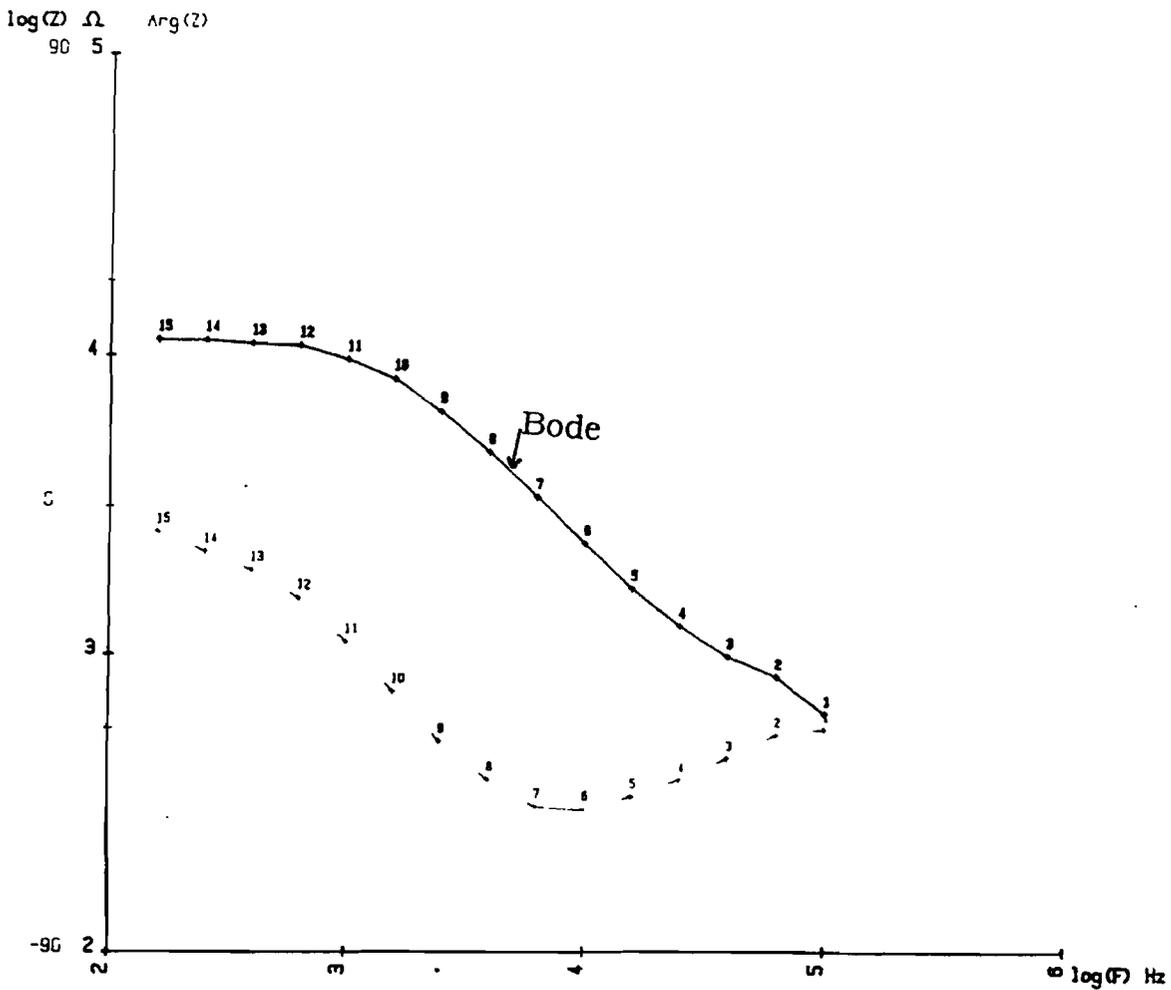


Fig. III-12 : digramme de Bode de  $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$  en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  de pente égale à 1 si le modèle du circuit équivalent simple décrit le système .

avec :

$$Z_R = R \quad \text{(III-19-a)}$$

$$Z_I = 1/i.C_{ce} . \omega \quad \text{(III-19-b)}$$

Les résultats peuvent être présentés, soit sous forme de diagramme de Nyquist, déjà cité, soit sous forme de diagramme de Bode qui correspond aux courbes  $\log Z = f(\log \omega)$  (**Fig. III-12**).

### III.2.6 - MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La méthode utilisée, dite des "quatre pointes", implique que quatre électrodes alignées et équidistantes viennent s'appliquer sur une surface plane d'un même échantillon.

Le courant  $I$  passe par les deux pointes extrêmes **A** et **D**, la tension  $V$  est mesurée entre les deux pointes centrales **B** et **C** (**Fig. III-13**). La conductivité électrique  $\sigma$  est reliée aux caractéristiques du barreau par l'expression :

$$\sigma = \frac{I}{\pi.V} \left[ \frac{1}{z_0} \cdot \text{Log ch} \left[ \frac{\pi.a}{y_0} + \frac{1}{4 a} K \left[ \frac{a}{z_0} \right] \right] \right] \quad \text{(III-20)}$$

avec :

- 2 a = distance interpointe
- y<sub>0</sub> = demi-largeur de l'échantillon
- z<sub>0</sub> = épaisseur de l'échantillon

Le terme entre crochets étant constant pour un échantillon donné, l'expression précédente peut s'écrire simplement :

$$\sigma = b \cdot \frac{I}{V} \quad \text{(III-21)}$$

où  $b$  est une constante.

Le courant  $I$  provient d'une source continue stabilisée  $E$ , après passage par le rhéostat  $R_h$ . La tension entre pointes centrales est déterminée par une méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre  $P$  de haute résolution équipé du galvanomètre  $G$ . L'échantillon est placé sur un support isolant dans la cellule de mesure  $C$  (**Fig. III-14**). Cette dernière plonge dans un vase Dewar rempli d'azote liquide, la variation de la température est obtenue à l'aide d'un variac. Les mesures ont été réalisées dans la gamme de température allant de 90 à 300 K sous atmosphère d'hélium pour favoriser les échanges thermiques.

Pour éliminer les erreurs systématiques de type thermoélectriques, dues à l'existence d'un gradient de température au niveau de l'échantillon, deux mesures sont effectuées en inversant le sens de l'arrivée du courant.

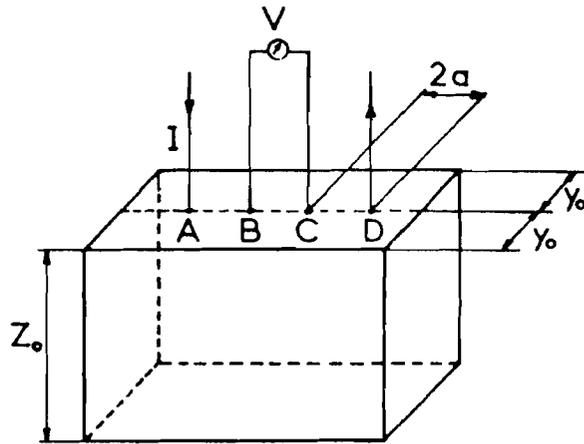


Fig. III-13 : Principe de mesure de conductivité

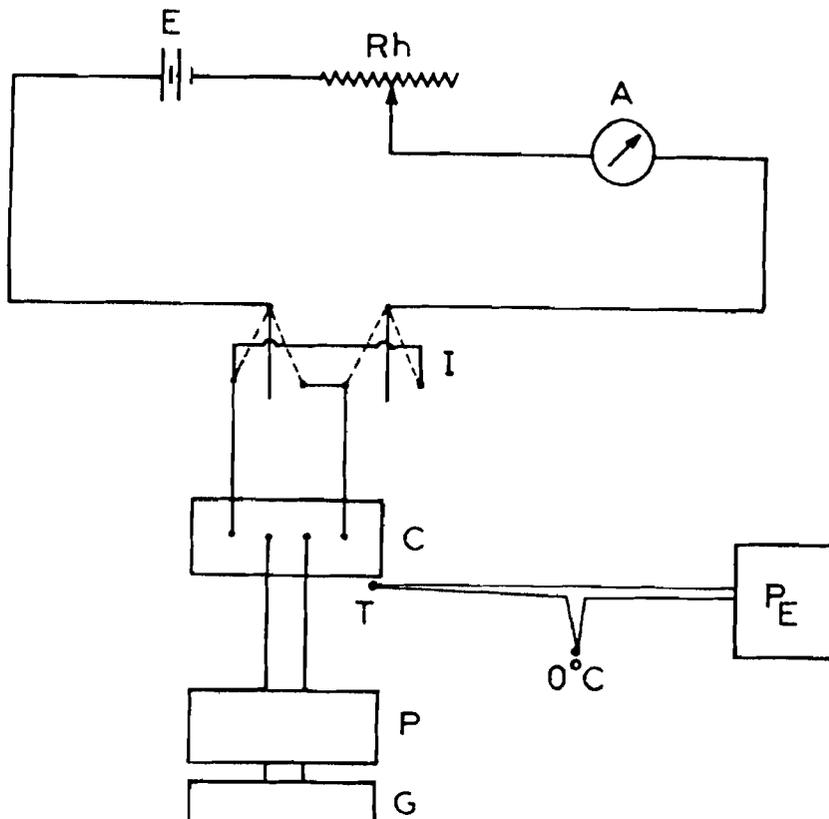


Fig. III-14 : schéma du circuit électrique de la méthode de quatre pointes

## CHAPITRE IV

# RESULTATS DE CROISSANCE CRISTALLINE

Les monocristaux de divers chalcogénures lamellaires ont été élaborés, comme indiqué au Chapitre III, selon la technique du transport en phase vapeur. L'agent de transport utilisé est, soit le sélénium lui-même, soit un halogène (Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), soit enfin un tétrachlorure de chalcogène (SeCl<sub>4</sub>, TeCl<sub>4</sub>).

### IV.1 - TRANSPORT PAR LE SELENIUM

Il ne peut s'agir d'une sublimation directe, car dans ce cas le solide est transporté par une phase vapeur sursaturée ayant la même composition chimique que lui.

Dans la mesure où le sélénium gazeux évolue progressivement avec la température, d'un état polymère Se<sub>n</sub> vers un état monomère Se, stable au-dessus de 1 000 °C, la réaction de transport pourrait se schématiser :



Cette réaction n'est envisageable qu'avec des éléments qui comportent un tri-séléniure gazeux stable (molybdène et tungstène, par exemple).

Si, d'après **LIETH** et **TERHELL** [5], trois phases semblent s'établir à l'état solide dans le système Mo-Se (Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>3</sub>), les plus étudiés, à l'heure actuelle, sont les polytypes 2-H et 3-R de MoSe<sub>2</sub>.

La croissance intervient dans des tubes de silice de diamètre 9 et 11 mm dans lesquels sont introduits 0,5 à 1 g de produit polycristallin (MoSe<sub>2</sub> ou WSe<sub>2</sub>). L'agent de transport, sélénium (en grains), qui n'est autre que le produit servant à la synthèse des composés, y est introduit à des concentrations variables (0, 3, 9, ou 14 g.l<sup>-1</sup>).

Le gradient de température utilisé est compris entre 1 020 et 980 °C ou entre 1 000 et 850 °C (ce dernier gradient étant valable uniquement pour WSe<sub>2</sub>). La durée de transport s'avère d'autant plus longue que la concentration en agent de transport sélénium est faible : si elle n'a été que de 192 heures pour la concentration la plus forte (14 g.l<sup>-1</sup>), elle a atteint 792 heures pour une concentration en sélénium de 9 g.l<sup>-1</sup>.

La taille des cristaux de WSe<sub>2</sub> varie entre 6 et 30 mm<sup>2</sup>, celle des cristaux de MoSe<sub>2</sub> entre 4 et 15 mm<sup>2</sup>. Leur épaisseur est d'environ 0,1 mm. De forme hexagonale, ils présentent un éclat métallique et une surface parfaitement lisse (**Photo 1**).

#### IV.2 - TRANSPORT PAR LE BROME

Cette technique a été utilisée avec succès dans le cas de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>. La réaction de transport est du type :



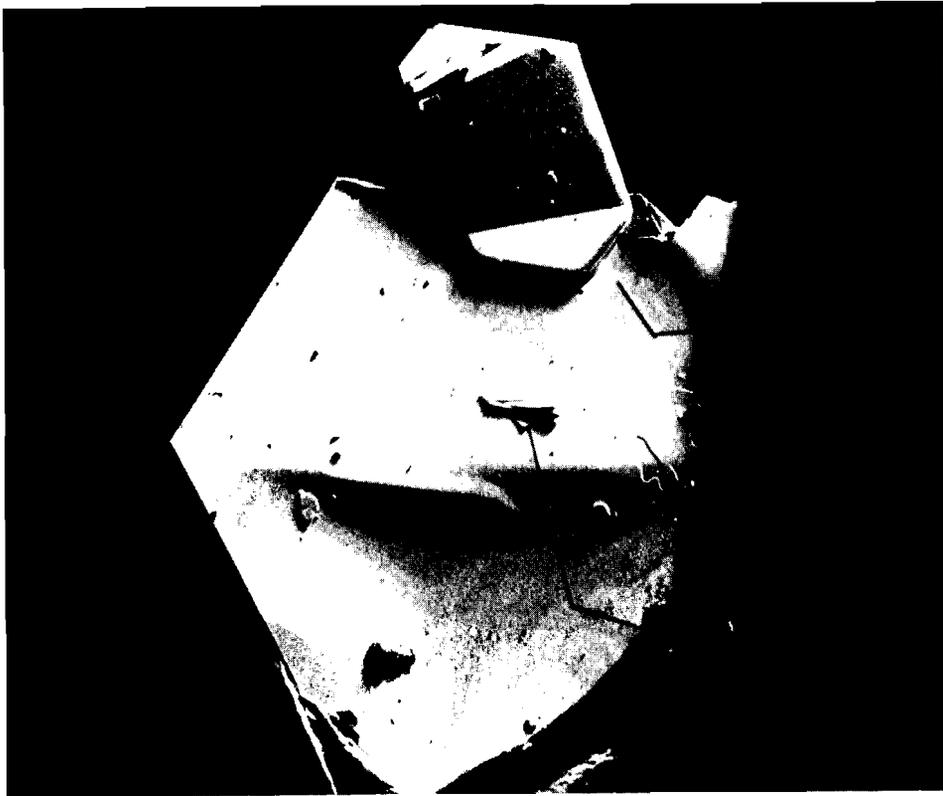
Après que le vide secondaire (~10<sup>-6</sup> torr) ait été réalisé dans le tube de transport contenant 500 mg de produit polycristallin, le brome gazeux est introduit à la pression de 130 torrs, correspondant à une concentration pondérale de 1 g.l<sup>-1</sup>. La croissance, effectuée entre les températures T<sub>1</sub> = 910 °C et T<sub>2</sub> = 870°C, s'avère rapide : au bout de 192 heures, tout le produit polycristallin est transporté et se retrouve sous la forme de petits cristaux de forme hexagonale, dont la plupart sont agglomérés entre eux.

La surface individuelle des cristaux varie entre 4 et 15 mm<sup>2</sup> et leur épaisseur est environ de 0,2 mm. L'imbrication des cristaux les uns dans les autres accentue leur caractère anisotrope qui se traduira, par la suite, par une baisse de leur photo-conductivité : un examen au microscope électronique à balayage (M.E.B.) montre bien que la surface n'est pas lisse, mais comporte de nombreux points d'attaque, sources potentielles d'une nouvelle germination (**Photo 2**).

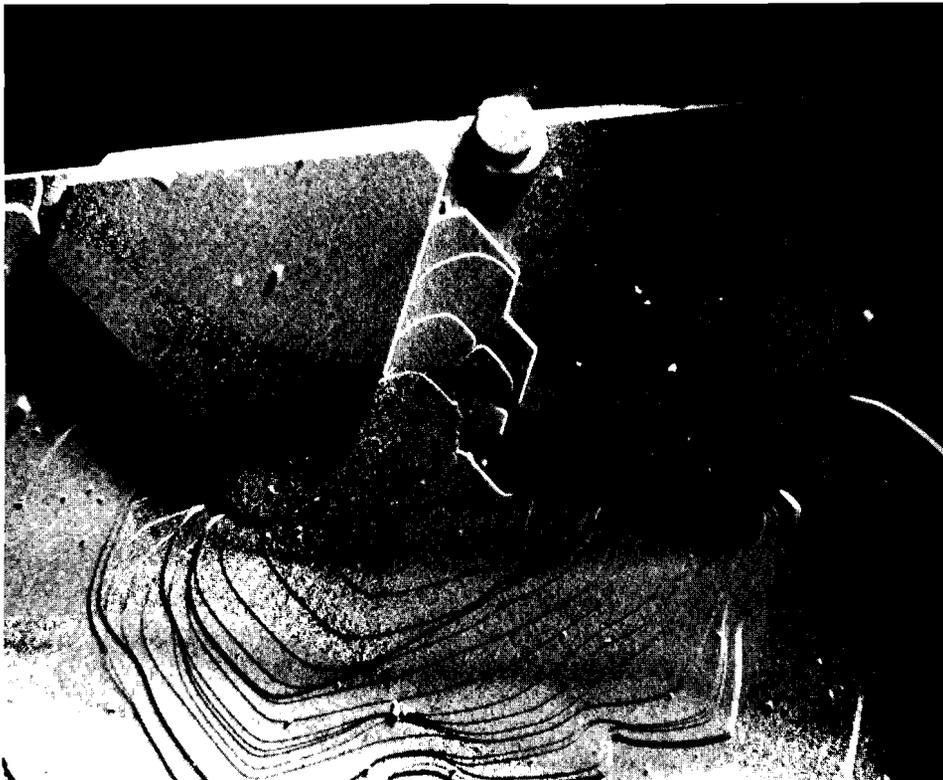
#### IV.3 - TRANSPORT PAR IODE

VACQUIER [45] a étudié par manométrie de Bourdon au Laboratoire la variation de la pression totale du système NbSe<sub>2</sub> - I<sub>2</sub> en fonction de la température dans le but d'identifier les espèces intervenant dans la réaction chimique

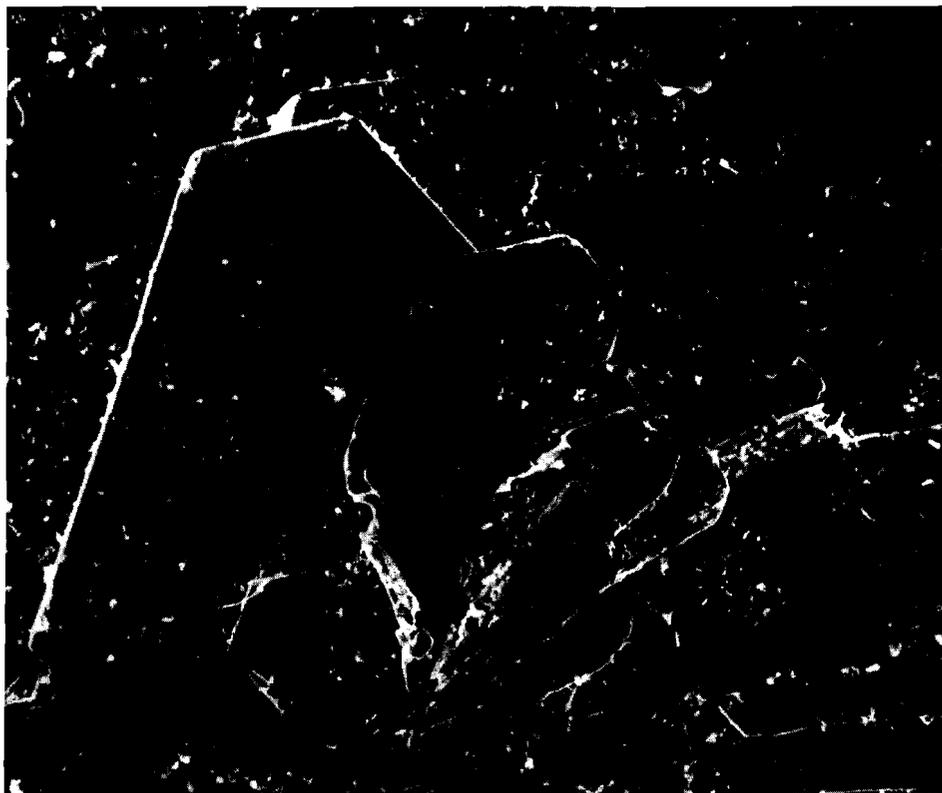
a



b



**Photo 1 - Visualisation au M.E.B. ( $G \times 150$ )  
de monocristaux de MoSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V avec le sélénium :  
(a) forme hexagonale des cristaux ; (b) empilement des feuillets**



**Photo 2 - Visualisation au M.E.B. (G x 150)  
de monocristaux de MoSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V avec le brome**

responsable du T.P.V. du diséléniure de niobium par l'iode.

Plusieurs essais ont été effectués dans les conditions aussi proches que possibles de celles du T.P.V. Les variations du nombre total de moles, déduites des mesures de pression totale, le conduisent à une prise en compte de divers équilibres susceptibles d'intervenir dans les équations-bilan du système :

1 - équilibre assurant le transport de NbSe<sub>2</sub> par l'iode :



Cet équilibre se produit dans le domaine de température compris entre 600 et 900 °C.

2 - équilibre de dissociation de l'iode :

La vaporisation de l'iode commence dès 50 °C pour être totale à 145 °C. Au-delà, et conformément aux résultats de cette étude manométrique, l'iode tend progressivement à se dissocier :



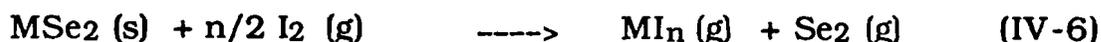
3 - équilibre de dissociation du sélénium :

La manométrie du sélénium a montré qu'à 600 °C, le sélénium existe en phase vapeur sous forme d'espèces Se<sub>n</sub> (n = 1 à 8). L'espèce Se<sub>6</sub>, majoritaire à cette température subit déjà une dissociation, puisque le nombre de moles expérimental est nettement supérieur au nombre de moles théorique par suite d'une dissociation du type :



Cette dissociation évolue constamment avec la température vers la présence préférentielle de l'espèce Se<sub>2</sub>, majoritairement présente à 900°C ; au-delà de cette température, le nombre de moles continue à croître, seule la présence de sélénium mono-atomique gazeux pouvant expliquer cette augmentation.

Les conditions de transport de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> par l'iode étant proches de celles de NbSe<sub>2</sub> polycristallin au point de vue gradient de température (880 → 850 °C, pour l'un, 800 → 780 °C, pour l'autre), il est possible que les mêmes équilibres hétérogènes puissent s'établir simultanément. L'équilibre (IV-3) est seulement généralisé sous la forme :



D'après **BALCHIN** [4], 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 tétraiodure favoriserait la dépôt du cristal, suivant l'équation :



le tétraiodure étant recyclé jusqu'au transport de tout le produit polycristallin.

#### IV.3.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE

Le transport a été réalisé avec une concentration en iode de 3 g.l<sup>-1</sup> et des gradients de température compris entre 880 et 850 °C ou entre 930 et 830 °C. Une concentration de 5 g.l<sup>-1</sup> conduit en effet à une cinétique de transport trop rapide : la poudre polycristalline est simplement transférée de la zone source à la zone de croissance, de telle sorte que la croissance cristalline n'intervient pas.

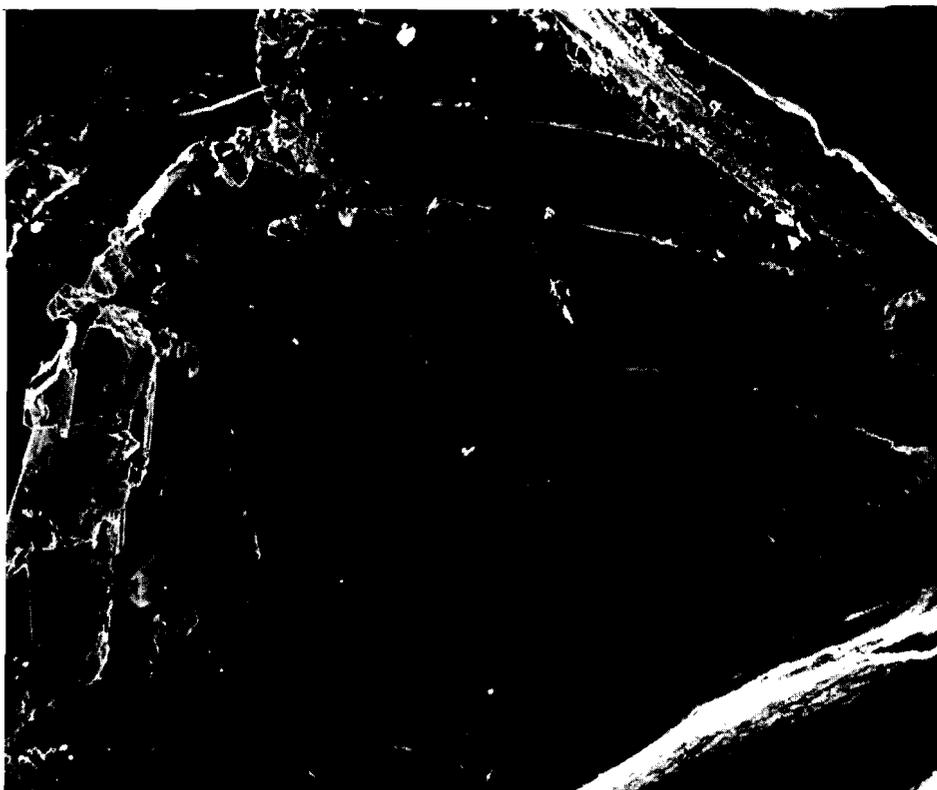
En revanche, si une concentration pondérale en iode de 2 g.l<sup>-1</sup> s'avère capable de déclencher la croissance cristalline, celle-ci requiert, par suite d'une cinétique de transport trop lente, une durée de transport très longue (environ 360 heures).

L'enceinte réactionnelle consiste en un tube en silice de 9 à 11 mm de diamètre et de longueur l = 220 mm. Avec une quantité initiale de 500 mg de MoSe<sub>2</sub> polycristallin, la durée de transport est de 144 heures.

De nombreux essais de croissance ont permis d'observer qu'il y avait intérêt à respecter une distance de l'ordre de 6 cm entre la zone source, à la température T<sub>1</sub>, et la zone de croissance, à la température T<sub>2</sub>. Une distance inférieure engendre un gradient thermique trop important ne favorisant pas la nucléation, tandis qu'une distance par trop supérieure conduit à une nucléation dans toute la zone intermédiaire et à l'obtention de cristaux de taille réduite.

Au cours de ces expériences, la zone de croissance est toujours maintenue entre la zone chaude à la température T<sub>1</sub> et une zone froide stabilisée à la température T<sub>3</sub> = 660 °C. Ce positionnement limite la zone de nucléation et favorise la formation de cristaux en grand nombre et de grande taille.

Dans les conditions de température bien choisies pour T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> et correctement stabilisées, des cristaux d'un éclat métallique peuvent être obtenus ; ils sont très minces (épaisseur inférieure à 0,1 mm) et tendent parfois à se plier à l'ouverture du tube, ce qui pose le problème de leur récupération. Leur surface individuelle atteint 35 mm<sup>2</sup> ; de forme hexagonale, ils semblent croître en bouquets (**Photo 3**).



**Photo 3 - Visualisation au M.E.B. (G x 150) de la surface d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> préparé par T.P.V avec l'iode :**

### IV.3.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Les tubes de transport sont identiques à ceux utilisés précédemment. La concentration en iode est, selon les cas, fixée à 3 ou à 5 g.l<sup>-1</sup>. Une concentration de 3 g.l<sup>-1</sup> conduit à une durée de transport de 240 heures, tandis que celle-ci tombe à 144 heures dans le cas de la concentration à 5 g.l<sup>-1</sup>.

Le gradient de température utilisé est de 800 → 750 °C ou de 800 → 780 °C ; les cristaux obtenus sont très petits (3 à 4 mm<sup>2</sup> de surface) et de forme hexagonale.

### IV.4 - TRANSPORT PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM

Les gradients de température utilisés se partagent entre 982 → 976 °C et 1020 → 1000 °C pour WSe<sub>2</sub> et entre 981 → 945 °C et 1020 → 980 °C pour MoSe<sub>2</sub>. La concentration en agent de transport varie de 2 à 3 g.l<sup>-1</sup>. La durée du transport est de 120 heures.

Les cristaux obtenus avec cet agent de transport s'avèrent nettement plus développés qu'avec tous les agents précédents ; il y a absence totale de zone de germination sans croissance dans le tube. En outre, le transport est rapide et provoque toujours une cristallisation en zone chaude ; il conduit à des cristaux massifs qui, dans le cas de WSe<sub>2</sub>, atteignent 1 x 0,5 x 1 cm<sup>3</sup> (**Photo 4**).

La croissance lamellaire est nettement mise en évidence et le clivage manuel des cristaux se fait sans grande difficulté. L'observation au M.E.B. met bien en évidence la croissance par superposition de feuilletts et les différents états de surface selon qu'ils soient clivés ou pas (**Photo 5**).

La surface soigneusement clivée est brillante et lisse ; elle s'avèrera particulièrement active, lors de l'étude de la photo-conversion; la surface non clivée est rugueuse et présente de très nombreuses cavités (**Photo 6**).

Cependant, si SeCl<sub>4</sub> constitue un agent très efficace dans le transport de dichalcogénures lamellaires (MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>), son emploi fait surgir un certain nombre de problèmes nouveaux :

1- produit très déliquescent, il se décompose à l'air humide par absorption de la vapeur d'eau atmosphérique suivant la réaction [50] :



2 - une attaque systématique de la silice constituant le tube de transport est constatée, quelle que soit la méthode d'introduction de SeCl<sub>4</sub> (à l'abri de l'air ambiant ou non).

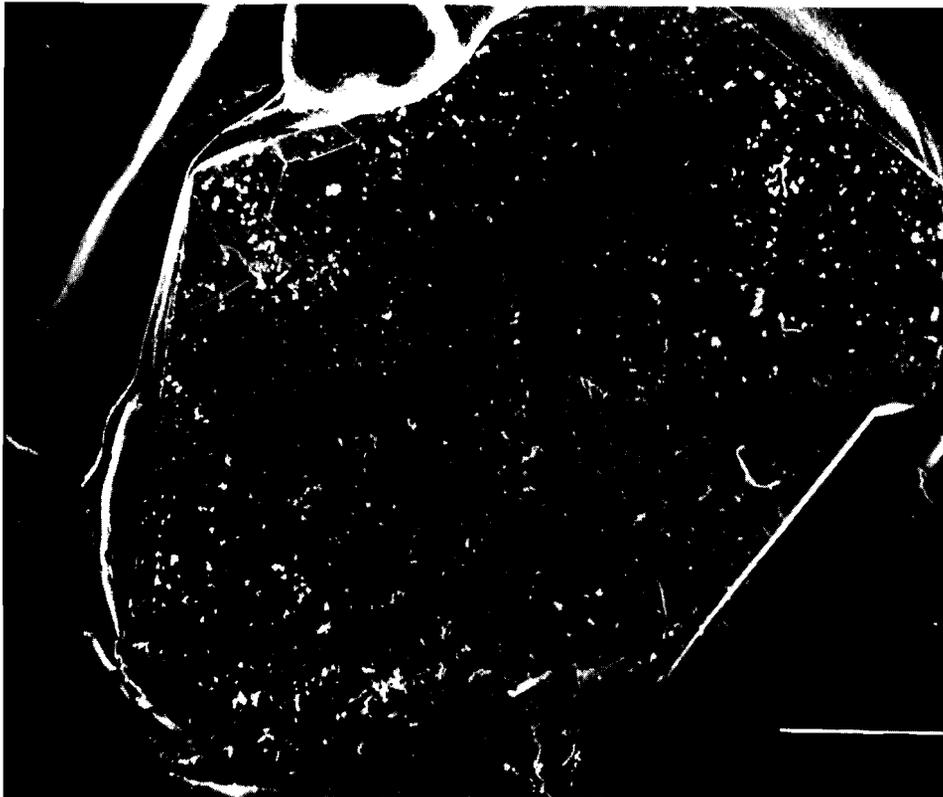


**Photo 4 - Visualisation au M.E.B. ( $G \times 4$ ) de monocristaux de  $MoSe_2$  préparés par T.P.V avec le tétrachlorure de sélénium**

a

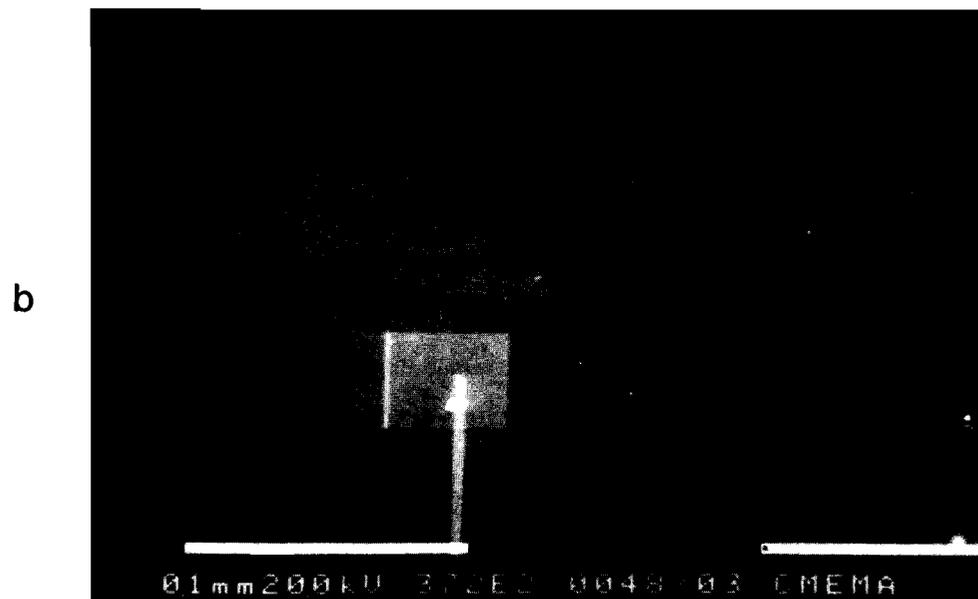


b



**Photo 5 - Visualisation au M.E.B. (G x 15) de monocristaux de WSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V avec le tétrachlorure de sélénium :  
(a) surface clivée ; surface non clivée**





**Photo 6 - Visualisation au M.E.B. (G x 480) de monocristaux de WSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V avec le tétrachlorure de sélénium :  
(a) croissance en lamelles ; (b) surface clivée**



Les premiers essais avec  $\text{SeCl}_4$  comme agent de transport ont été réalisés en introduisant à l'air ambiant l'agent dans le tube de transport et ont conduit, aussi bien pour  $\text{MoSe}_2$  que pour  $\text{WSe}_2$ , à des cristaux bien développés et beaucoup plus massifs qu'avec les autres agents.

La présence d'une poudre blanche dans la zone chaude avec attaque visible de la silice (paroi très fragilisée) nous a incité à introduire  $\text{SeCl}_4$  à l'abri de l'air atmosphérique dans une boîte à gants. L'atmosphère interne de cette boîte, d'abord desséchée pendant une heure environ à l'aide d'un déshydratant très puissant tel que l'anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$ , est sursaturée par la circulation d'un courant d'argon.

Le tétrachlorure de sélénium, pesé sous la boîte à l'abri de l'air, est introduit dans le tube de transport. Ce dernier est raccordé à un tuyau à vide muni d'un robinet qui l'isole de l'air ambiant avant sa connection à la rampe à vide.

Malgré ces précautions, la poudre blanche reste toujours présente et les cristaux obtenus au cours des deux préparations sont semblables. L'examen aux rayons X de cette poudre montre sans ambiguïté qu'il s'agit de la variété cristobalite de la silice  $\text{SiO}_2$  (Tableau IV-1), confirmant ainsi l'attaque du tube. L'analyse à la microsonde X-Tracor/TN 2000 de cette poudre (Fig. IV-1), révèle la présence exclusive de silicium (l'oxygène, élément léger, ne peut être détecté par cette sonde).

**TABLEAU IV-1**  
**Comparaison du spectre du produit blanc**  
**avec celui de la cristobalite**

<b>h k l</b>	<b>d(hkl) calc.</b>	<b>d(hkl) obs.</b>	<b>I/I</b>
101	4,05	4,04	100
111	3,136	3,132	8
102	2,854	2,858	12
200	2,482	2,48	27
113	1,929	1,928	5
212	1,871	1,871	5

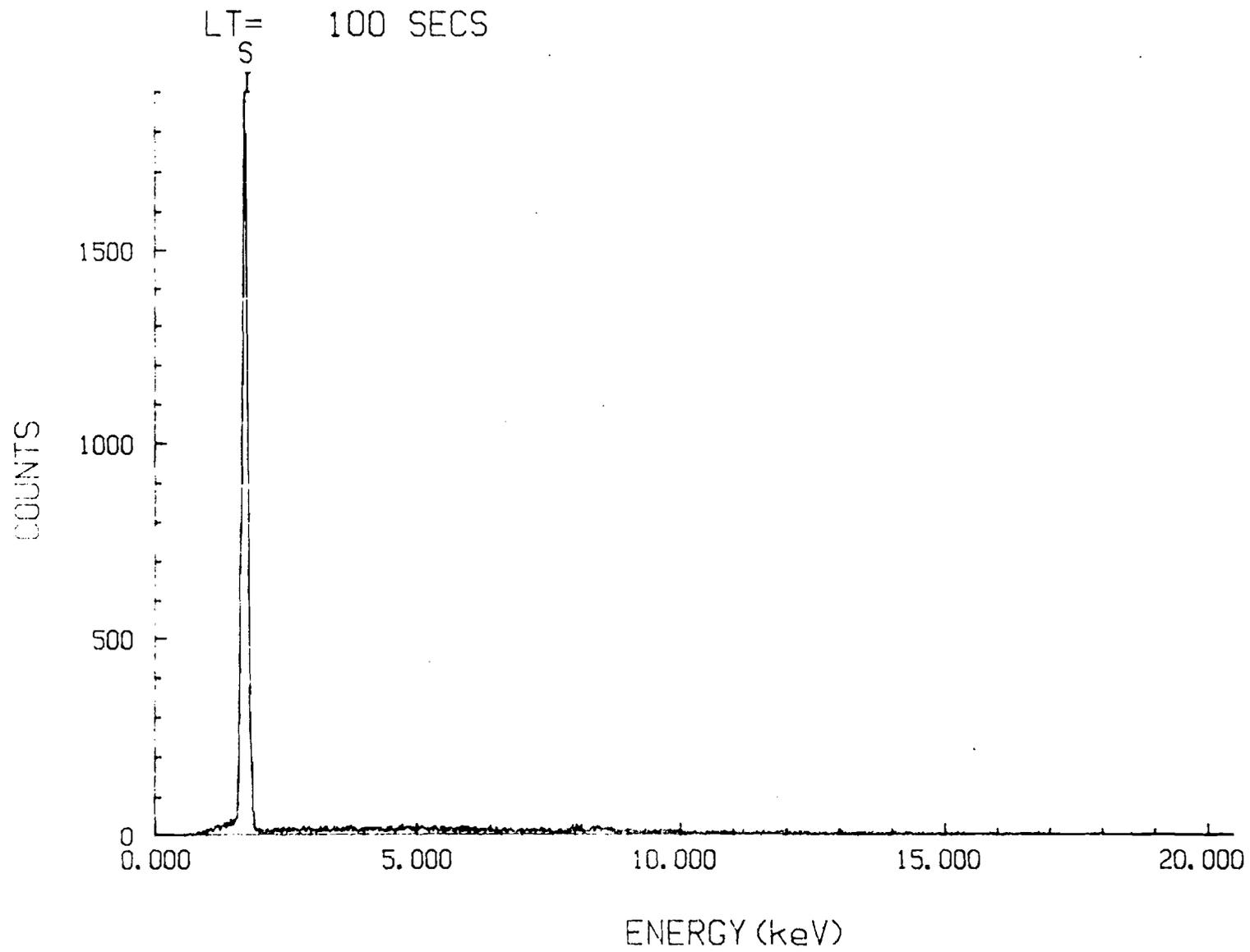


Fig. IV-1 : Spectre de microanalyse X de la poudre blanche issue du transport par  $\text{SeCl}_4$  ou  $\text{TeCl}_4$

Ce phénomène d'attaque de la silice dans un transport avec  $\text{SeCl}_4$  sera également présent avec  $\text{TeCl}_4$ . Une étude succincte de ce phénomène a été conduite et sera décrite à la fin du chapitre. En revanche, l'analyseur X-Tracor n'a révélé aucune trace de silicium à la surface d'un cristal de  $\text{MoSe}_2$  soigneusement clivé.

Dans le cas de  $\text{SeCl}_4$ , l'agent de transport réel à envisager semble être le chlore. En effet, à haute température, l'agent de transport se décompose selon l'équation [51] :



avec apparition d'une couleur rouge, caractéristique du sélénium gazeux à la sortie de l'enceinte du four de transport ; après refroidissement, un dépôt important de sélénium amorphe rouge est observé sur les parois de l'enceinte attestant de la réalité de cette décomposition.

Le sélénium et le chlore sont deux gaz capables de transporter  $\text{MoSe}_2$  ou  $\text{WSe}_2$ . Mais, le transport par le sélénium est, comme indiqué au § 4.1, extrêmement lent (792 h minimum), alors que la cinétique du transport est ici très rapide, il est raisonnable de penser que le chlore gazeux constitue le principal agent transporteur. Des mécanismes réactionnels du type de ceux déjà cités pour le brome (IV-2) ou l'iode (IV-8) peuvent être encore envisagés.

Dans les limites de précision données par la technique de l'analyseur X-Tracor, il n'a pas été possible de vérifier si le silicium rentrait ou non dans la composition du cristal. Toutefois, ces cristaux ont manifesté une très bonne photo-conductivité, comme cela apparaîtra plus loin.

#### **IV.5 - TRANSPORT PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE**

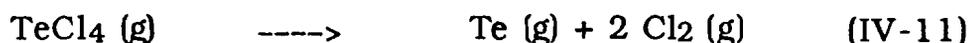
Tout comme  $\text{SeCl}_4$ , le tétrachlorure de tellure est un produit très déliquescent. Le transport est effectué dans le gradient  $1000 \text{ --->} 850 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une concentration en agent de transport de 2 à 3  $\text{g.l}^{-1}$ . La durée du transport est de 144 heures. Les conditions opératoires sont les mêmes pour  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$ .

Lorsque  $\text{TeCl}_4$  a été introduit à l'air sans précaution notoire, il se forme en fin d'expérience, lors du transport de  $\text{WSe}_2$ , des taches blanches étoilées, en nombre important dans la zone de croissance. Cette poudre blanche analysée à la microsonde X-Tracor et à la diffractométrie X s'est avérée être encore de la silice. Elle résulterait de l'attaque du tube de transport en silice par  $\text{TeCl}_4$ .

En revanche, l'introduction de  $\text{TeCl}_4$  en boîte à gants, inhibe toute création de taches, sans que cela garantisse totalement l'absence d'attaque du

tube. Il est ainsi prouvé que l'attaque est d'autant plus virulente que l'agent de transport a séjourné plus longtemps à l'air ambiant. Il faut noter aussi que l'attaque semble plus violente lors du transport de WSe<sub>2</sub> que lors de celui de MoSe<sub>2</sub>.

Le mécanisme de la réaction de transport doit être identique à celui qui a été proposé pour SeCl<sub>4</sub> : à haute température, TeCl<sub>4</sub> se dissocierait en :



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

La croissance se fait en bouquets pour MoSe<sub>2</sub> (**Photo 7**) : la séparation des feuillets est facilitée par ce type de croissance. L'observation au M.E.B. de cristaux non clivés montre la présence de nombreuses particules sur leur surface. De telles particules s'observent également sur les cristaux transportés par SeCl<sub>4</sub>.

L'analyse ponctuelle de ces particules au X-Tracor a révélé qu'elles contenaient du chlore à 22%, du sélénium à 42% et du molybdène à 36% (en atomes). La présence du chlore pourrait indiquer qu'elles contiennent un chlorure de molybdène MoCl<sub>n</sub> condensé au cours du refroidissement final.

Dans le cas de WSe<sub>2</sub>, le transport conduit à la croissance de cristaux de taille moyenne (3 à 8 mm<sup>2</sup>). Ces petits cristaux s'imbriquent fortement les uns dans les autres sur l'une des faces et sont très difficiles à séparer. Ce type de croissance est caractéristique d'une cinétique trop rapide. Cet agent ne semble donc pas idéal à l'obtention de monocristaux de WSe<sub>2</sub>.

Dans le but de comprendre le mécanisme d'attaque de l'ampoule de transport, deux tubes de transport ont été préparés. L'un contient le dichalcogénure MSe<sub>2</sub> et l'agent de transport, l'autre uniquement l'agent de transport introduit à l'air ambiant sans aucune précaution. Les tubes sont placés côte à côte en même temps dans le four de croissance cristalline.

Au bout de 120 heures, les deux tubes sont retirés du four. Le tube qui ne contenait que l'agent de transport (SeCl<sub>4</sub> ou TeCl<sub>4</sub>) ressort intact, tandis que l'autre apparaît fragilisé sur toute sa longueur et contient de la poudre blanche par suite de l'attaque du tube. Cette expérience permet de conclure que l'attaque du tube ne se produit que s'il y a formation de chlorures ou d'oxychlorures de molybdène ou de tungstène.

Le **Tableau IV-2** résume les conditions expérimentales de croissance cristalline à l'aide des divers agents décrits précédemment.



**Photo 7 - Visualisation au M.E.B. (G x 20) de la croissance en bouquets de monocristaux de MoSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V avec le tétrachlorure de tellure**

**TABLEAU IV-2**  
**Conditions de préparation de dichalcogénures MX<sub>2</sub>**

Matériau	T (°C)	T (°C)	Agent	Concent. (g/l)	Durée (h.)	Surface (mm <sup>2</sup> )	Type S.C.
MoSe <sub>2</sub>	1020	980	Se	2,8	792	4 - 6	p
	1020	980	Se	14	216	6 - 35	p-n(p>>n)
	910	870	Br <sub>2</sub>	1	192	6 - 15	n
	930	830	I <sub>2</sub>	3	144	10 - 35	n
	880	850	I <sub>2</sub>	3	144	10 - 35	n
	1020	980	SeCl <sub>4</sub>	3	120	60 - 100	n
	980	945	SeCl <sub>4</sub>	3	120	60 - 100	n
	1000	850	TeCl <sub>4</sub>	3	120	4 - 15	n
WSe <sub>2</sub>	800	750	Se	0	216	3 - 5	p
	1000	850	Se	9	792	4 - 30	p
	1020	980	Se	14	216	6 - 35	p
	910	870	Br <sub>2</sub>	1	192	6 - 15	n
	800	780	I <sub>2</sub>	5	144	4 - 6	p
	800	750	I <sub>2</sub>	5	144	4 - 6	p
	980	975	SeCl <sub>4</sub>	3	120	60 - 100	n
	1000	850	TeCl <sub>4</sub>	3	120	4 - 15	n

## CHAPITRE V

# ROLE DE L'ELECTROLYTE

### V.I - INFLUENCE PHOTO-CONDUCTRICE

#### V.1.1 - INTRODUCTION

Parmi tous les électrolytes disponibles en solution aqueuse pour le chimiste, il convient de distinguer ceux qui comportent un sel neutre dissous de ceux qui comportent l'existence d'espèces susceptibles d'intervenir dans des réactions redox.

#### V.1.2 - SEL IONIQUE

L'étude du photo-courant dans un électrolyte aqueux, contenant un sel neutre, est importante pour comprendre le rôle joué par le solvant. En effet, d'après les travaux de **TRIBUTSCH [18]**, l'oxydation des molécules d'eau doit être considérée comme la première étape dans le mécanisme qui engendre le photo-courant anodique.

Divers travaux antérieurs effectués au Laboratoire [52] ayant montré qu'un pH de l'ordre de 5 provoquait généralement le meilleur gain en photo-courant, nous avons donc ajusté à cette valeur, le pH des solutions électrolytiques.

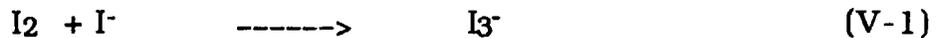
Les halogénures alcalins constituent les meilleurs composés ioniques susceptibles d'engendrer en solution aqueuse un électrolyte à haut pouvoir conducteur. Parmi eux, les halogénures de potassium, KCl et KI, semblent les plus favorables au transfert des charges. Ils seront donc utilisés à des concentrations variables à pH = 5.

Toutefois, dans certains cas, en particulier lors de l'étude en fonction de la tension imposée du photo-courant provoqué par des illuminations en lumière monochromatique, des pH plus acides ont parfois été exigés. Par analogie avec des travaux de ce type rencontrés dans la littérature [53], nous avons alors utilisé un mélange de chlorure de potassium ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) et d'iodure de potassium ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ).

### V.1.3 - COUPLE REDOX

Certains dichalcogénures de transition sont réputés pour bien conduire le courant électrique en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , couple rédox qui stabilise le semi-conducteur, évite sa décomposition sous illumination et provoque, en outre, un accroissement du rendement en conversion.

Il était donc intéressant de connaître l'influence relative de l'iode et des ions iodures sur le photo-courant. L'iode est très peu soluble dans l'eau ; sa solubilité est de 0,03% à 20 °C et 0,08% à 50 °C. Cette solubilité s'accroît très fortement dans une solution d'iodure de potassium de plus en plus concentrée. L'iode est en effet fixé par l'iodure suivant la réaction :



Le couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  n'est pas stable en milieu basique, car le triiodure se dismute en produisant du trioxiodate (V) :



L'utilisation de ce couple nécessite donc l'emploi d'un milieu acide afin d'éviter la formation de dérivés oxygénés de l'iode.

## V.2 - COMPARAISON DES ELECTROLYTES

Afin de montrer l'influence directe de l'électrolyte, il est nécessaire d'utiliser une même électrode, constituée d'un cristal de dichalcogénure quelconque, et d'effectuer le même cycle expérimental de mesures en gain de photo-courant en fonction de la tension imposée en présence de solutions différentes.

La **Figure V-1** renferme les résultats relatifs aux iodures et chlorures de potassium à deux concentrations ( $10^{-1}$  et  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) pour un pH de 5. De l'examen de ces courbes, il apparaît nettement le rôle préférentiel de l'ion  $\text{I}^-$  en regard de l'ion  $\text{Cl}^-$ . Les solutions de KI seront donc par la suite utilisées comme solutions électrolytiques à sel ionique à pH = 5.

La concentration en sel ionique joue elle aussi, un rôle important puisque le maximum de photocourant est obtenu avec la solution molaire

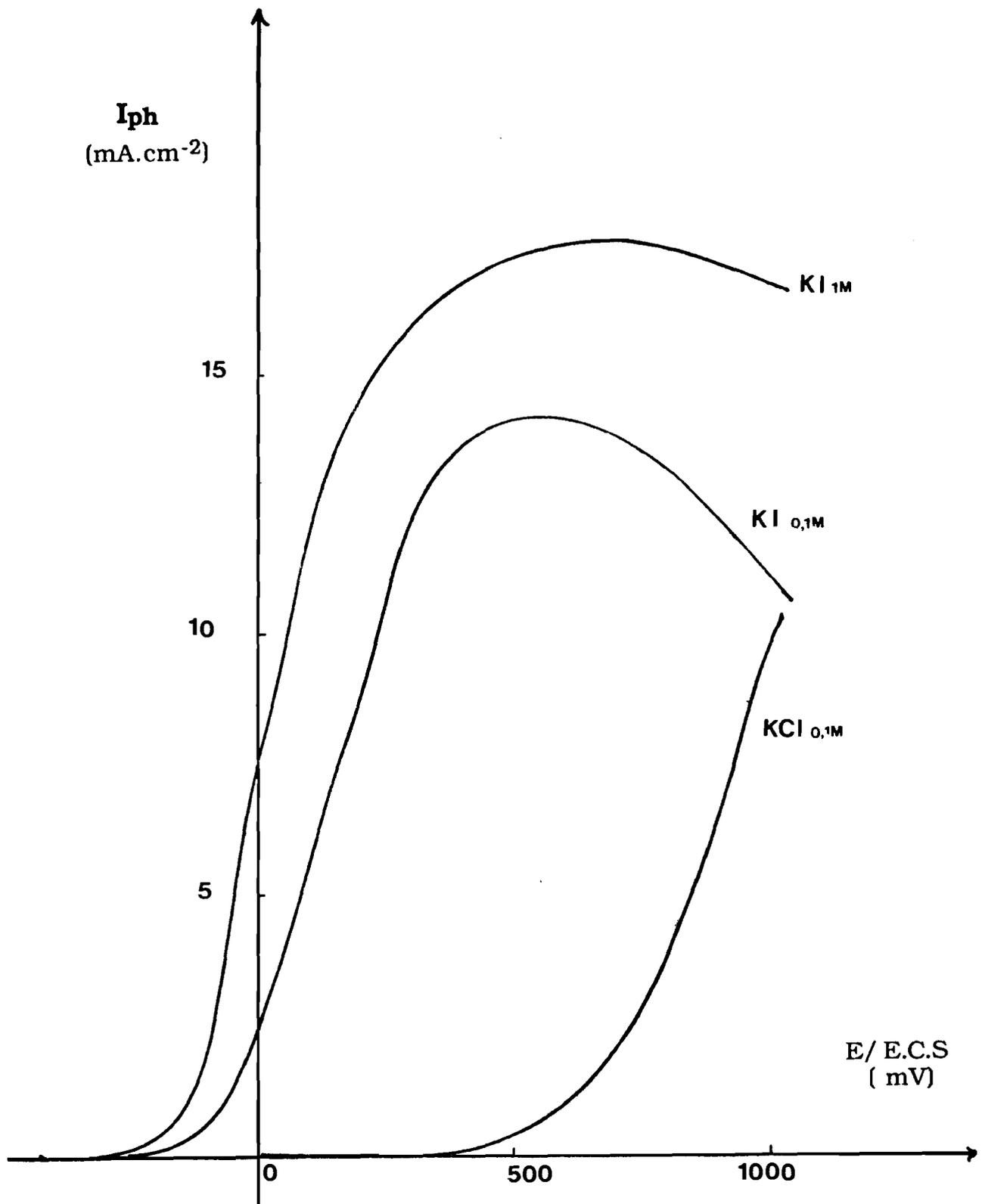


Fig. V-1 : Influence de la concentration en iodure et chlorure sur le photocourant.

d'iodure de potassium. Ce photo-courant atteint même la saturation dès 500 mV avec une précision de 0,5  $\mu\text{A}$  près jusqu'à 1 000 mV.

La solution de concentration décimolaire en KI manifeste un photo-courant moindre qui atteint également son maximum à + 500 mV ; toutefois, le photo-courant de saturation ne se stabilise plus, amorçant même une chute importante prouvant que le semi-conducteur n'est guère stable dans ce milieu.

Des concentrations intermédiaires dont les résultats ne sont pas présentés ici confirment cette évolution. Les mesures de photo-courant, en milieu sel ionique uniquement, doivent donc s'effectuer préférentiellement à pH = 5 avec des solutions molaires en iodure de potassium.

Il est donc intéressant d'observer, dans les mêmes conditions, l'influence du couple stabilisateur  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  introduit à des concentrations de  $10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  dans la solution molaire en KI à pH = 5 (**Fig. V-2**). Dans les deux cas, la saturation est atteinte pour des tensions appliquées voisines de celles de la solution molaire en KI. Le meilleur gain de photo-courant apparaît pour la concentration millimolaire en ion  $\text{I}_3^-$  pour laquelle il passe par un maximum au voisinage de 500 mV avec une valeur de  $17 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour finalement se stabiliser, entre 600 et 1000 mV, à la valeur de  $16,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Si pour la solution de concentration  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en ions  $\text{I}_3^-$ , le photo-courant de saturation est inférieur de 27% à celui de la première solution, il reste remarquablement stable entre 500 et + 1 000 mV. Cette diminution résulte simplement de l'absorption de l'intensité lumineuse par la solution dix fois plus concentrée en iode. Les mesures effectuées dans cet électrolyte s'avèrent en outre parfaitement reproductibles, surtout en ce qui concerne le courant de saturation.

L'effet lié à la concentration initiale en iodure se retrouve encore pour des solutions comportant une même concentration de  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en ions  $\text{I}_3^-$  : la solution molaire en KI s'avère la meilleure pour le gain en photo-courant (**Fig. V-3**).

Ainsi l'augmentation de la concentration en iodure améliore-t-elle très sensiblement le photo-courant, tandis que, celle de la concentration en iode provoque l'effet inverse, par suite de la forte absorption du rayonnement incident qu'elle entraîne : un juste compromis doit être trouvé entre les deux concentrations. Si les solutions saturées en agents réducteurs, donnent les meilleurs rendements, elles engendrent un fort courant à l'obscurité peu commode. La remarquable stabilité du photo-courant de saturation en milieu mixte contenant  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en ions  $\text{I}_3^-$  et  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  en ions  $\text{I}^-$  justifie la préférence donnée à cet électrolyte pour la suite de l'étude.

D'autres agents réducteurs, tels que  $\text{Fe}^{2+}$  appartenant à des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0,77 \text{ V}$ ) et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $E^0 = 0,36 \text{ V}$ ), peuvent être aussi photo-oxydés. Il est en effet beaucoup plus facile à un électron appartenant à un couple moins positif de se recombinaison avec un trou photo-généré dans la

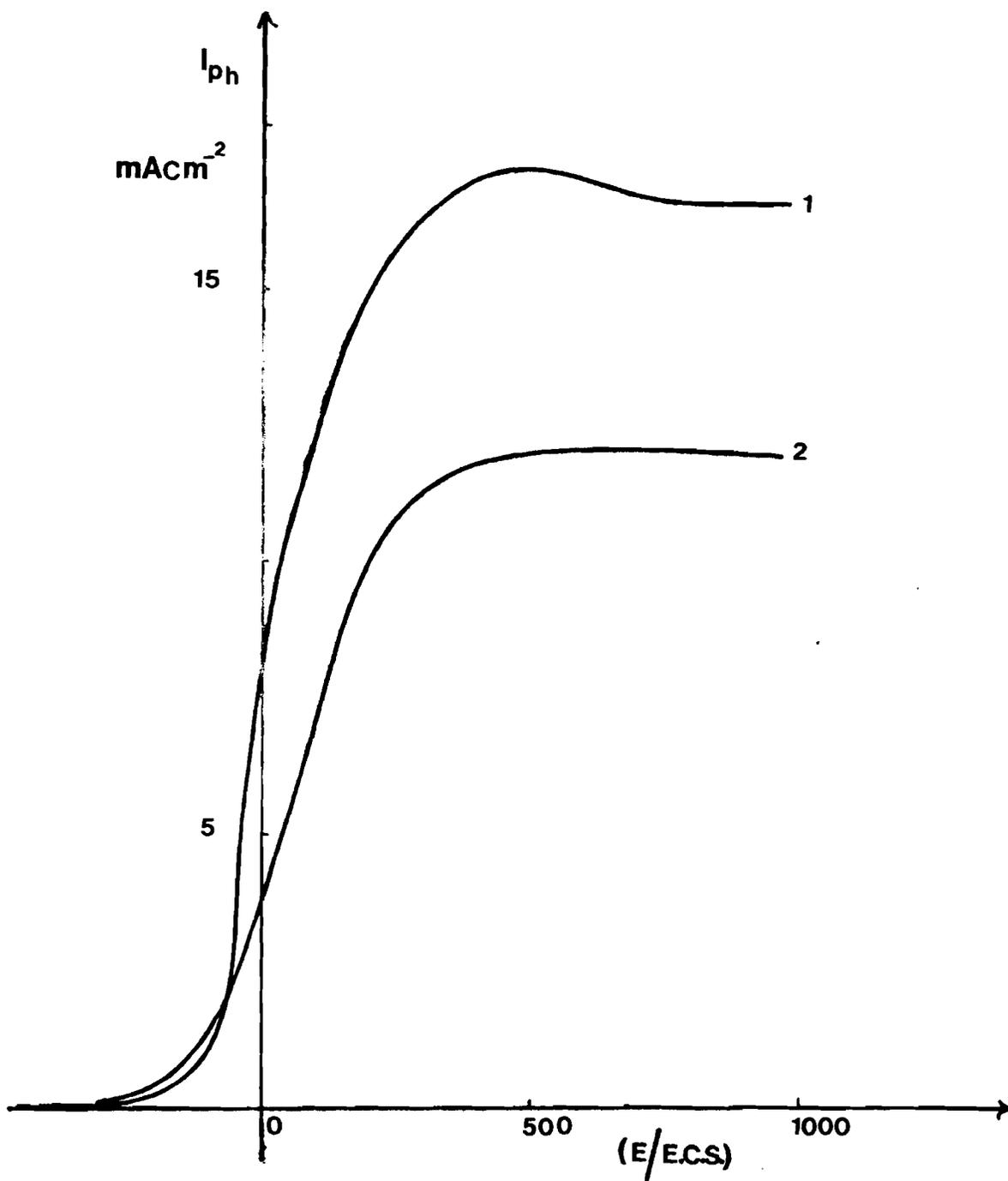


Fig. V-2 : Influence de la concentration du couple stabilisateur  $I_3^-/I^-$  sur le photocourant.

1)  $I_2$   $10^{-3}$  M + KI 1M

2)  $I_2$   $10^{-2}$  M + KI 1M

bande  $z^2$  qu'à un électron appartenant à un couple plus positif tel que  $H_2O/O_2$  ( $E^\circ = 0,23 \text{ V}$ ) de le faire. La **Figure V-4** illustre les résultats obtenus avec quelques systèmes rédox. Il est remarquable que le départ du photo-courant est fortement dépendant du type de couple rédox ajouté à l'électrolyte.

En présence d'un électrolyte aqueux contenant un sel, il se produit la photo-corrosion du cristal de dichalcogénure  $MSe_2$  parce que l'eau agit comme agent réducteur et que ses produits d'oxydation attaquent la surface de l'électrode :



Le photo-courant anodique implique alors une réaction photo-électrochimique avec l'eau.

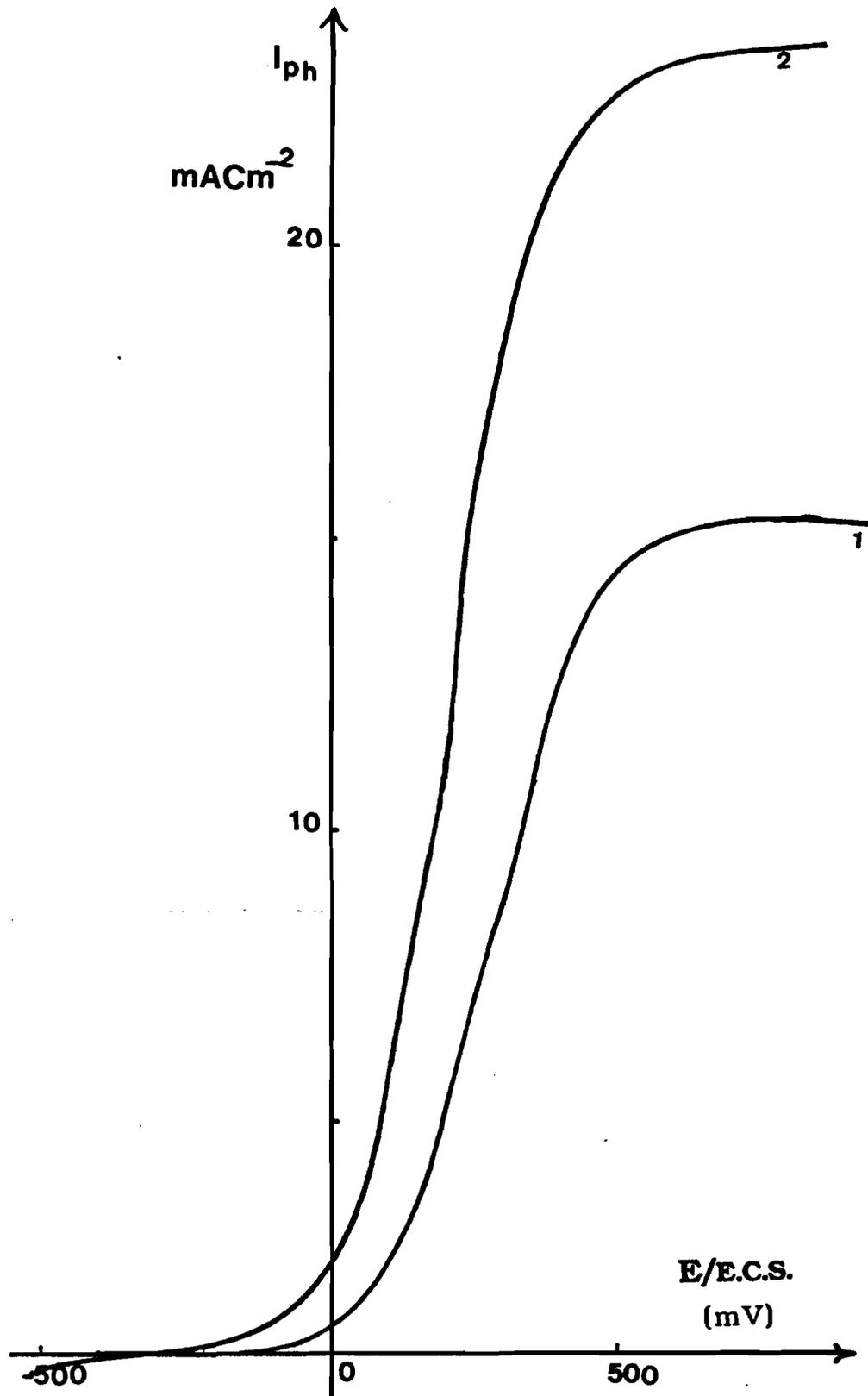


Fig. V-3 : Influence de la concentration en iodure sur le photocourant à concentration fixe de  $I_2$

1)  $I_2 = 10^{-2}$  M dans KI  $10^{-1}$  M

2)  $I_2 = 10^{-2}$  M dans KI 1 M

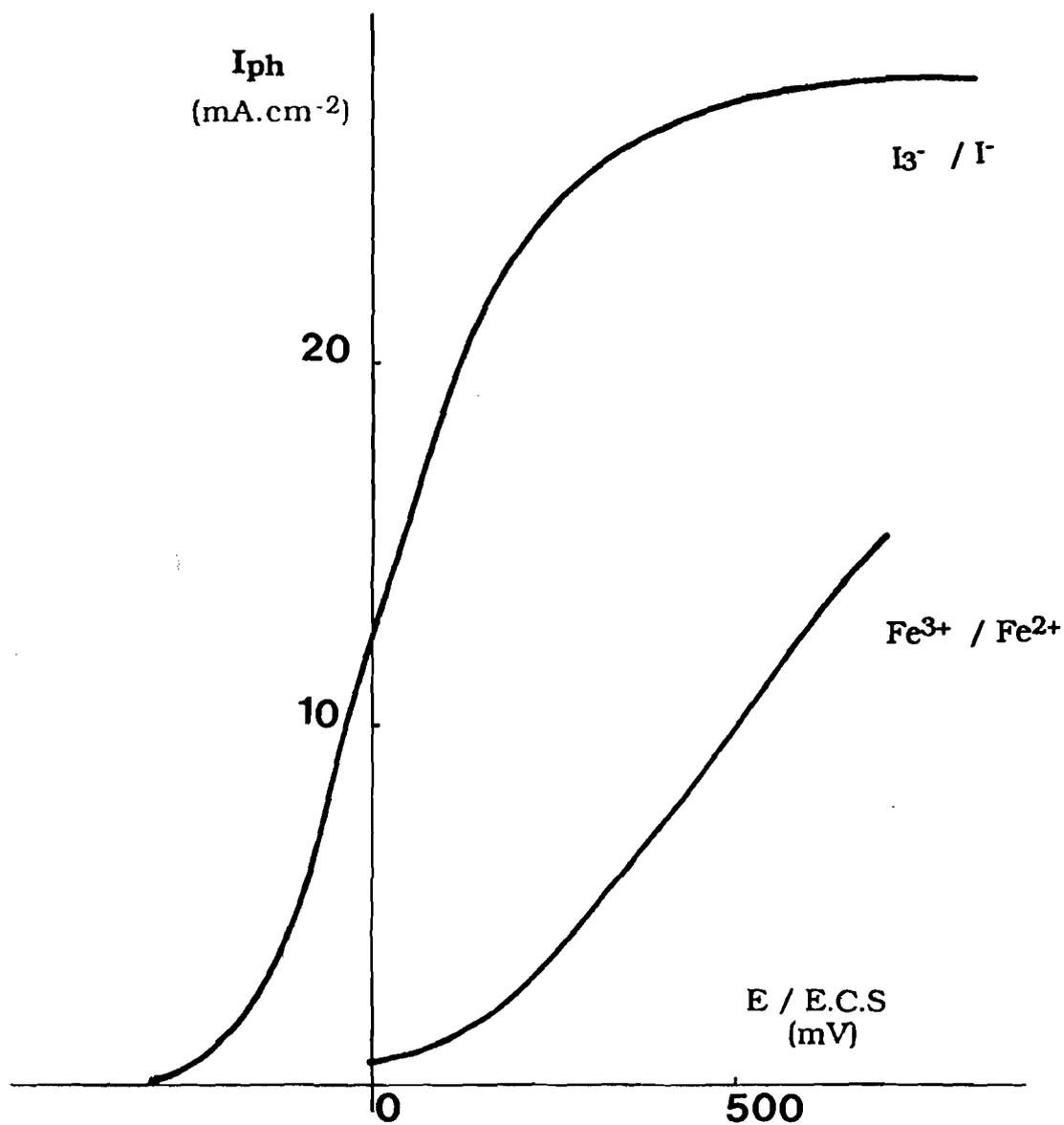


Fig. V-4 : Variation du photocourant pour les solutions molaires en reducteurs et centimolaires en oxydants des couples  $I_3^- / I^-$  et  $Fe [CN]^{-3}_6 / Fe [CN]^{-4}_6$

## CHAPITRE VI

# ETUDES DE DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES

Le gain de photo-courant dépend, bien évidemment, comme l'indique la littérature [52, 53], de la nature du semi-conducteur utilisé mais aussi, du mode opératoire qui a conduit à l'élaboration des monocristaux puisque ce dernier est susceptible de modifier la composition nominale des échantillons.

### VII - T.P.V. PAR LE SELENIUM

#### VI.1.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE

L'étude des courbes  $I_{ph} = f(E)$  relatives à des cristaux de diséléniure de molybdène  $MoSe_2$  a permis de mettre en évidence trois types de comportements liés à la concentration de l'agent de transport utilisé :

1- un comportement semi-conducteur de type n s'observe, par exemple, pour les cristaux obtenus après refroidissement de la poudre recuite à 1 000 °C, un gradient de température de huit degrés ayant été imposé au four de recuit.

La courbe  $I_{ph} = f(E)$  correspondante (**Fig. VI-1-a**) montre que le photo-courant anodique croît continuellement avec le potentiel appliqué dans un milieu contenant un mélange d'iode ( $[I_2] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et d'iodure de potassium ( $[KI] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Le photocourant atteint une densité de  $6 \text{ mA.cm}^{-2}$  à + 1 000 mV. Il existe en outre un léger caractère p qui se manifeste par un photocourant cathodique qui atteint une densité de  $- 0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$  à - 500 mV.

De tels résultats à saturation cathodique et anodique laissent

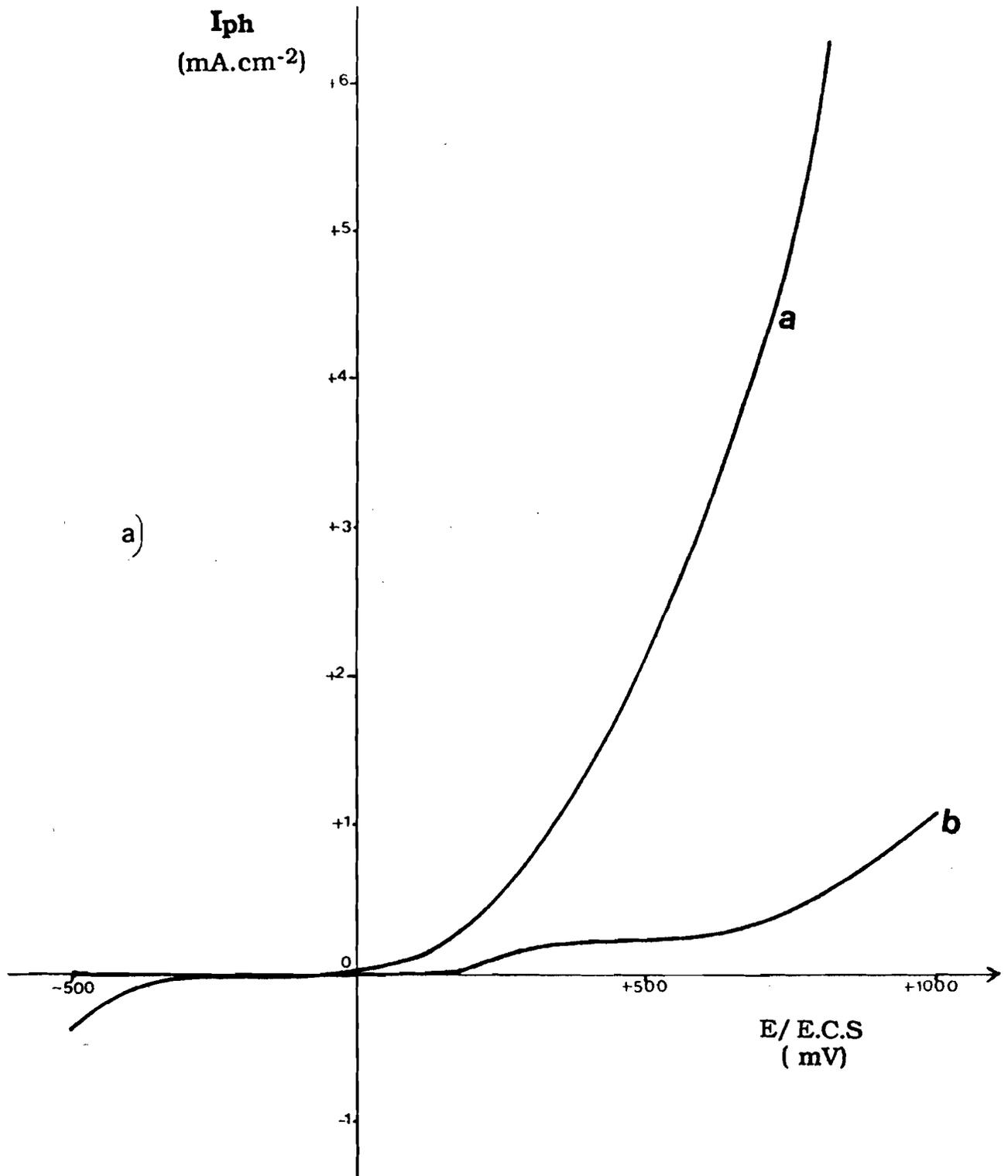


Fig. VI-1-a : Variation du photocourant d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> (TPV Se 0 g.l<sup>-1</sup>) en milieu :  
a) I<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> M + KI 1 M)  
b) KCl (0,1 M)

présager une concentration en électrons sensiblement 10 fois supérieure à celle des trous.

Le monocristal présente également un très faible courant à l'obscurité comme le montre la courbe  $I = f(E)$  :  $I_{obs}$  croît très faiblement avec le potentiel appliqué (**Fig. VI-1-b**).

Les derniers échantillons ont manifesté un photo-courant anodique de  $22 \text{ mA.cm}^2$  à  $1\ 000 \text{ mV}$ , toujours en l'absence d'un palier de saturation, et sans qu'il existe cette fois de courant cathodique.

2- un caractère semi-conducteur de type p apparaît pour des transports par le sélénium, lorsque la concentration en agent de transport est de  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . La densité du photo-courant cathodique à saturation n'excède guère  $- 2 \text{ mA.cm}^{-2}$  (**Fig. VI-2-a**). La courbe  $I = f(E)$  correspondante y est également représentée (**Fig. VI-2-b**).

3- un comportement mixte de type jonction p-n s'obtient enfin avec une concentration en agent de transport de  $14 \text{ g.l}^{-1}$ . En milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , le photo-courant cathodique atteint une densité de  $- 4,2 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $- 900 \text{ mV}$ , tandis que le photo-courant anodique n'est que de  $+ 0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $+ 900 \text{ mV}$  (**Fig. VI-3-a**). La courbe  $I = f(E)$  est à la **Fig VI-3-b**.

Du rapport du photocourant anodique et cathodique, il découle que la concentration en trous est sensiblement dix fois plus grande que celle en électrons. Le photocourant croît continuellement avec le potentiel appliqué aussi bien en régime anodique que cathodique.

L'existence simultanée de photo-courants cathodique et anodique confère à ce monocristal un caractère S.C. de type p-n. Cependant, les mesures physiques ne confirment guère une telle caractéristique.

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$ , obtenues à l'aide de différentes préparations, sont représentées à la **Figure VI-4**.

### VI.1.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Les monocristaux de dichalcogénures de tungstène  $\text{WSe}_2$  ont été obtenus, comme indiqué au Chapitre IV § 1, par transport par le sélénium à des concentrations de 0, 9 et  $14 \text{ g.l}^{-1}$ . Ils conduisent à un photo-courant d'origine essentiellement cathodique.

Les densités de photocourant, relatives à des cristaux d'origines diverses, sont comparées à la **Figure VI-5**. La densité du photo-courant cathodique à saturation augmente avec la concentration de l'agent de transport : elle atteint la valeur de  $- 4,6 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour le cristal le plus fortement dopé.

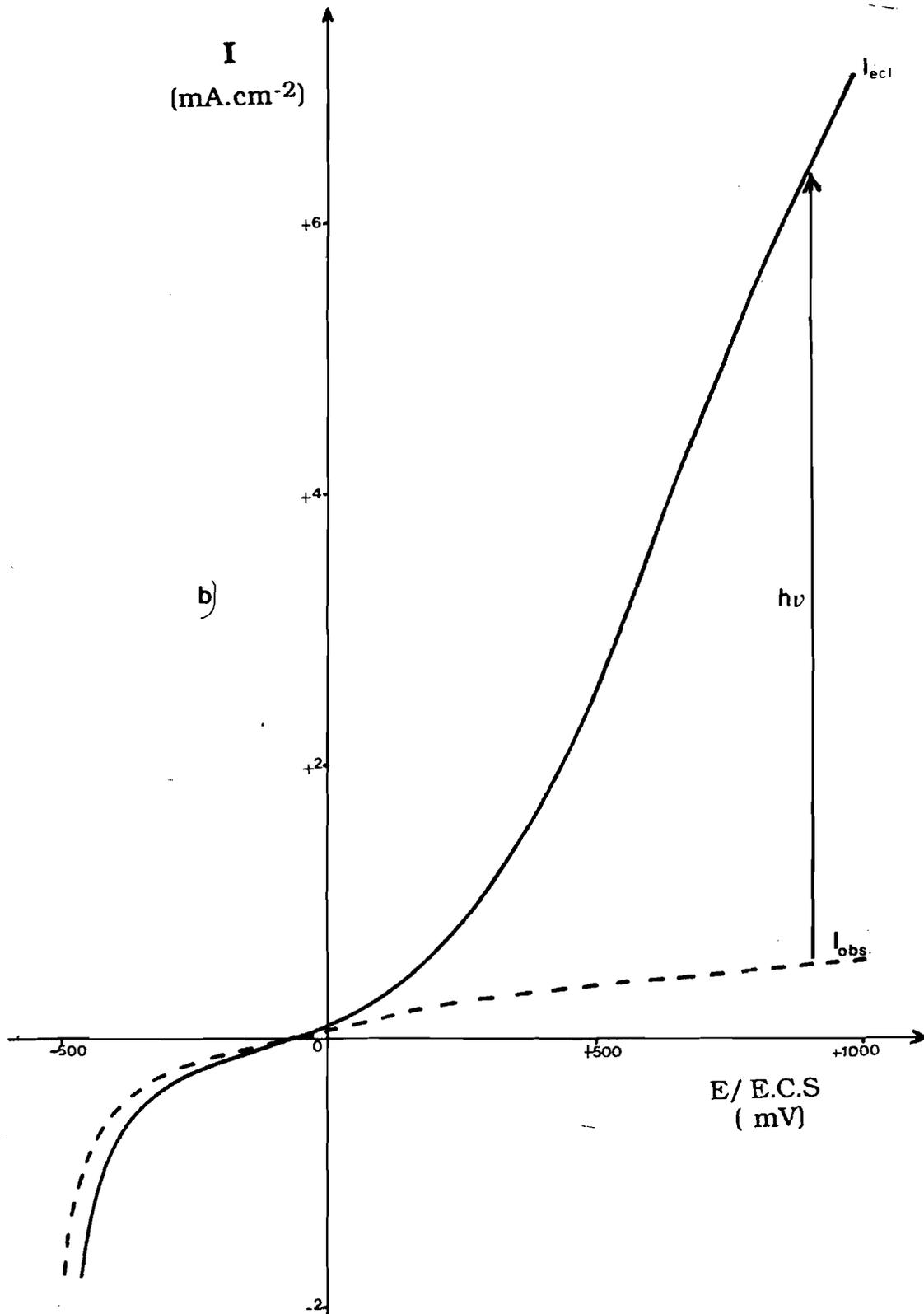


Fig. VI-1-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$  (TPV Se  $0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) en milieu  $\text{I}_2$  ( $10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{KI}$   $1 \text{ M}$ ) .

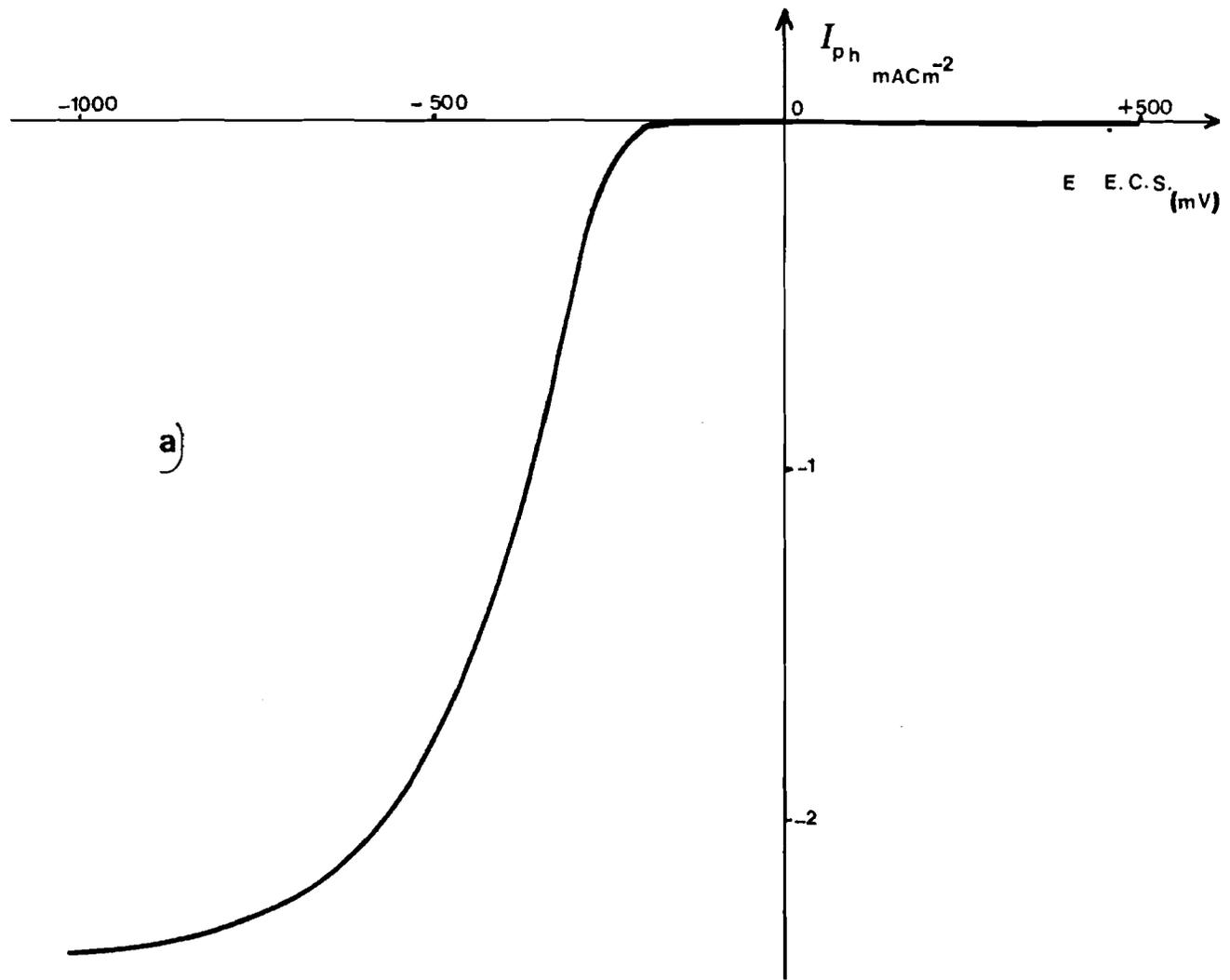


Fig. VI-2-a :Variation du photocourant d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> (TPV Se 2 g.l<sup>-1</sup>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M)

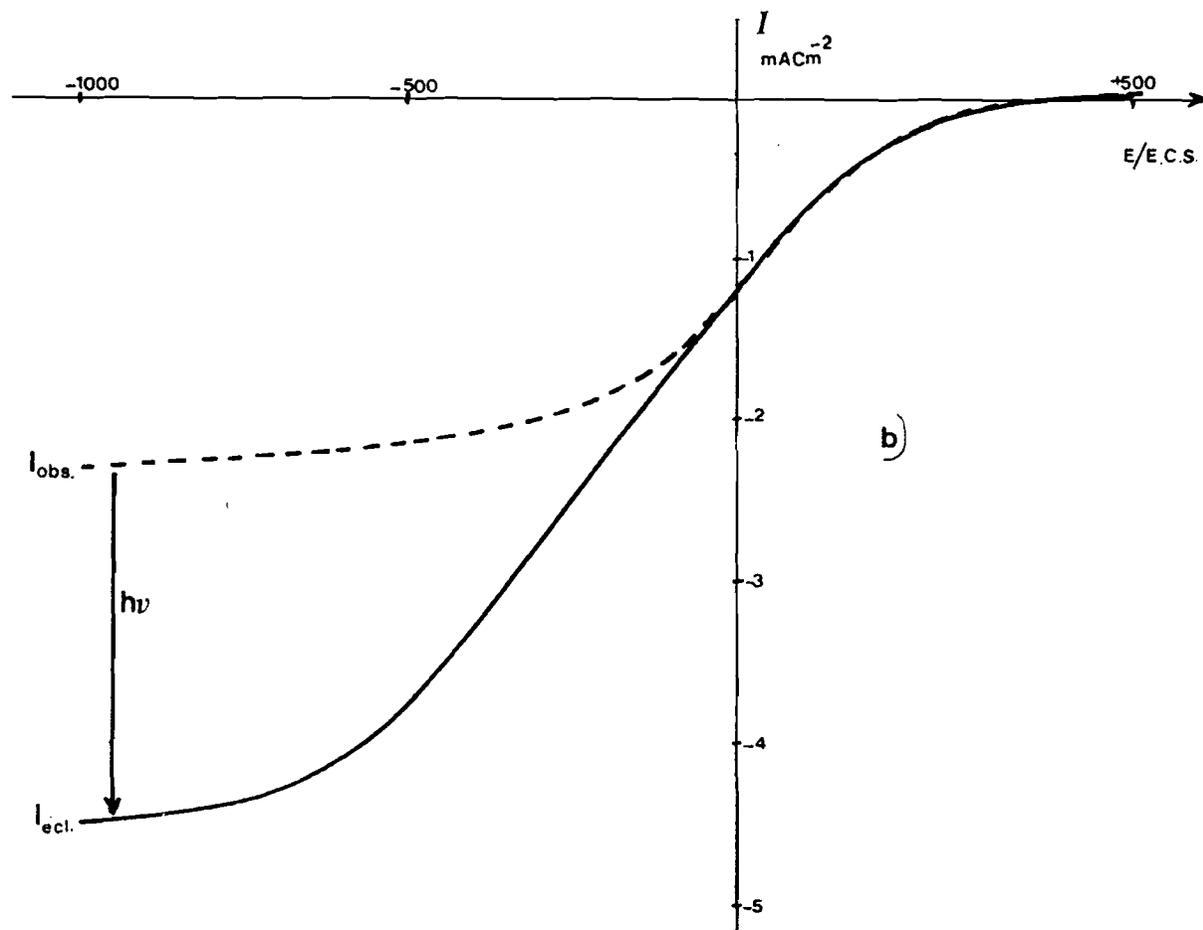


Fig. VI-2-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$  (T.P.V. Se,  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

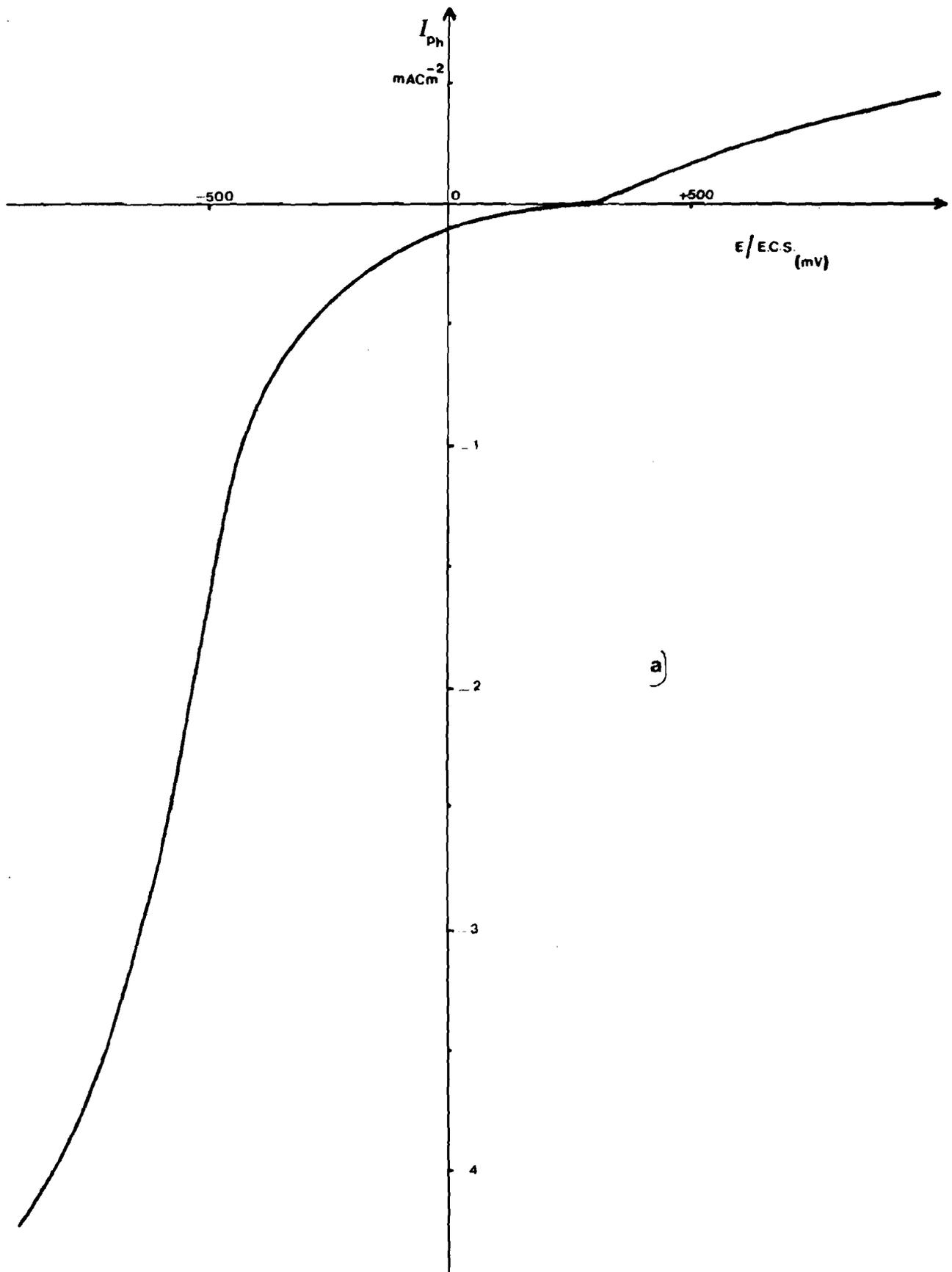


Fig. VI-3-a : Variation du photocourant d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$  (TPV Se  $14 \text{ g.l}^{-1}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ )

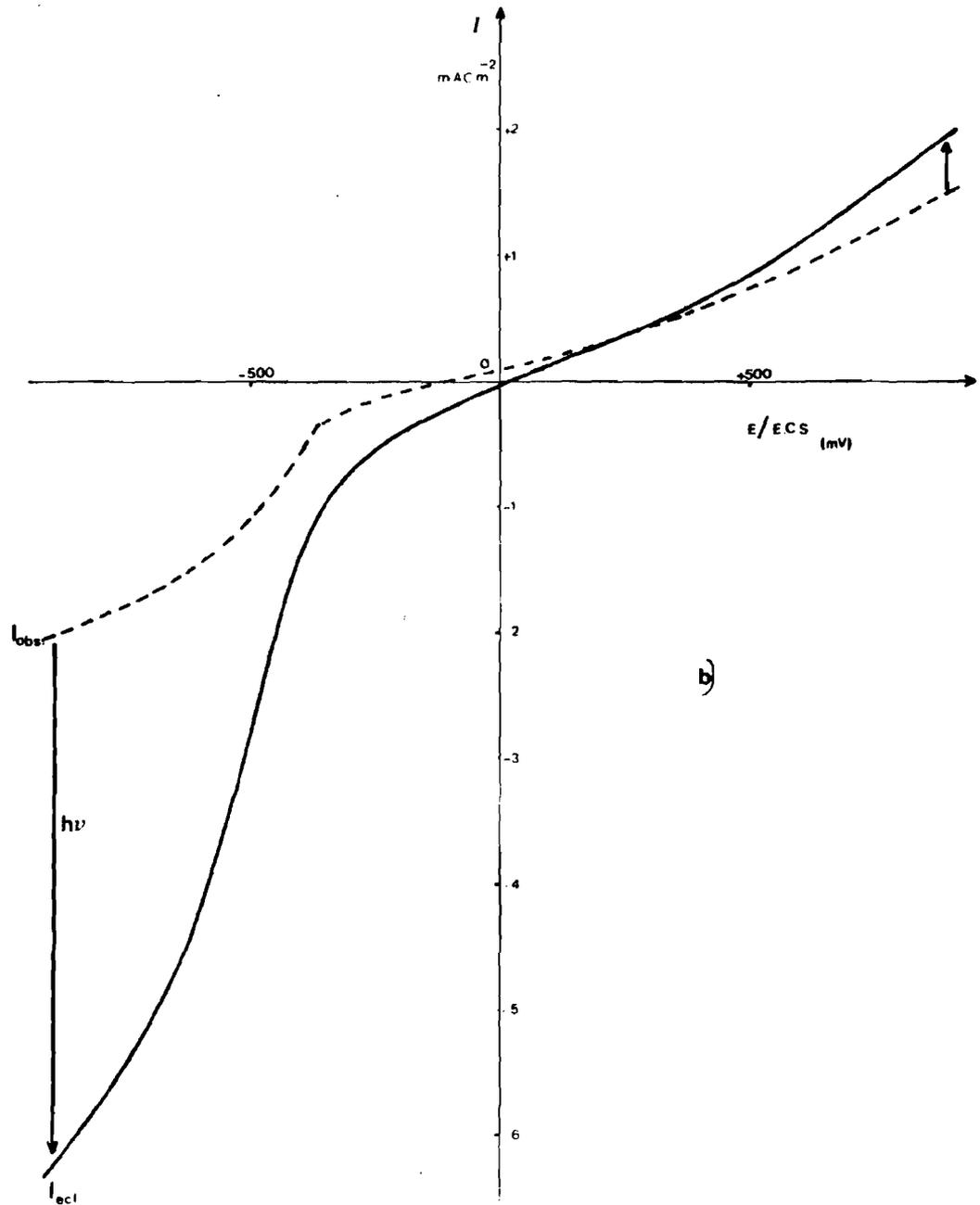


Fig. VI-3-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> (T.P.V. Se  $.14 \text{ g.l}^{-1}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

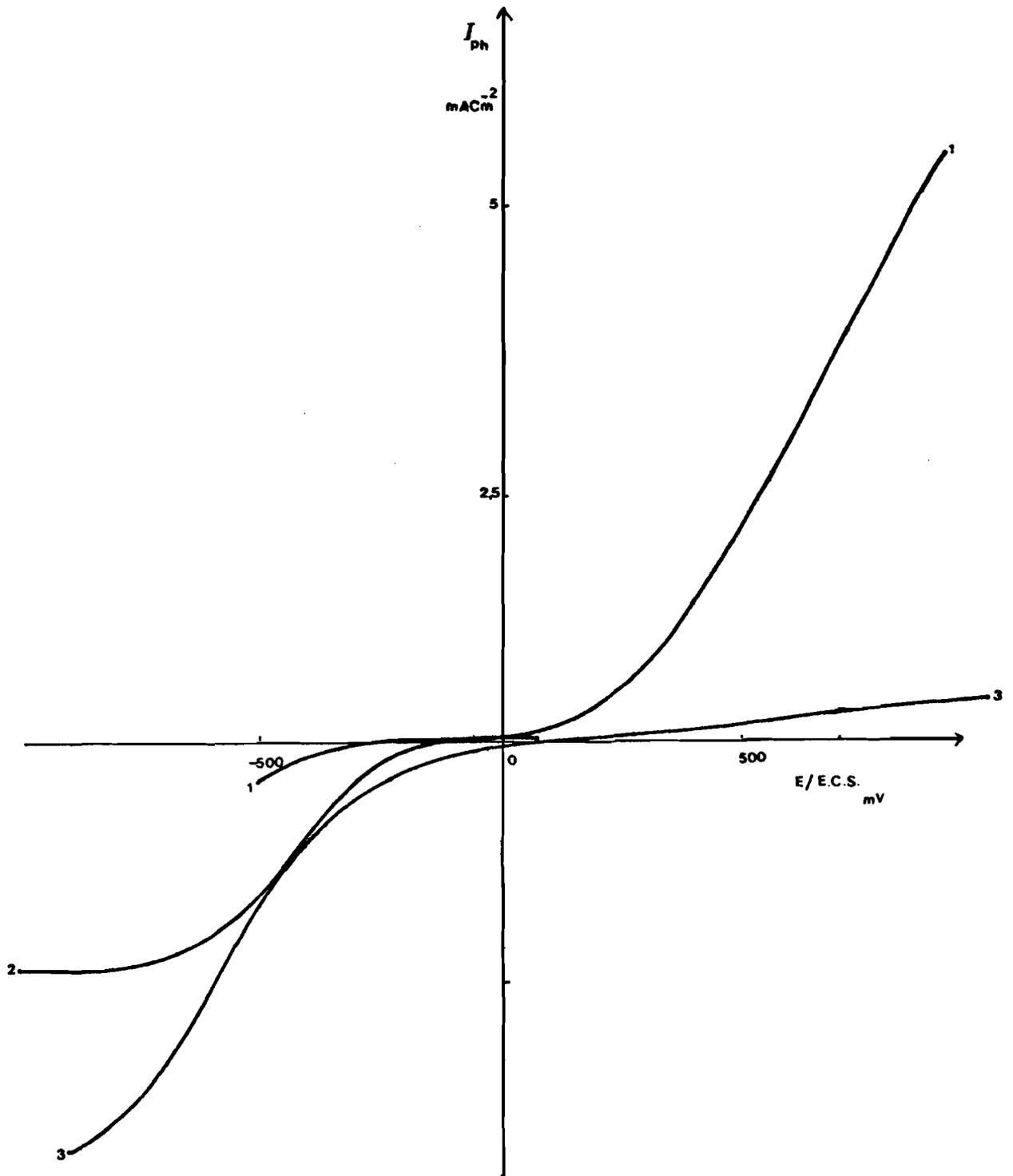


Fig. VI-4 : Comparaison des photocourants de divers monocristaux de Mo Se<sub>2</sub> obtenus par TPV Se en milieu I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1 M

- 1) Se : 0 gl<sup>-1</sup>
- 2) Se : 2 gl<sup>-1</sup>
- 3) Se : 14 gl<sup>-1</sup>

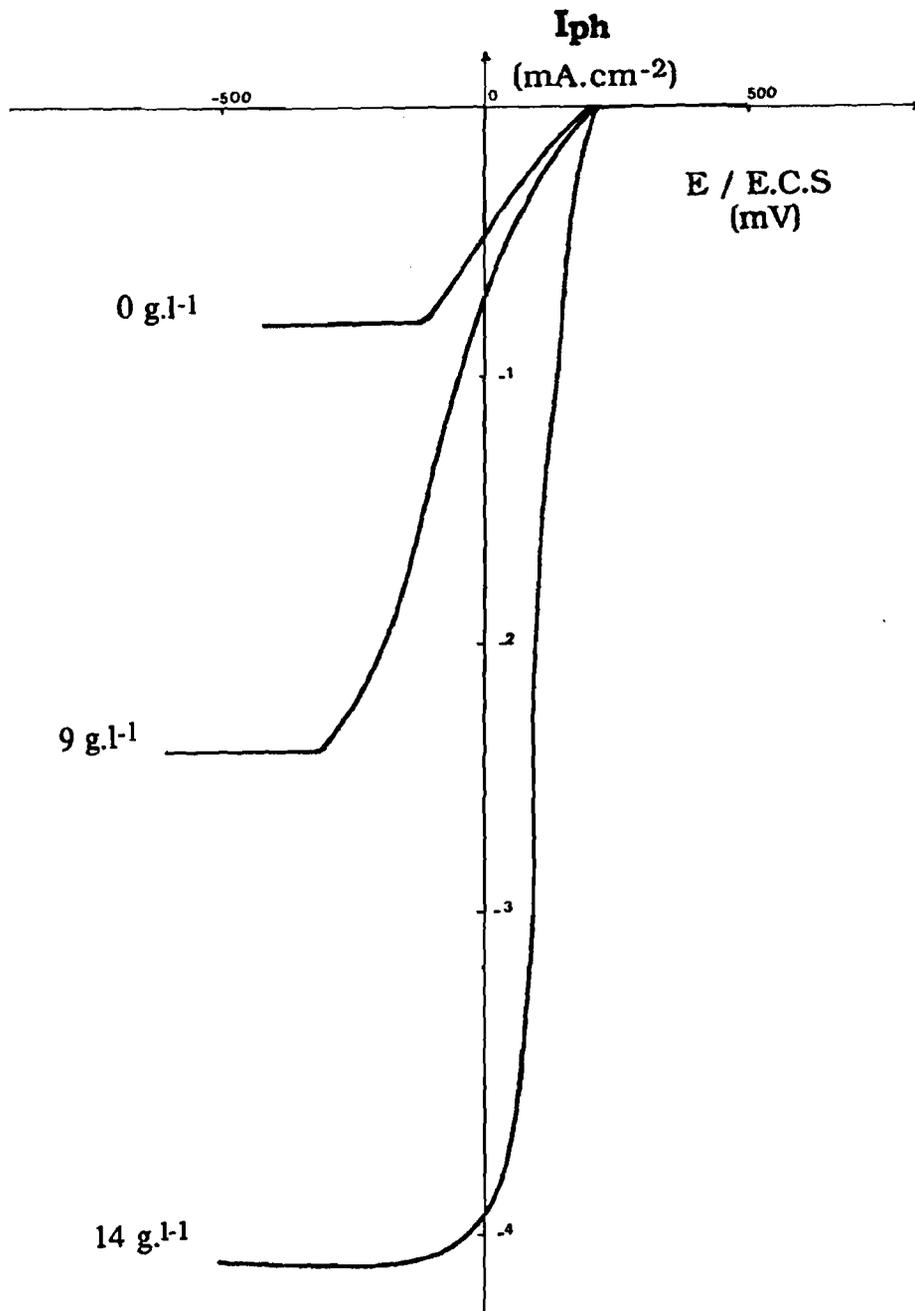


Fig. VI-5 : **p-WSe<sub>2</sub>** : Influence de la concentration en agent de transport Se sur le photocourant cathodique en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ).

L'influence de l'électrolyte sur le gain en photocourant cathodique est représentée à la **Figure VI-6**. Son examen laisse apparaître une augmentation sensible du photo-courant, dès - 300 mV, en présence du couple  $I_3^-/I^-$ . En revanche, cet accroissement semble beaucoup plus faible dans des électrolytes tels que :

- une solution de KCl de concentration  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> à pH ~ 5,
- un mélange de KI centimolaire et de KCl molaire à pH ~ 5.

### VI.1.3 - CONCLUSIONS

Les mesures de photo-courant effectuées en milieu  $I_3^-/I^-$  prouvent donc que le dopage de MoSe<sub>2</sub> par le sélénium peut lui conférer suivant la concentration de l'agent de transport utilisé tantôt un caractère p pur, tantôt un caractère p-n (avec  $p \gg n$ ), tantôt enfin un caractère n-p (avec  $n \gg p$ ). En revanche, ces mêmes mesures de photocourant n'ont révélé qu'un pur caractère p dans le cas de WSe<sub>2</sub>.

Il faut en outre remarquer que les cristaux de caractère p-n (avec  $p > n$ ) de MoSe<sub>2</sub> ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que les cristaux de WSe<sub>2</sub> (concentration de 14 g.l<sup>-1</sup>, gradient de température). Ils exhibent tous deux une densité de courant d'environ - 4,6 mA.cm<sup>-2</sup> à - 900 mV, avec cependant une différence résidant dans le fait que, dans le cas de MoSe<sub>2</sub>, ce photocourant continue à croître avec le potentiel appliqué.

## VI.2 - T.P.V. PAR L'IODE

### VI.2.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$  ont révélé l'existence de deux types de cristaux différents :

1 - le type I présente à la fois un photo-courant cathodique et anodique (**Fig. VI-7-a**). Le photocourant cathodique atteint la valeur de - 1,2 mA.cm<sup>-2</sup> à saturation, tandis que le photo-courant anodique croît constamment avec le potentiel appliqué pour atteindre, à 1100 mV, une densité de 6 mA.cm<sup>-2</sup>.

La courbe  $I = f(V)$  correspondante (**Fig. VI-7-b**) traduit l'existence d'un très faible courant à l'obscurité : quasiment nul entre 0 et + 500 mV, ce courant s'accroît ensuite légèrement jusqu'à + 1 000 mV.

2 - le type II se caractérise par un photo-courant anodique dont la densité atteint, en milieu  $I_3^-/I^-$ , 9,3 mA.cm<sup>-2</sup> à + 1 100 mV.

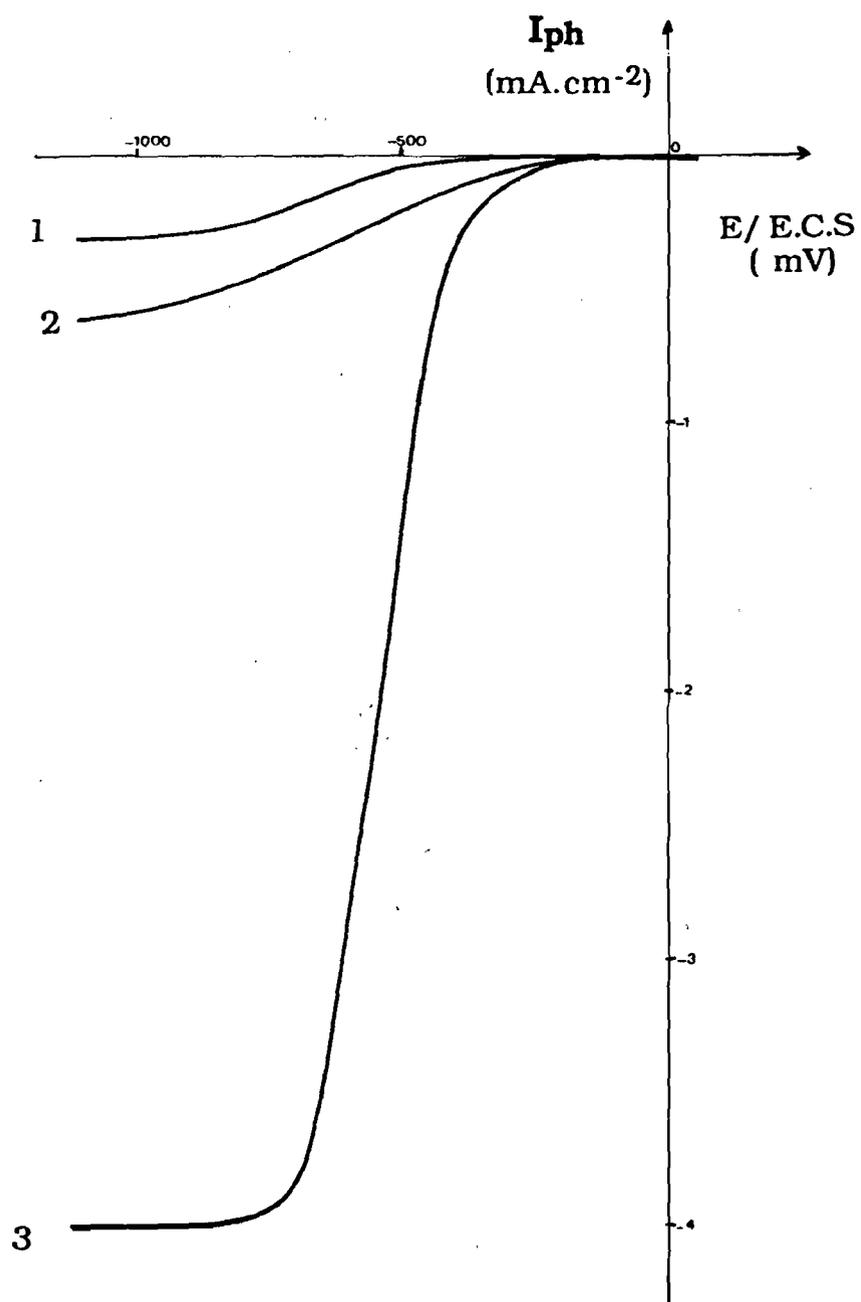


Fig. VI-6 : Influence de la nature de la solution sur le photocourant cathodique d'un monocristal de WSe<sub>2</sub> ( T. P. V. Se 14 g. l<sup>-1</sup> ) :

- 1) KCl 0,1M
- 2) [KI 0,05 M + KCl 1M]
- 3) [I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M].

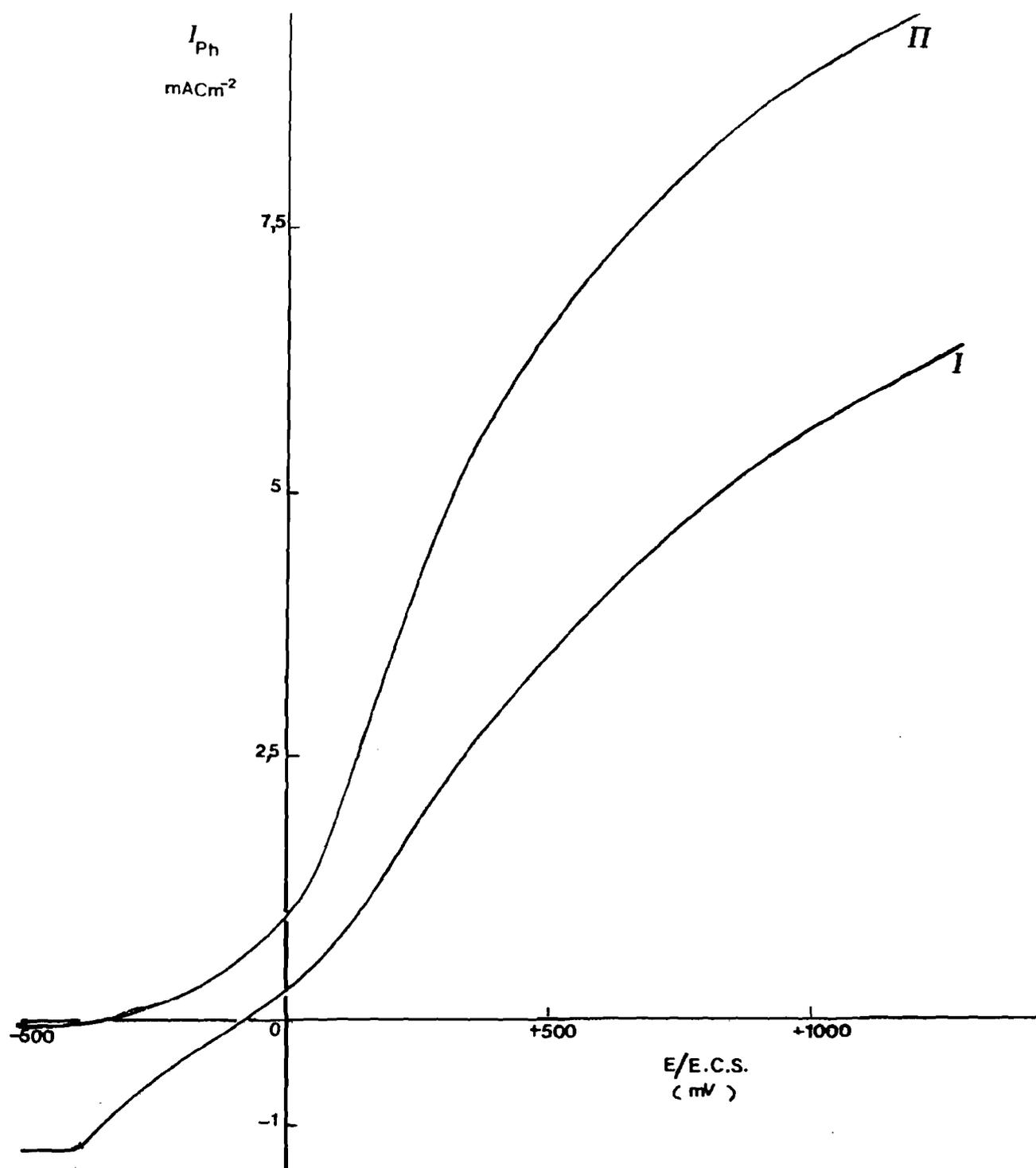


Fig. VI-7-a : Variation du photocourant des monocristaux de MoSe<sub>2</sub> (T.P.V. I<sub>2</sub>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) : deux types de conduction type I , type II .

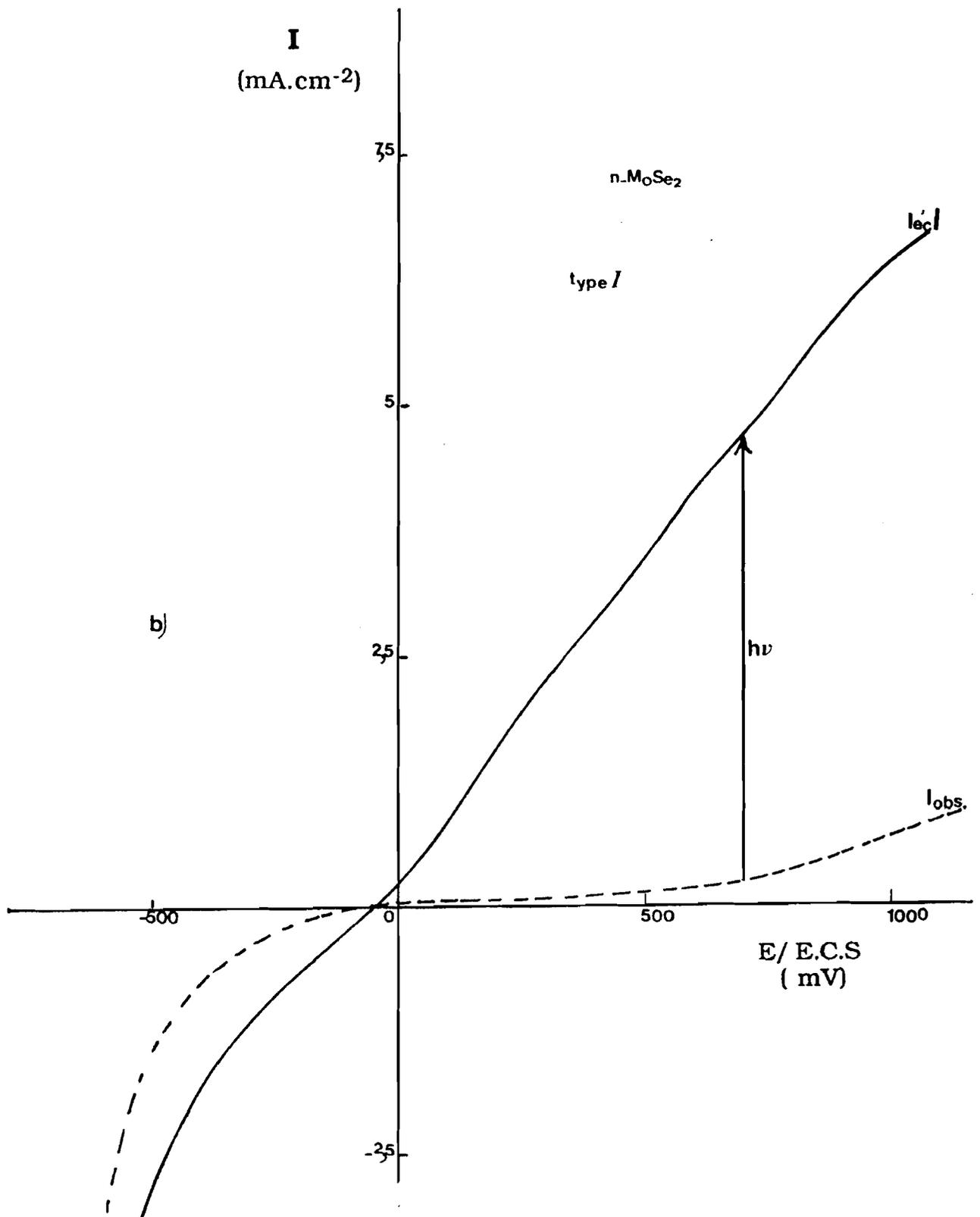


Fig. VI-7-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité du monocristal de  $\text{MoSe}_2$  type I, (T.P.V.  $12.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ).

Les mesures effectuées dans quatre électrolytes différents (**Fig. VI-8-a**), confirment non seulement l'augmentation continue du photocourant avec le potentiel appliqué, mais aussi le caractère prééminent du couple  $I_3^-/I^-$  à la concentration en iode de  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup>. La courbe  $I = f(E)$  de la **Fig VI-8-b** indique que  $I_{obs}$  croît ici plus rapidement que dans le cas du type I.

Une deuxième série de cristaux de MoSe<sub>2</sub> a également été obtenue par T. P. V. avec l'iodure en modifiant les conditions expérimentales :

- abaissement de la température de croissance de 850 à 750°C,
- éloignement de la zone de croissance et de la zone source (21 cm au lieu de 6 cm),
- utilisation d'une concentration moindre en agent de transport ( $[I_2] = 2$  g.l<sup>-1</sup>, au lieu de 3 g.l<sup>-1</sup>),

Bien que très peu de cristaux aient été formés dans la zone de croissance, en raison d'une forte germination dans la zone intermédiaire entre les deux zones source et croissance, ces cristaux ont manifesté une bien meilleure photo-conductivité.

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$ , obtenues dans différents électrolytes, sont représentées à la **Figure VI-9**. Le meilleur photocourant est toujours obtenu pour la solution à  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> en iode ; il atteint une densité de 15 mA.cm<sup>-2</sup> à saturation, valeur bien plus importante que le cas précédent.

Une troisième série de cristaux a été enfin préparée par T. P. V. avec l'iodure, dans les conditions suivantes :

- concentration en iode :  $[I_2] = 3$  g.l<sup>-1</sup>,
- gradient de température : 930 → 830 °C,
- distance entre zone source et zone de croissance :  $d = 8$  cm.

La courbe  $I = f(E)$  correspondante est représentée à la **Figure VI-10**; il apparaît un faible courant à l'obscurité et une bien meilleure photo-réponse par rapport au résultat précédent : le photo-courant à saturation atteint 22 mA cm<sup>-2</sup>, 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 courbes de photo-courant relatives aux échantillons obtenus dans les différentes conditions expérimentales décrites ci-dessus sont comparées à la **Figure VI-11**.

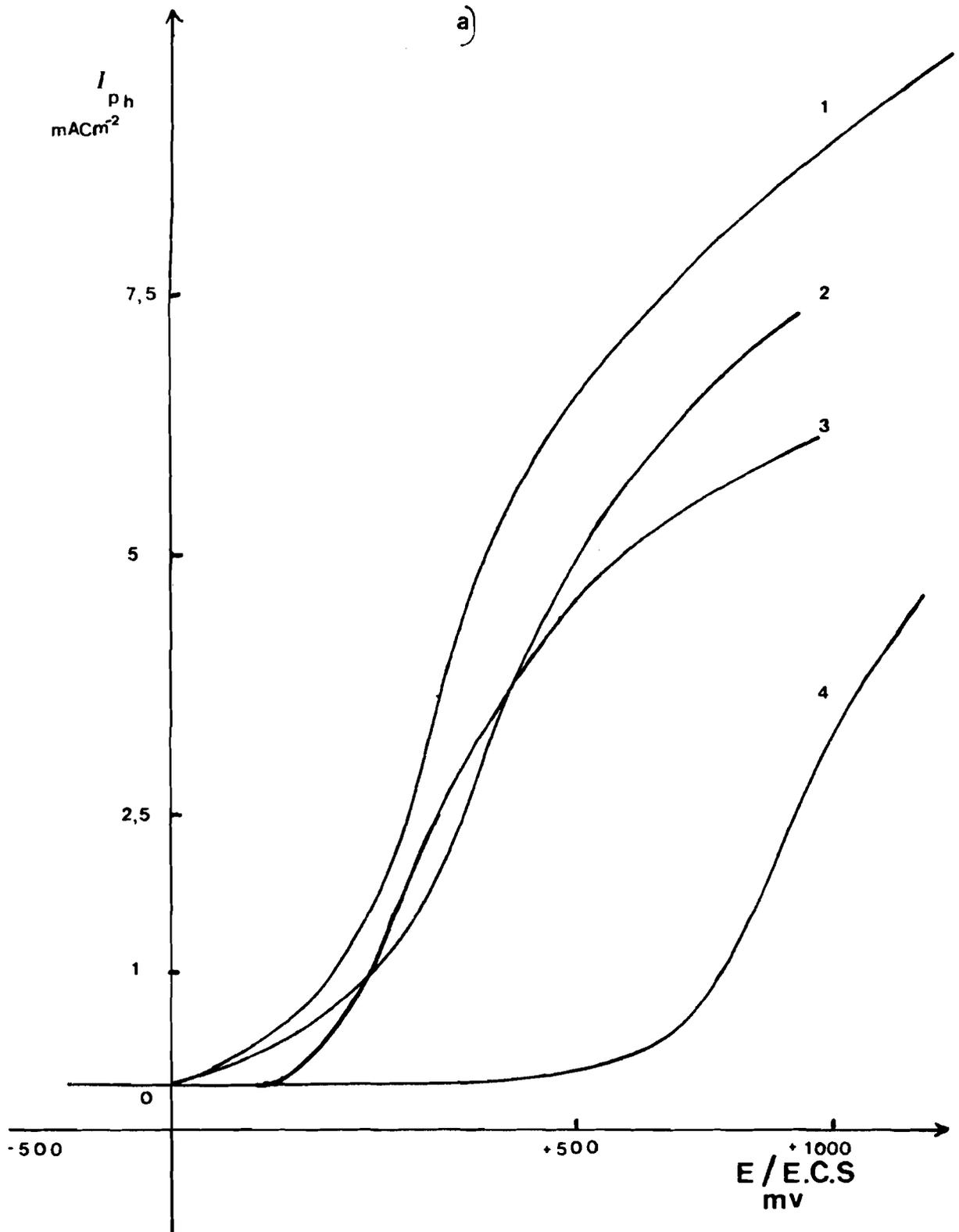


Fig. VI-8-a : Variation du photocourant d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$  type II (T.P.V.  $\text{I}_2$ ) obtenue dans différentes solutions :

- 1)  $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M + KI (1 M) .
- 2) KI (0,05 M) + KCl (1 M) .
- 3) KI (0,05 M) + KCl (1M) .
- 4) KCl (0,1M) .

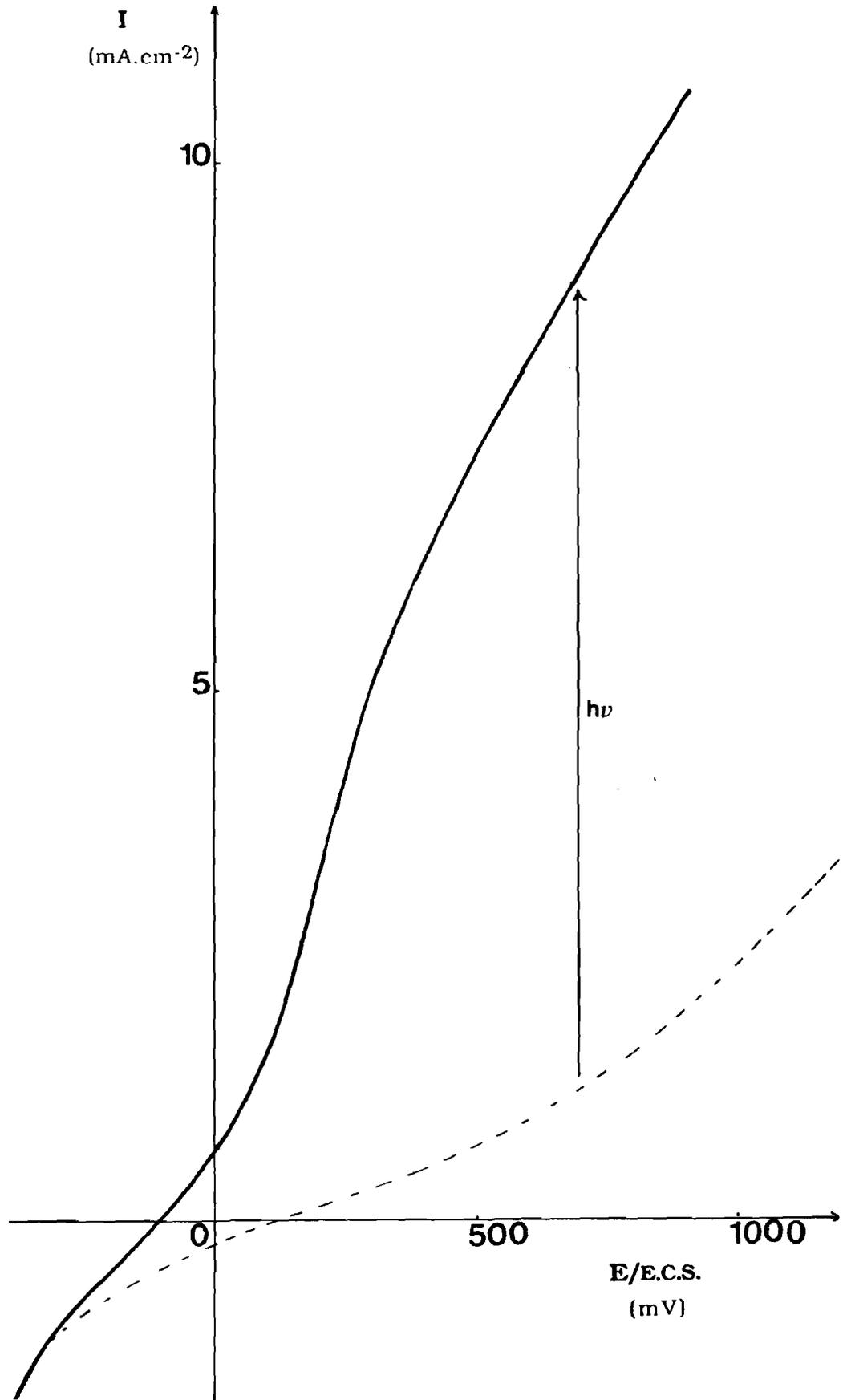


Fig. VI-8-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité du monocristal de  $\text{MoSe}_2$  type II, (T.P.V.  $I_2$  , ) , en milieu ( $I_2$   $10^{-2}$  M + KI 1M) .

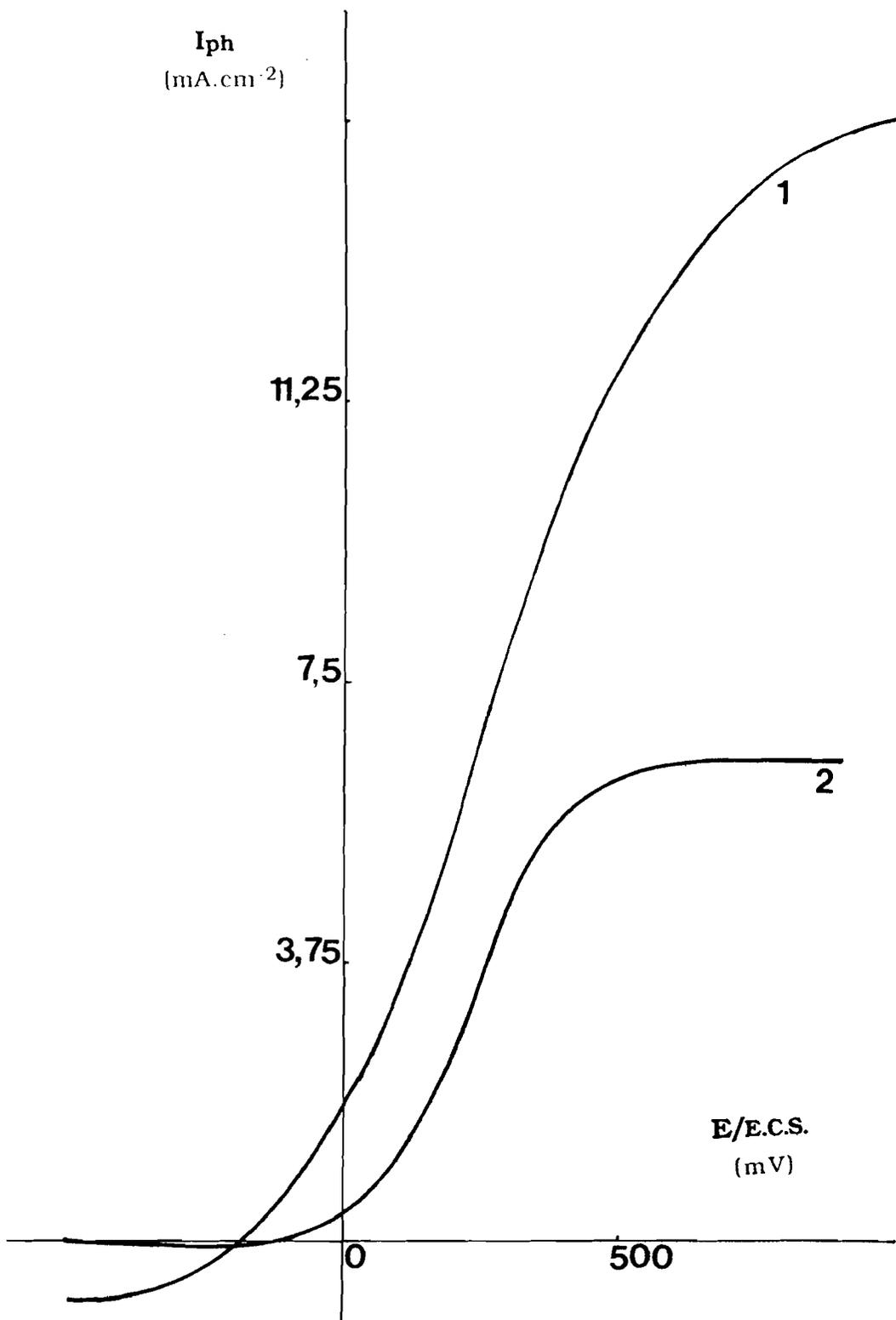


Fig. VI-9 : Variation du photocourant d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> ( 2<sup>ème</sup> Serie) , (T.P.V. ,I<sub>2</sub>) , obtenue dans différentes solutions:

- 1) I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI (1 M) .
- 2) KI (0,05 M) + KCl (1 M) .

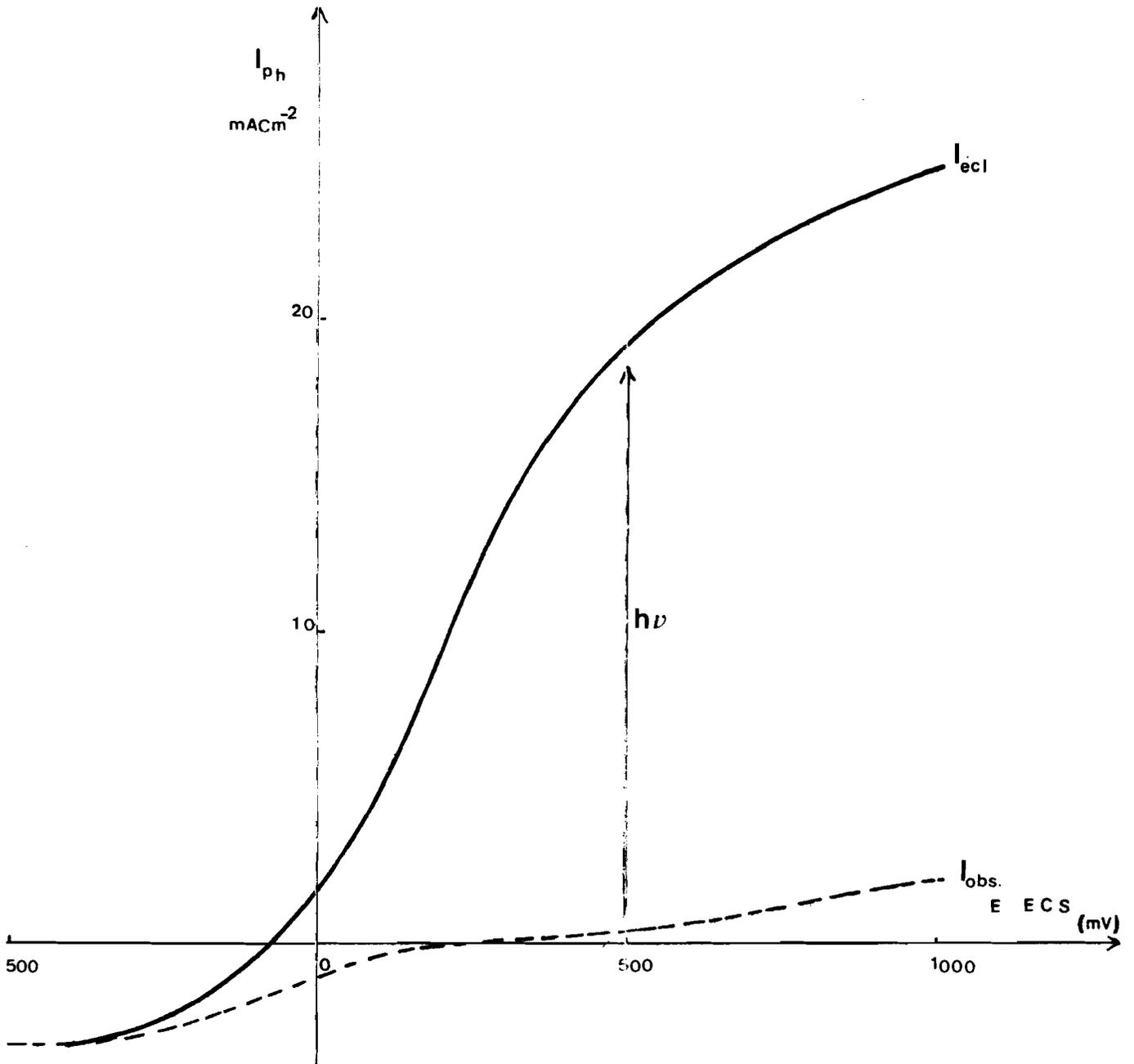


Fig. VI-10 :Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité du monocristal de  $\text{MoSe}_2$  ( 3<sup>ème</sup> serie ) , (T.P.V.  $\text{I}_2$  ,3  $\text{g.l}^{-1}$  ) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M + KI 1M) .

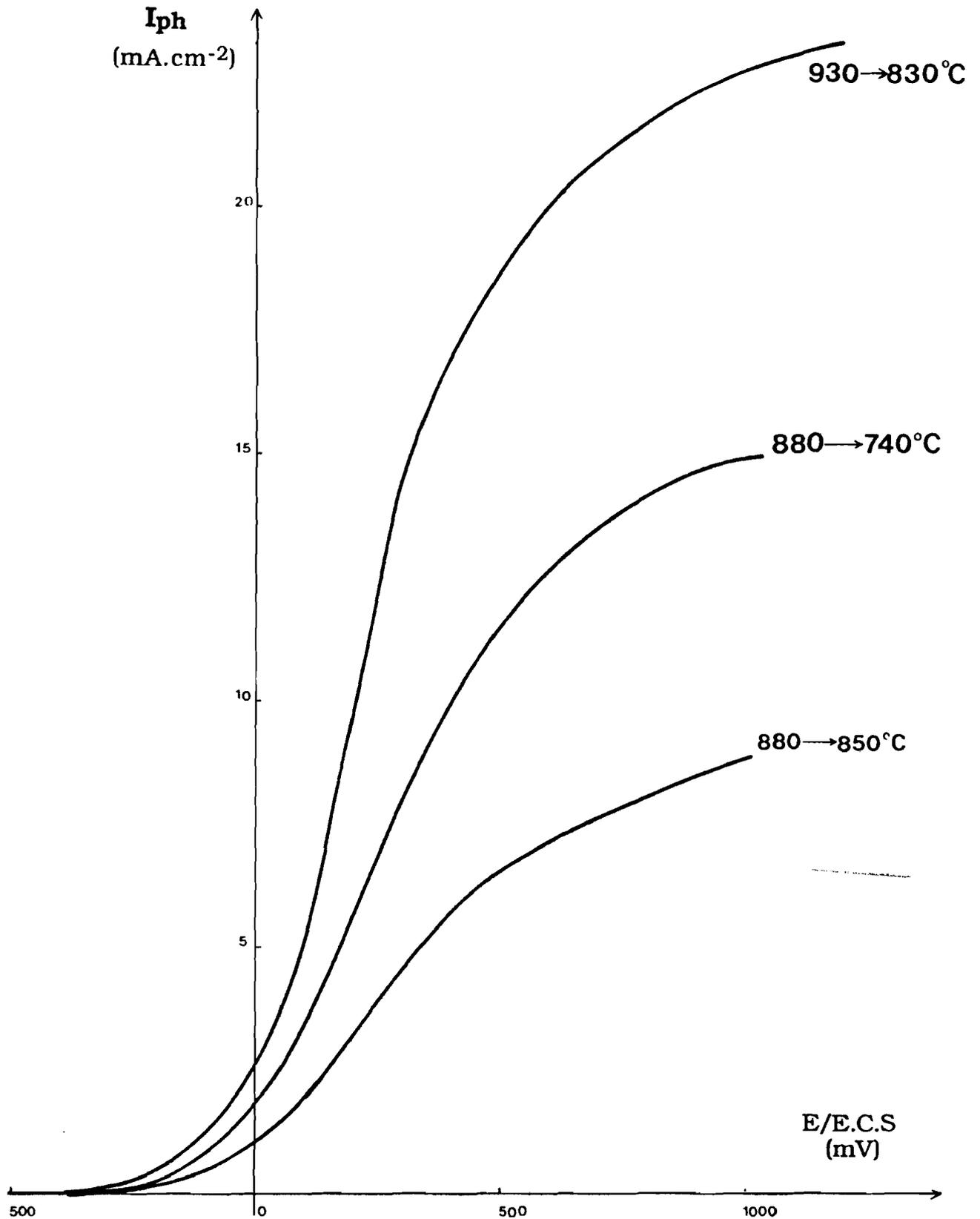


Fig. VI-11 : Comparaison du photocourant des monocristaux obtenus dans les différentes conditions thermiques de transport avec l'iode .

### VI.2.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Ces cristaux ont manifesté une très faible photo-conductivité. Même si une réponse de type p est observable à l'illumination, le photo-courant cathodique à saturation reste faible, puisque dans les meilleures conditions, avec un mélange d'iode ( $[I_2] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) et d'iodure de potassium ( $[KI] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ), il n'a guère dépassé  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Fig. VI-12).

### VI.3 - T.P.V. PAR LE BROME

Les monocristaux de  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$  ont été strictement obtenus dans les mêmes conditions :

- concentration en brome :  $[\text{Br}_2] = 1 \text{ g.l}^{-1}$ ,
- gradient de température :  $910 \longrightarrow 870 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les mesures de photocourant ont révélé, pour ces échantillons, un caractère semi-conducteur de type n.

Les échantillons de  $\text{MoSe}_2$  manifestent ainsi un photo-courant anodique qui atteint à saturation, en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , une densité de  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Fig. VI-13-a). Dans les mêmes conditions, cette densité n'est, dans le cas de  $\text{WSe}_2$ , que de  $12 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Fig. VI-14-a). La diminution du gain entre ces deux chalcogénures est à relier à la largeur de leur bande interdite (1,4 eV pour  $\text{MoSe}_2$ , 1,57 eV pour  $\text{WSe}_2$ ) et au rendement énergétique du spectre solaire dont le maximum se situe à 1,5 eV.

Il est à noter que la présence du couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  augmente largement, d'une part, le photo-courant dans la zone anodique, et abaisse, d'autre part, son seuil d'apparition vers la zone des potentiels négatifs.

Les courbes  $I = f(V)$  des Figures VI-13-b et VI-14-b montrent qu'en milieu iode ( $[I_2] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) - iodure de potassium ( $[KI] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ )  $I_{\text{obs}}$  croît très faiblement entre - 500 et + 500 mV dans le cas de  $\text{MoSe}_2$ , alors qu'il est assez élevé dans celui de  $\text{WSe}_2$ .

### VI.4 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM

#### VI.4.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE

Les monocristaux obtenus par transport par  $\text{SeCl}_4$  ont été soigneuse-

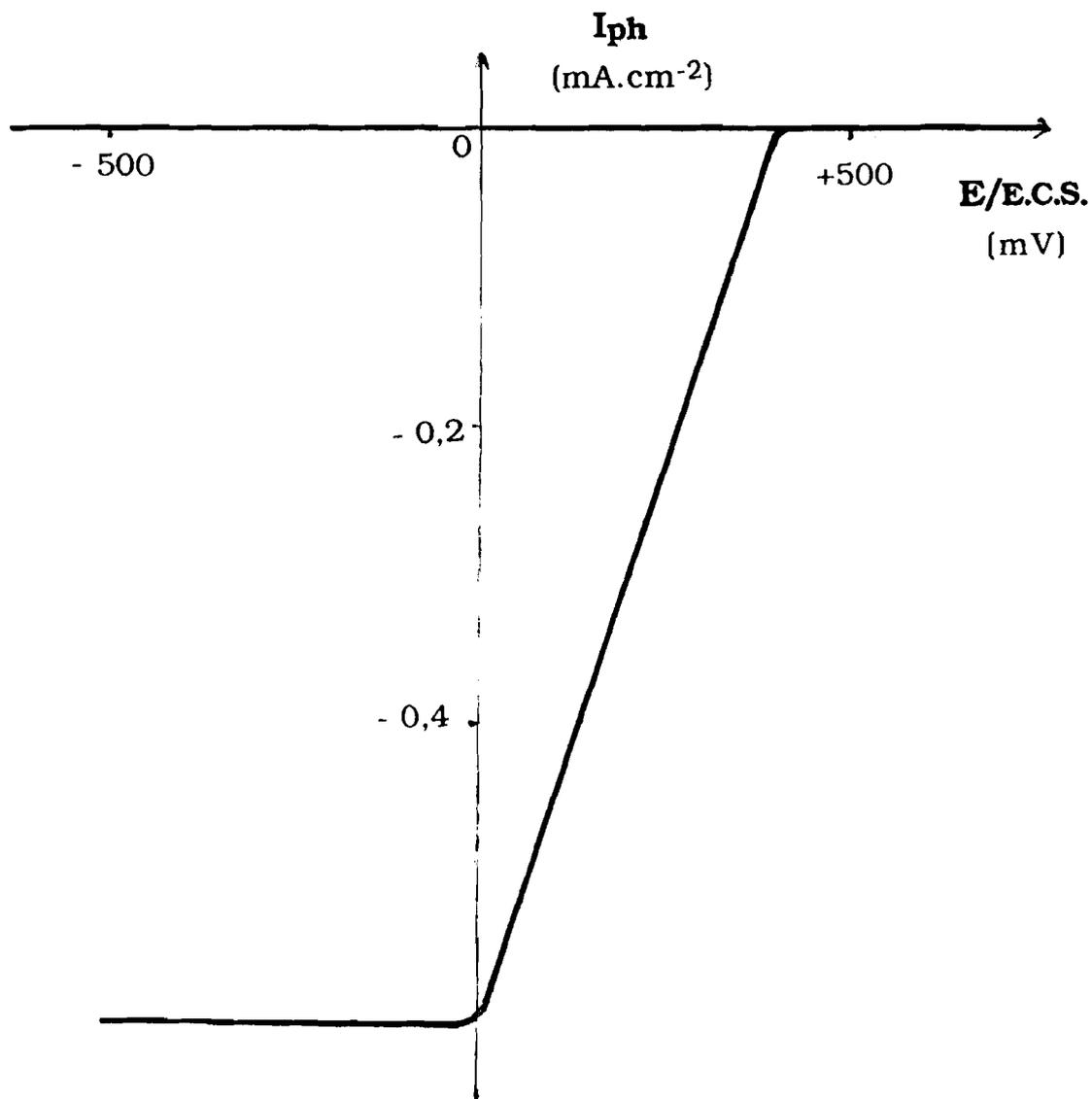


Fig. VI-12 : Variation du photocourant d'un monocristal de  $\text{WSe}_2$  (obtenu par T.P.V.  $\text{I}_2$  , 5 g.  $\text{l}^{-1}$  ) en solution ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M + KI 1M) .

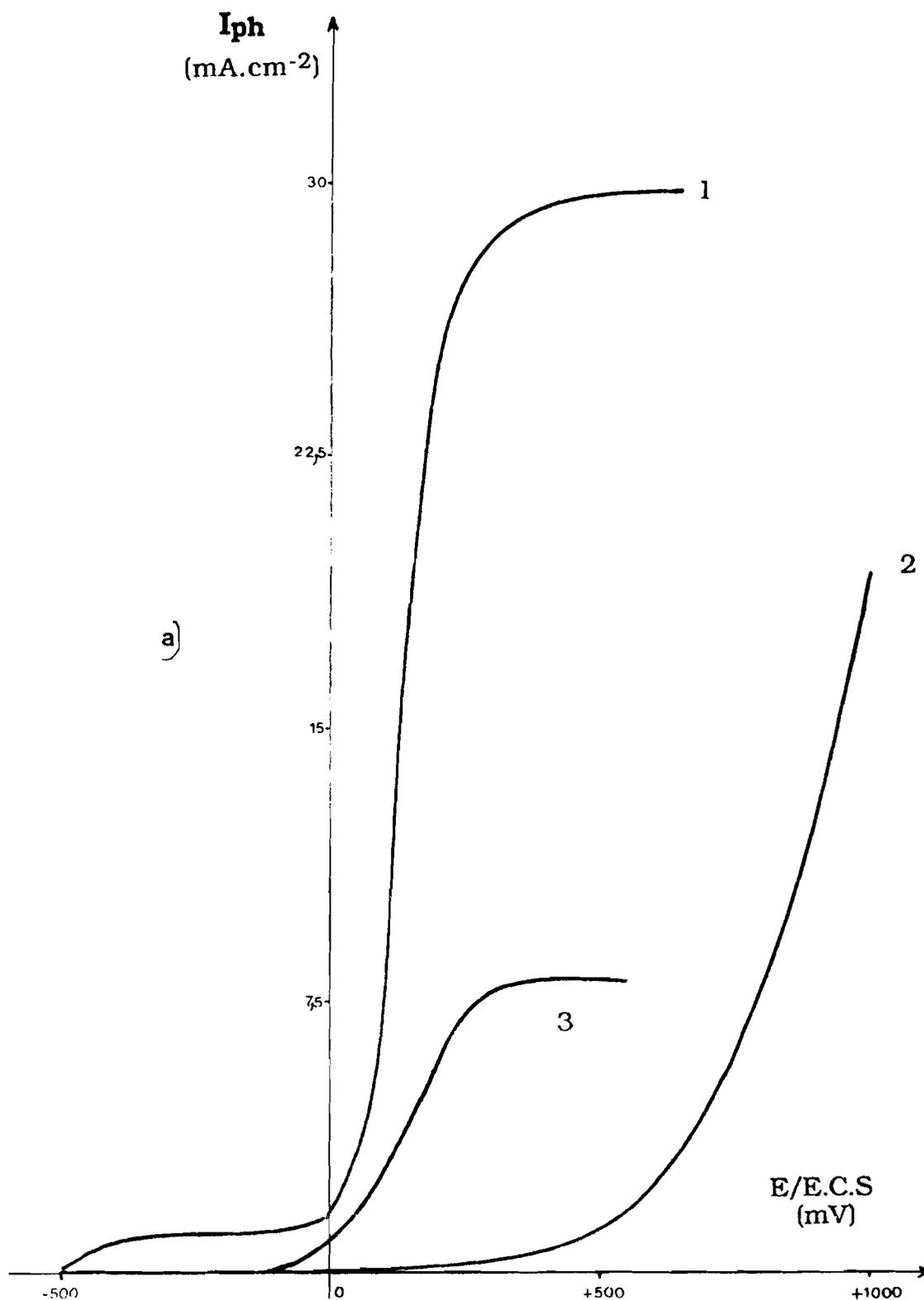


Fig. VI-13-a : Variation du photocourant d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> (T. P. V. Br<sub>2</sub>) dans différentes solutions :

- 1) (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .
- 2) KCl (0,1 M)
- 3) [KI 0,05 M + KCl 1 M]

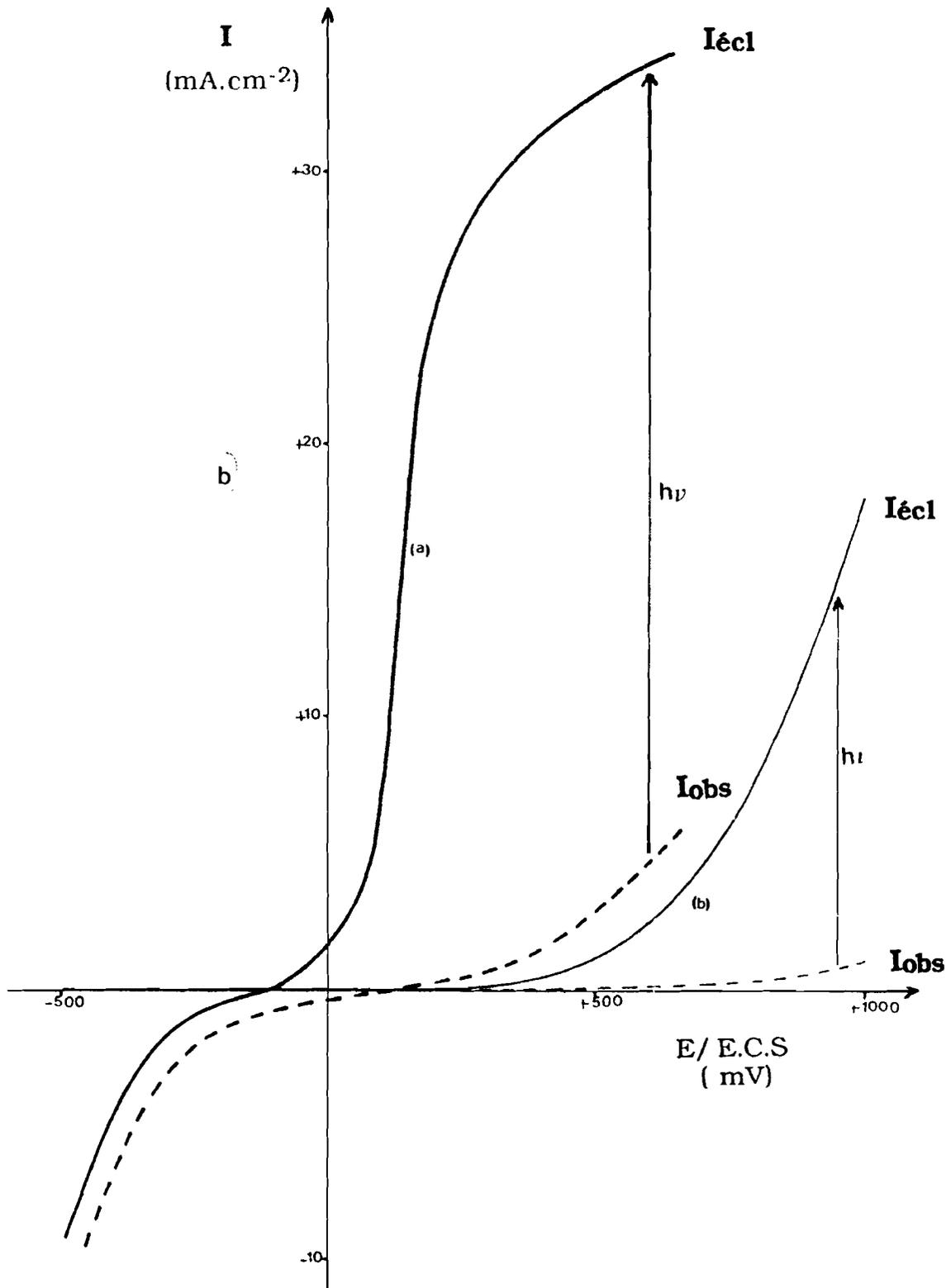


Fig. VI-13-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$ , (T.P.V.  $\text{Br}_2$ ,  $1 \text{ g.l}^{-1}$ ) en milieu :

a)  $[\text{I}_2 (10^{-2}) + \text{KI} (1\text{M})]$ ,

b)  $\text{KCl} (0, 1\text{M})$ .

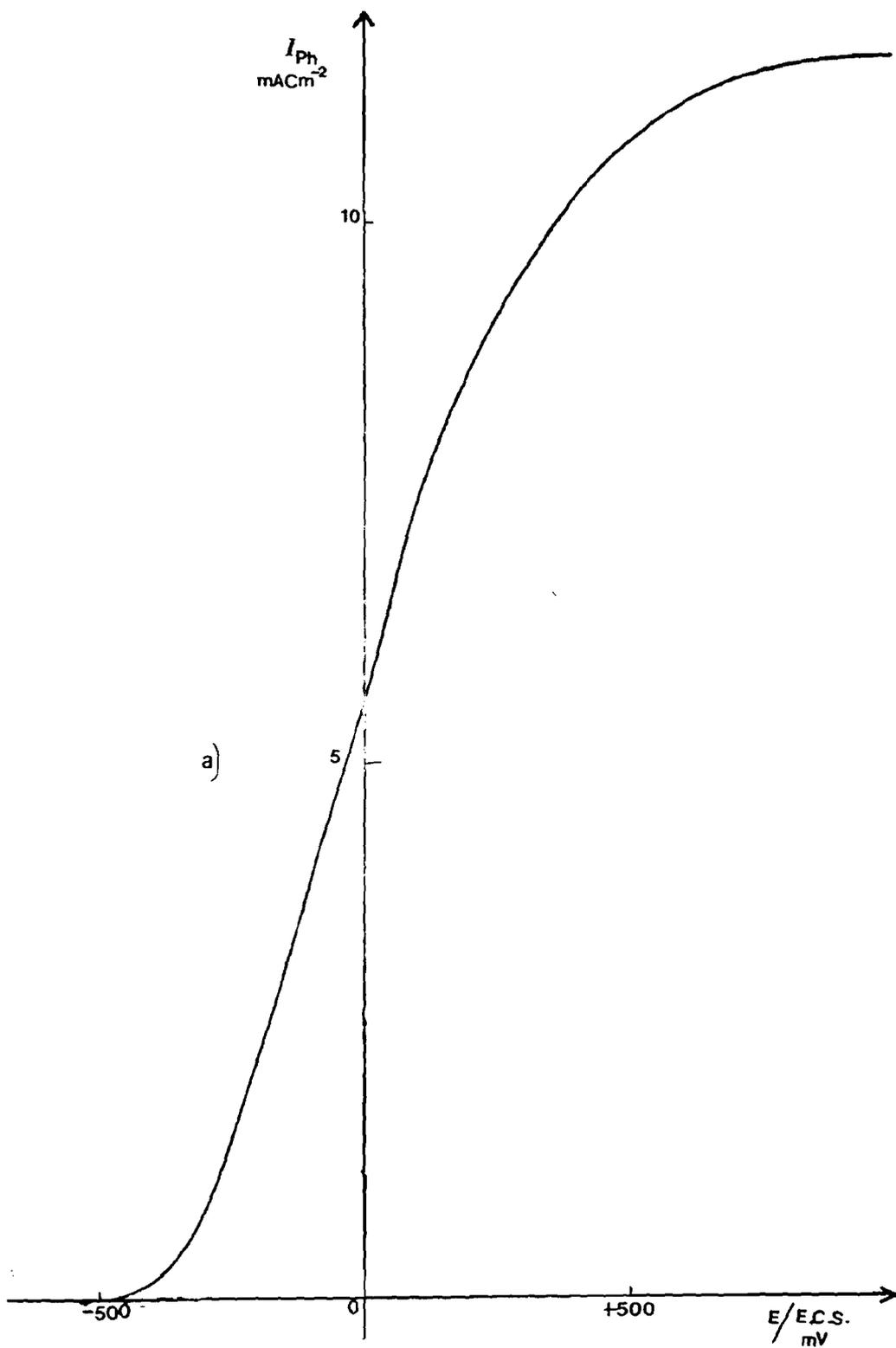


Fig. VI-14-a : Variation du photocourant d'un monocristal de  $\text{WSe}_2$   
(T. P. V  $\text{Br}_2$ ) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M + KI 1 M).

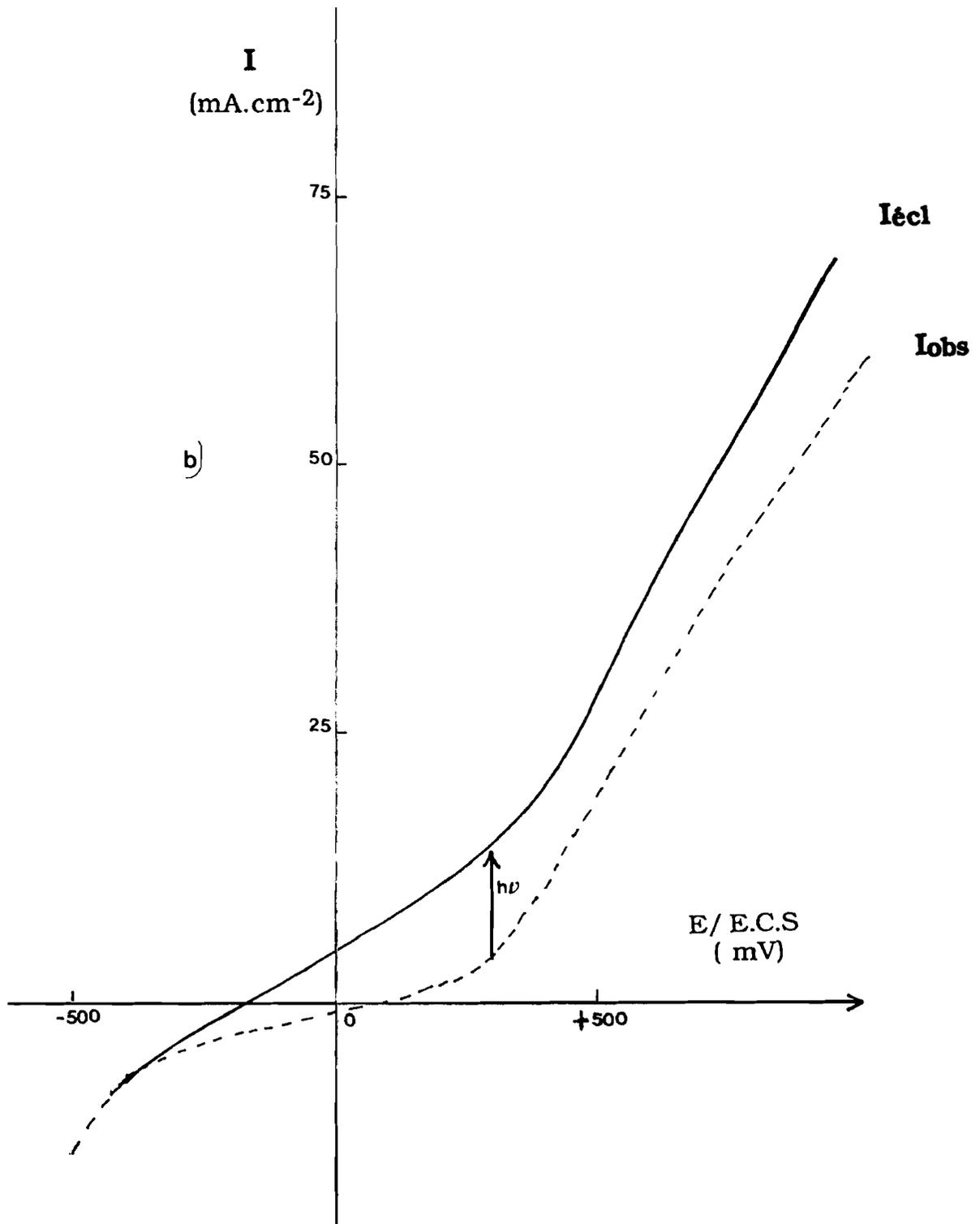


Fig. VI - 14-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocrystal de  $\text{WSe}_2$ , ( $\text{T.P.V.Br}_2$ ,  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{KI}$   $1 \text{ M}$ ).

ment clivés à l'aide d'une lame rasoir avant d'être montés en électrodes, afin que leur épaisseur ne dépasse pas 0,1 mm.

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$  et  $I = f(E)$  en milieu  $I_3^-/I^-$  sont représentées à la **Figure VI-15**. Le photo-courant observé à saturation atteint la valeur de  $39 \text{ mA.cm}^{-2}$ , dès 200 mV. Un cristal plus épais (0,3 mm) manifeste un photo-courant moindre (environ  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Il faut noter en outre un saut de photo-courant qui dépasse  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , dès 0 mV, tandis que  $I_{obs}$  croît très fortement à partir de 400 mV. L'interface semi-conducteur/électrolyte présente ainsi un caractère redresseur analogue à celui d'une jonction semi-conducteur métal.

A la **Figure VI-16** sont comparés les gains en photocourant de deux types de matériaux :

1- pour un cristal préparé en introduisant  $\text{SeCl}_4$  à l'air et avec une durée de transport de 264 heures,  $I_{ph}$  s'élève à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une tension imposée de 500 mV.

2- pour un cristal préparé en introduisant  $\text{SeCl}_4$  en boîte à gants et avec une durée de transport qui n'est plus que de 120 heures,  $I_{ph}$  atteint  $37 \text{ mA.cm}^{-2}$  sous la même tension de 500 mV.

L'écart de 20% en photo-courant observé entre les types 1 et 2 ne provient pas forcément du mode d'introduction de l'agent de transport, car dans le cas de  $\text{WSe}_2$ , le résultat apparaît inversé. Une explication pourrait être trouvée dans l'effet corrosif de l'agent de transport qui pourrait réduire les propriétés photo-conductrices des monocristaux synthétisés avec une durée du transport trop longue. Les états de surface seraient plus nombreux dans un cas que dans l'autre.

#### VI.4.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Tout comme  $\text{MoSe}_2$ , les monocristaux de  $\text{WSe}_2$  ne comportent uniquement qu'un photo-courant anodique.

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$  et  $I = f(E)$ , tracées en milieu  $I_3^-/I^-$ , montrent que la progression du photo-courant avec le potentiel appliqué, est beaucoup plus lente que dans le cas de  $\text{MoSe}_2$  (**Fig. VI-17**). La variation globale est particulièrement importante puisque le photo-courant de saturation se stabilise à la valeur record de  $44 \text{ mA.cm}^{-2}$  à partir de + 800 mV. C'est donc des cristaux de ce type qu'il conviendrait de préparer pour des applications en photo-conversion de l'énergie.

L'influence de l'état de surface se traduit par un écart d'environ  $6 \text{ mA.cm}^{-2}$  en photo-courant entre un échantillon où la surface est parfaitement lisse et un autre où celle-ci comporte des marches de croissance (**Fig. VI-18**).

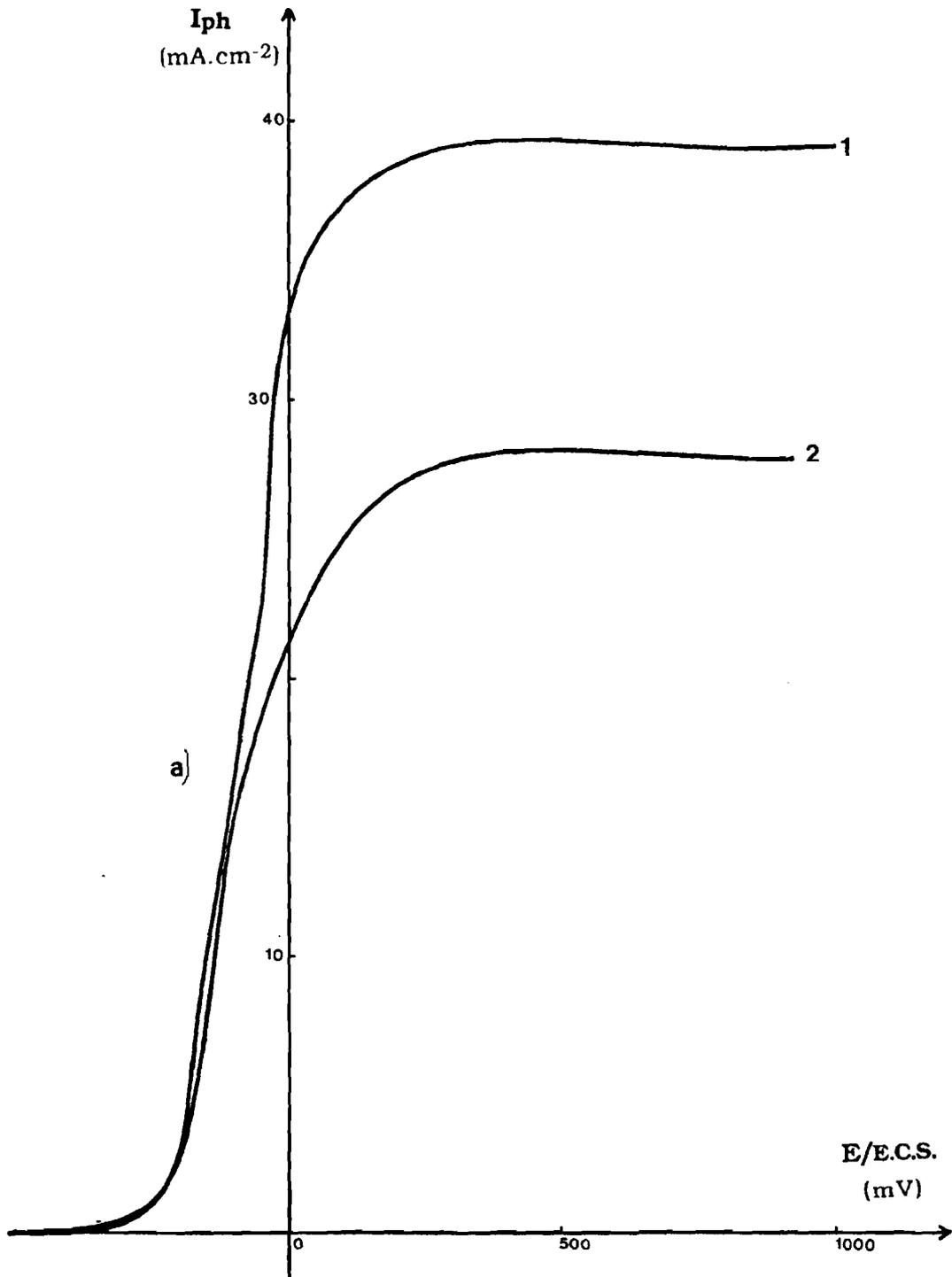


Fig. VI -15 -a :Variation du photocourant d'un monocristal de MoSe<sub>2</sub> (T. P. V SeCl<sub>4</sub>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1 M).

1) cristal mince :  $e \leq 0,1$  mm .

2) cristal épais:  $e \leq 0,3$  mm .

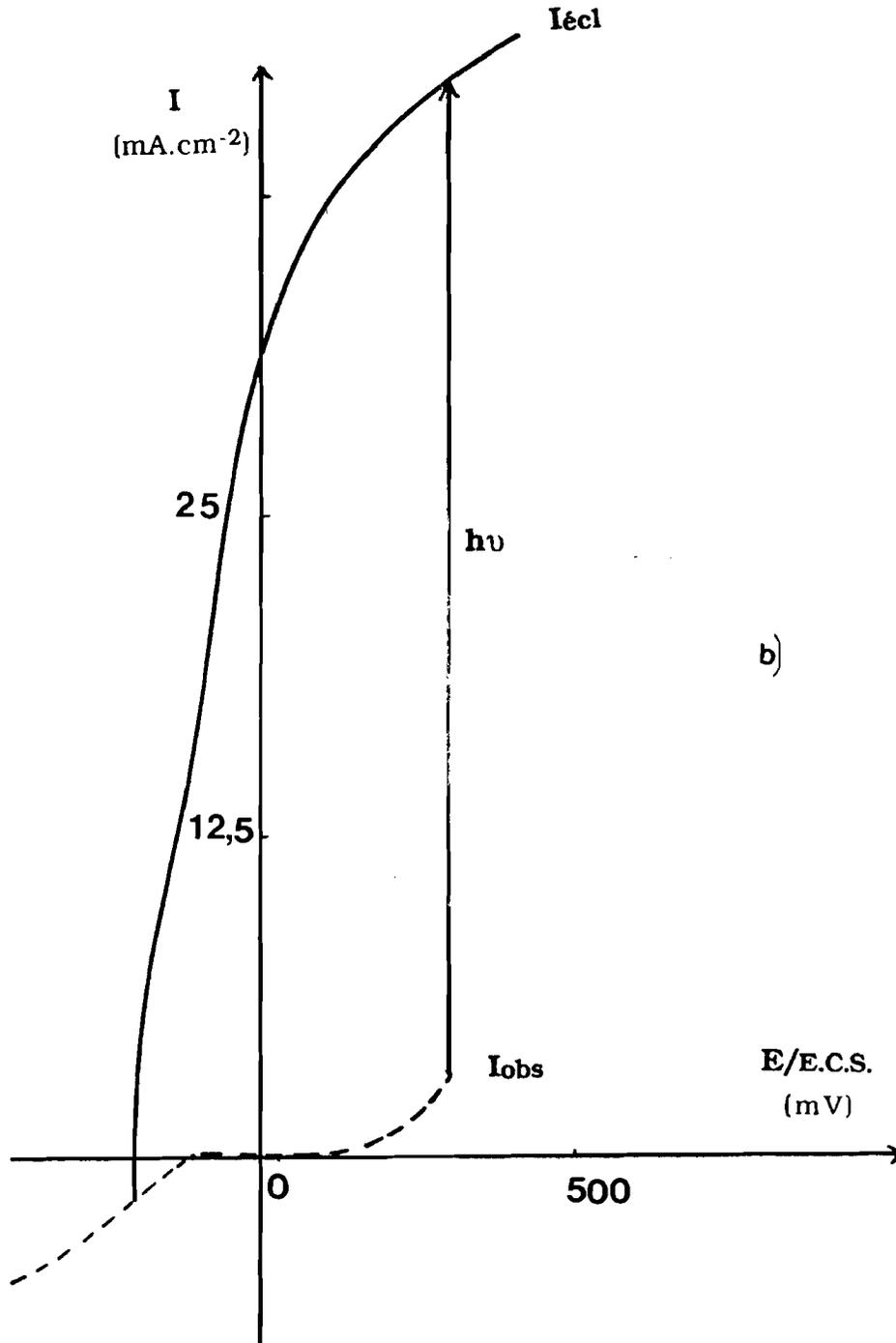


Fig. VI - 15-b : Variation des intensités à l'éclaircissement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$ , (T.P.V.  $\text{SeCl}_4$ ,) , en milieu ( $12 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

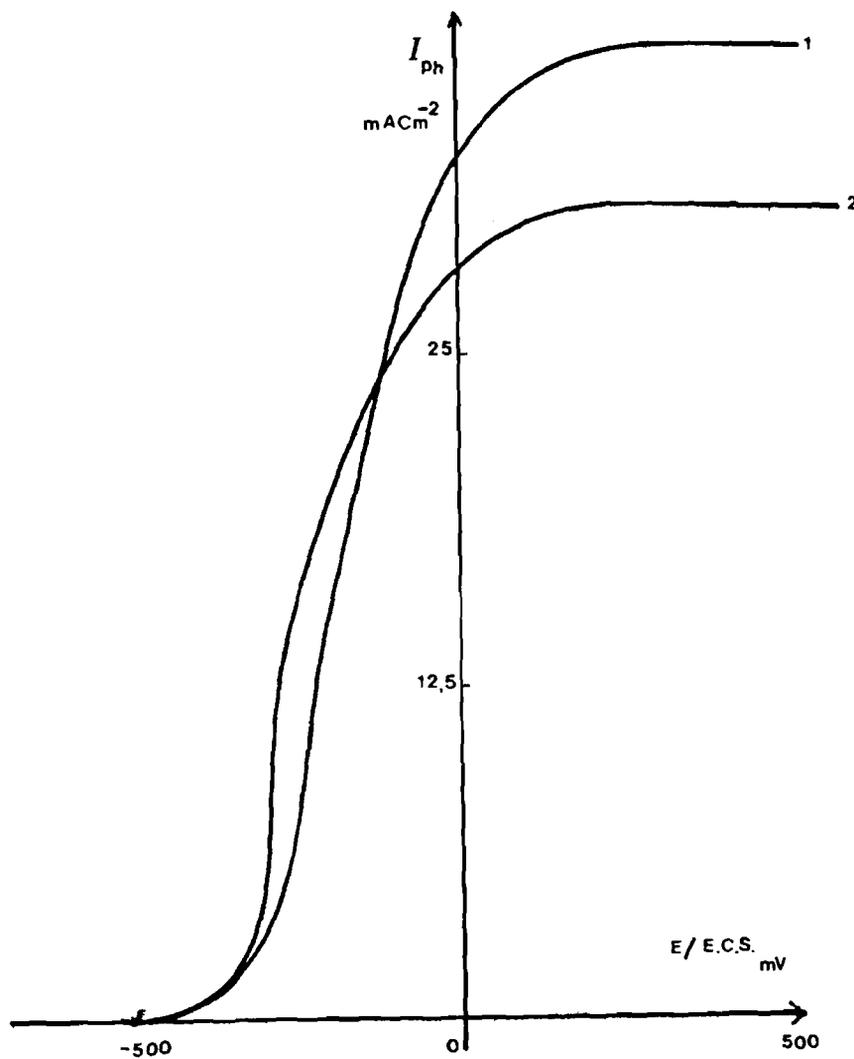


Fig. VI -16 : **MoSe<sub>2</sub>** , (T.P.V. SeCl<sub>4</sub> ) : Influence de la durée du transport sur le gain en photocourant:  
1) Durée du T.P.V. 120 Heures .  
2) Durée du T.P.V. 264 Heures.

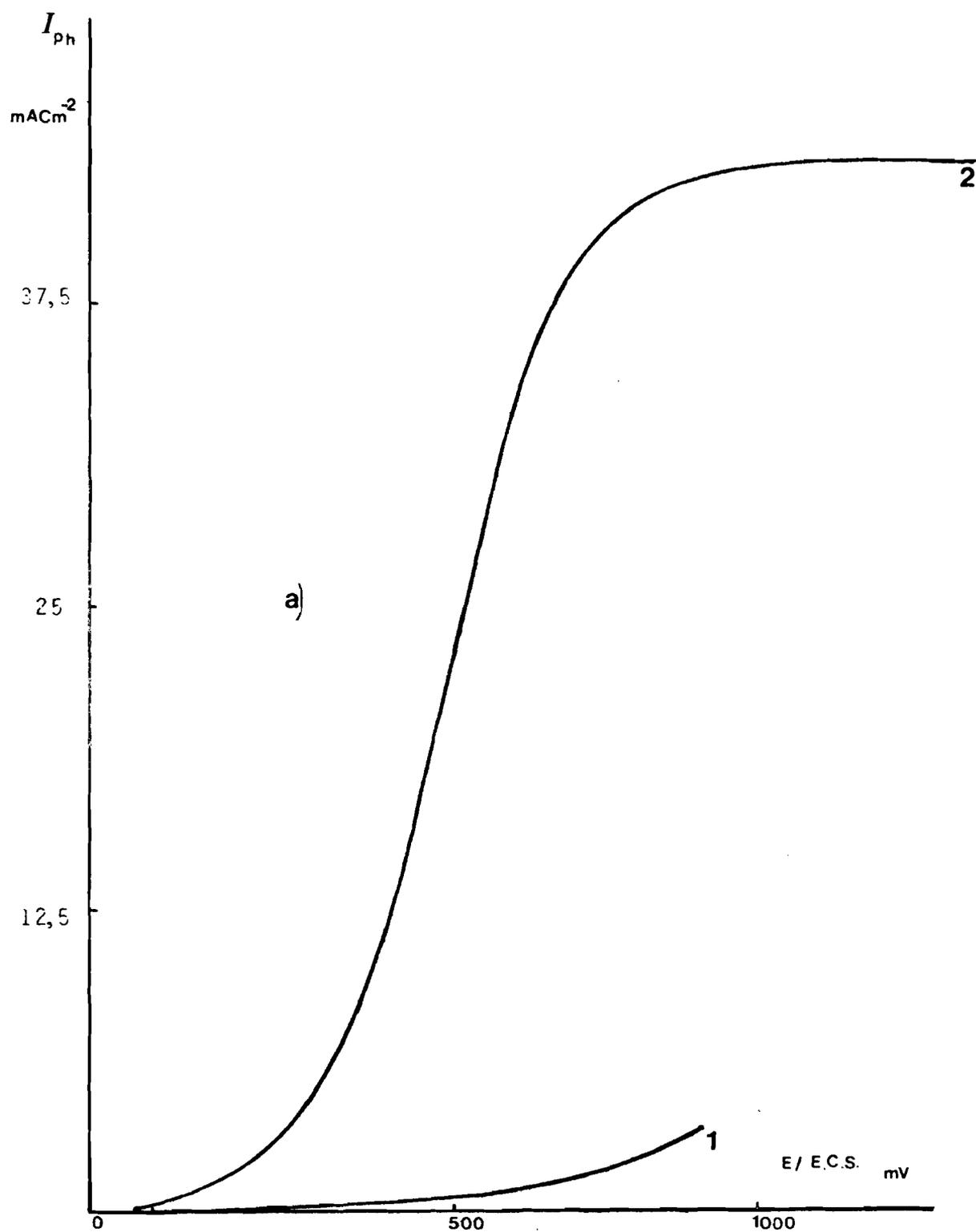


Fig. VI -17 -a : Variation du photocourant d' un monocristal de  $\text{WSe}_2$  (T. P. V.  $\text{SeCl}_4$ ) dans différentes solutions :  
1)  $\text{KCl}$  ( 0, 1 M)  
2) ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M +  $\text{KI}$  1 M).

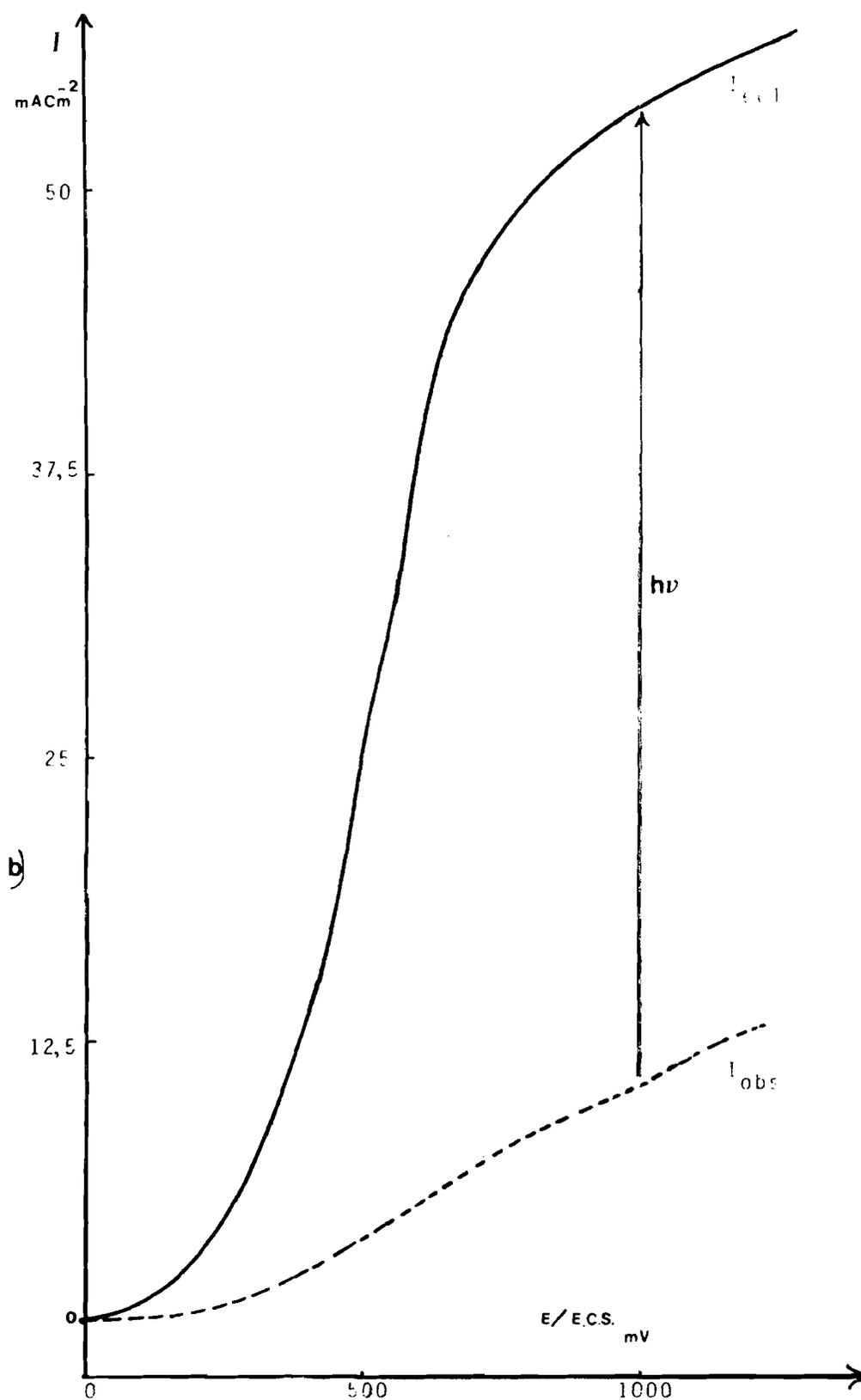


Fig. VI -17-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{WSe}_2$  ( T.P.V.  $\text{SeCl}_4$ ,  $3 \text{ g.l}^{-1}$  ) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2} \text{ M} + \text{KI}$   $1 \text{ M}$  ) .

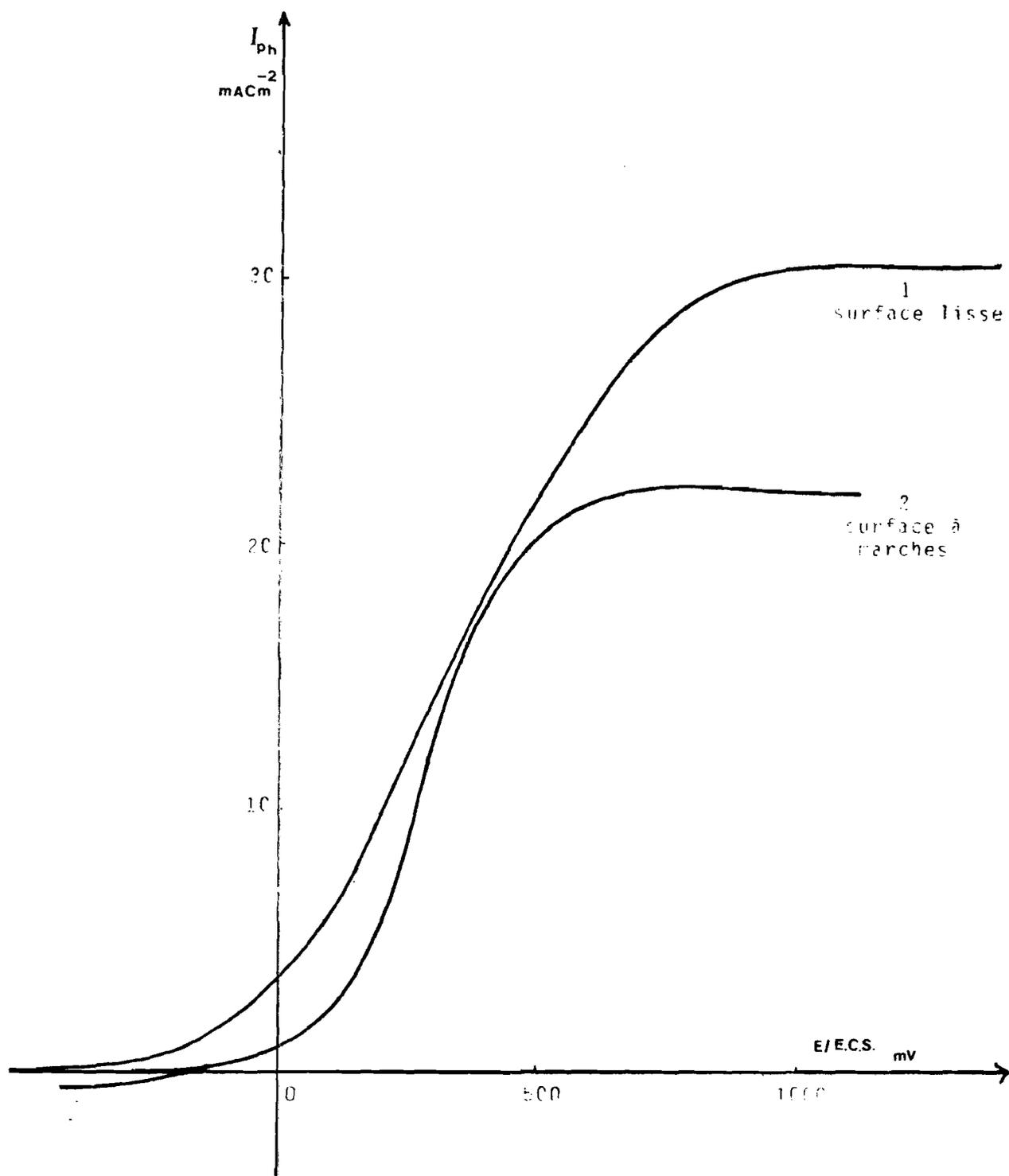


Fig. VI -18 :Influence de l'état de surface sur le gain en photocourant des monocristaux de  $WSe_2$  en milieu ( $I_2 10^{-2} \text{ M} + KI 1 \text{ M}$ ).

### VI.4.3 - CRISTAUX MIXTES

Une approche nouvelle de l'amélioration du rendement électronique passe par des adaptations de la compositions à la conversion. Compte tenu du caractère lamellaire des composés  $MX_2$ , il a semblé intéressant d'étudier les propriétés photo-conductrices de cristaux mixtes de formule  $Mo_{1-x}W_xSe_2$ .

La préparation de tels cristaux a été possible grâce à l'utilisation de  $SeCl_4$  qui permet de déposer les deux métaux de transition, Mo et W, à un même gradient de température. L'analyseur X-Tracor confirme bien la présence simultanée des deux métaux (**Fig. VI-19**), dans les proportions atomiques voisines (Mo = 21% ; W = 16%), dans un cristal préparé par transport à partir d'une poudre de composition  $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ .

La photo-conductivité de ces cristaux s'avère excellente puisqu'elle se caractérise à la fois par un faible courant à l'obscurité, comme l'atteste la **Figure V-20**, et par un photocourant qui démarre dès 0 mV pour aboutir à une valeur de  $40 \text{ mA.cm}^{-2}$  à 600 mV. Ce photo-courant est intermédiaire entre ceux obtenus avec  $MoSe_2$  et  $WSe_2$  purs (**Fig. VI-21**).

Une étude plus systématique devrait permettre de définir la composition du ternaire qui donne le meilleur rendement en conversion.

## VI.5 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE

L'allure générale des courbes  $I_{ph} = f(E)$  et  $I = f(E)$  (**Fig. VI-22**) est semblable à celle déjà décrite pour les autres agents de transport. Le meilleur gain en photocourant est obtenu avec un cristal clivé mince ( $e < 0,1 \text{ mm}$ ).

Compte tenu du rôle corrosif de l'agent de transport et du caractère non massif des cristaux obtenus (croissance en bouquets), les meilleurs rendements en conversion exigent l'utilisation de l'agent de transport à des concentrations relativement faibles ( $[TeCl_4] = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ).

## VI.6 - COMPARAISON DES RESULTATS

### VI.6.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE

Les courbes de photo-courant de monocristaux de n- $MoSe_2$ , obtenus avec les divers agents de transport ( $Se$ ,  $Br_2$ ,  $SeCl_4$ ,  $TeCl_4$ ), sont comparées à la **Figure VI-23**. Les valeurs de  $I_{ph}$  à 500 mV, en milieu  $I_3^-/I^-$ , sont comparées au **Tableau VI-1**.

00-JUN-94 00:51:04 SUPER QUANT  
RATE= 4997CPS TIME= 100LSEC  
FS= 6916/ 6916 PRST= 100LSEC  
A =ECH.1 GX203 ECRAN

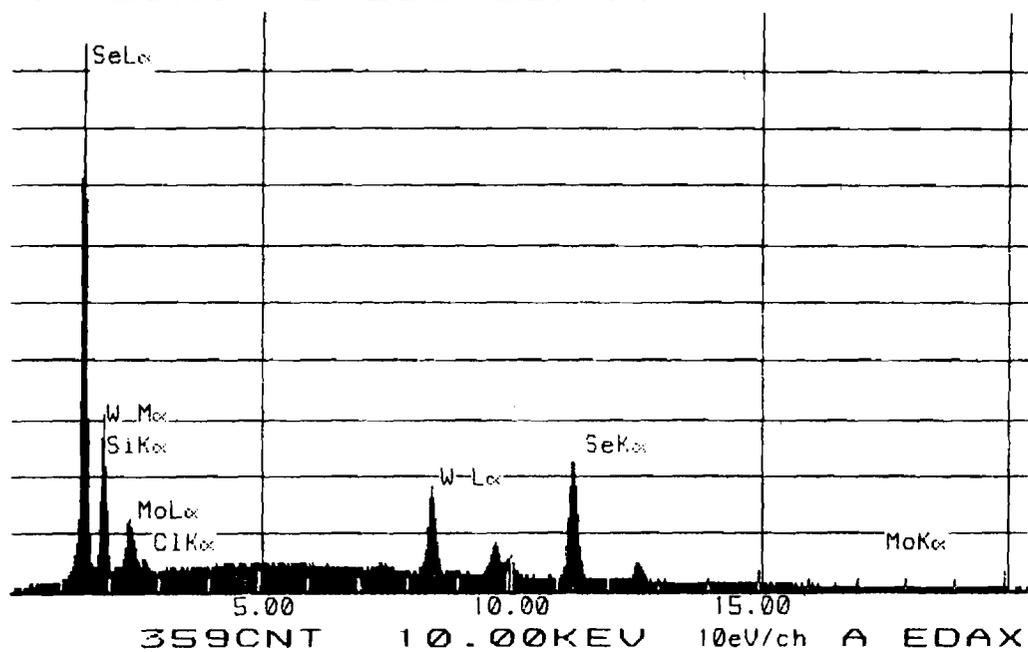


Fig. VI -19 : Spectre d'analyse semi-quantitative de  $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

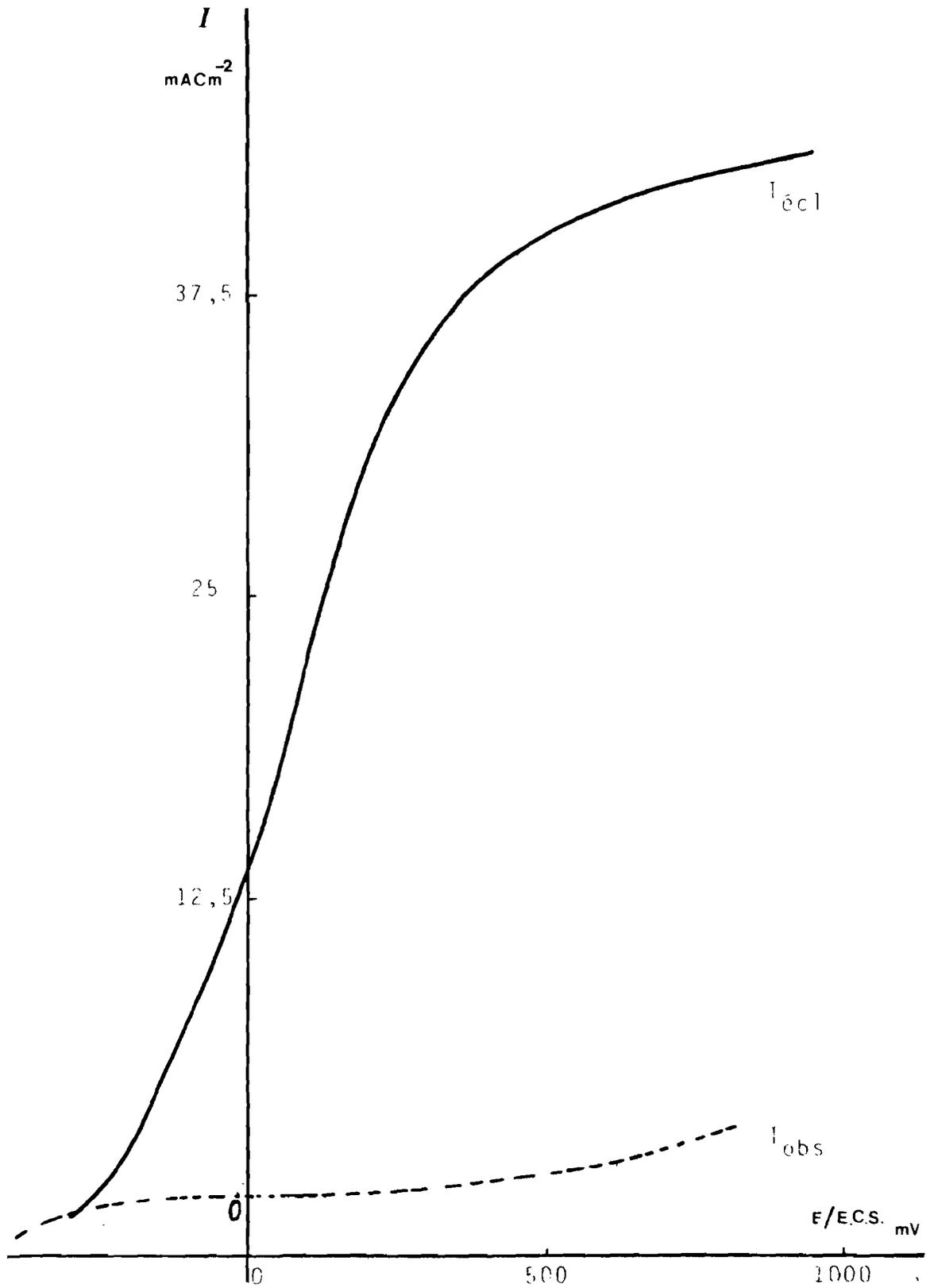


Fig. VI -20 : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocrystal de  $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$  ( T.P.V.  $\text{SeCl}_4$ ,  $3 \text{ g.l}^{-1}$  ) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{KI}1\text{M}$ ).

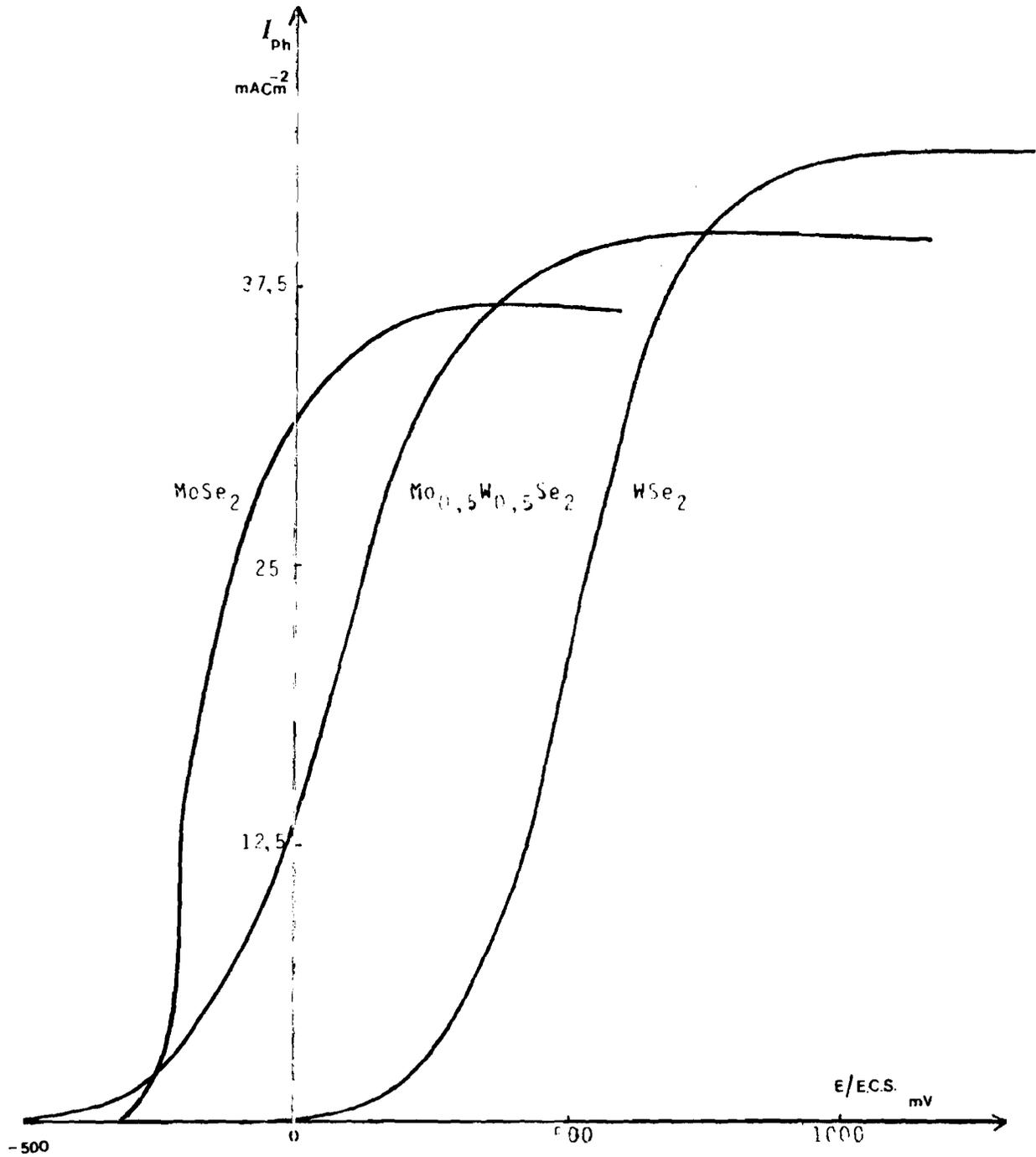


Fig. VI -21 : Comparaison du gain en photocourant entre monocristaux de MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> et Mo<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>Se<sub>2</sub> en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1 M).

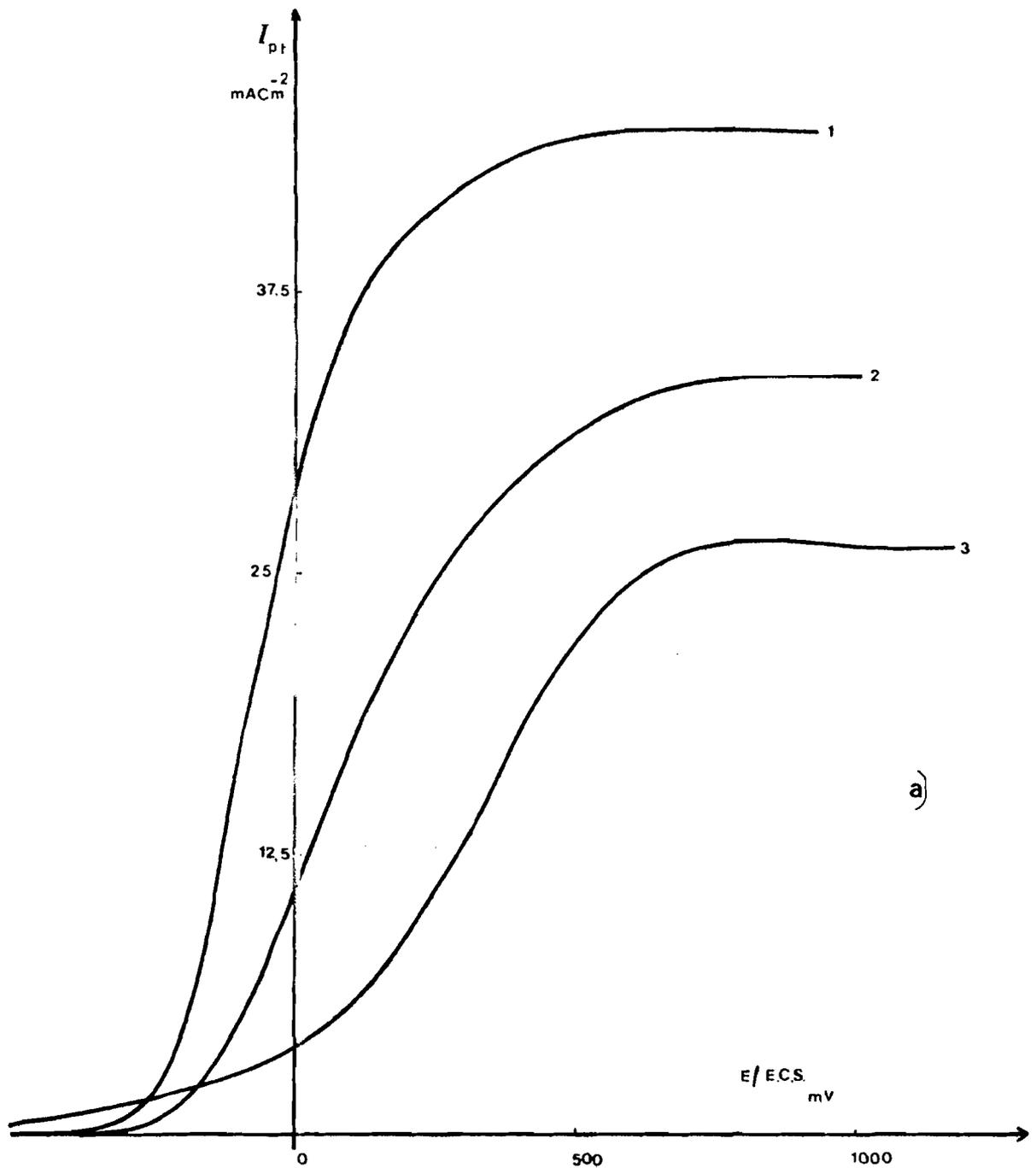


Fig. VI -22-a : Influence de la concentration de  $\text{TeCl}_4$  sur le gain en photo courant des monocristaux de  $\text{MoSe}_2$  en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M +  $\text{KI}$  1 M).

- 1) 2 g.  $\text{l}^{-1}$  + clivage
- 2) 2 g.  $\text{l}^{-1}$  sans clivage
- 3) 3 g.  $\text{l}^{-1}$  sans clivage

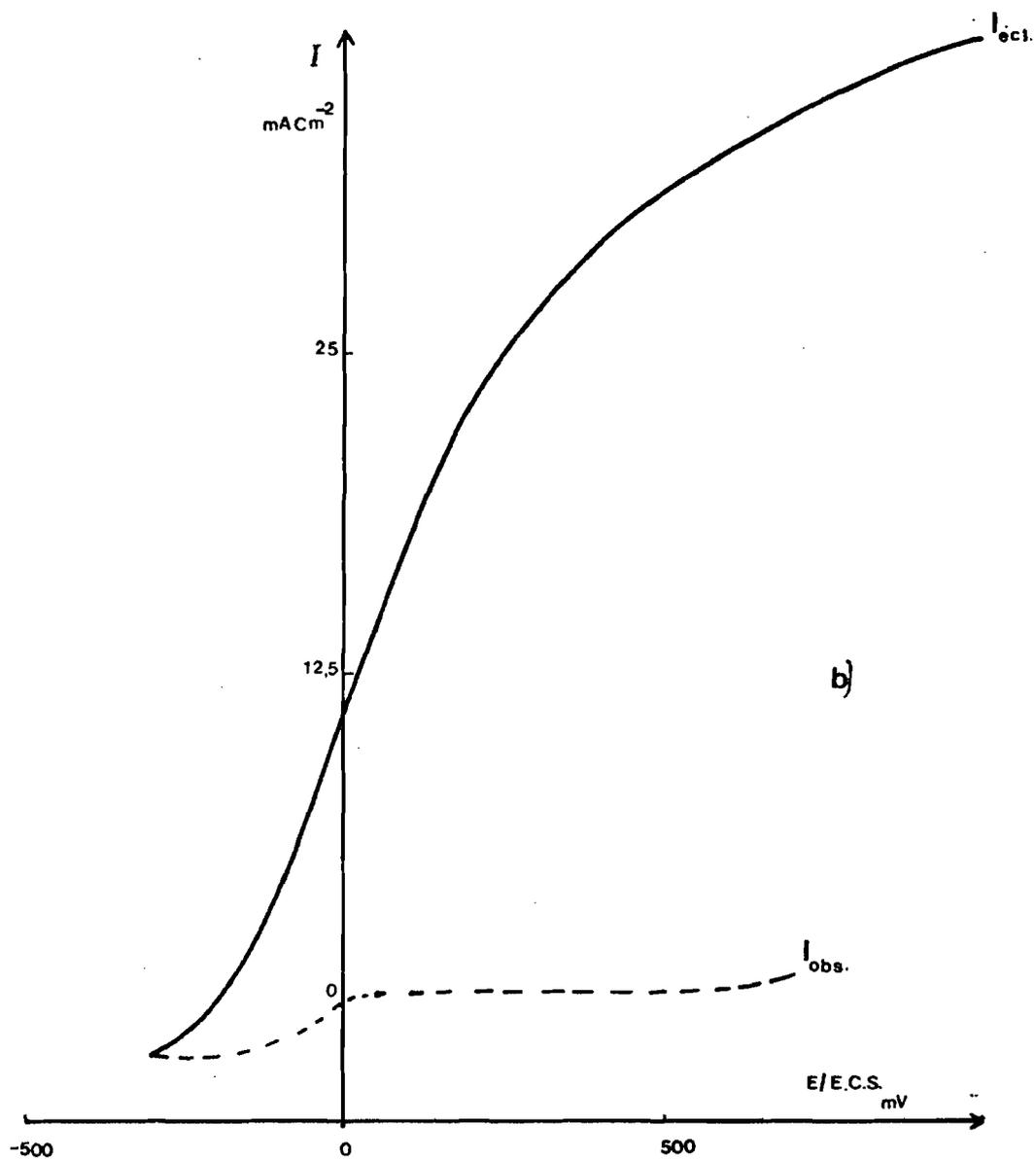


Fig. VI -22-b : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité d'un monocristal de  $\text{MoSe}_2$  ( T.P.V.  $\text{TeCl}_4$  ,  $2 \text{ g.l}^{-1}$  ) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{KI}$   $1 \text{ M}$  )

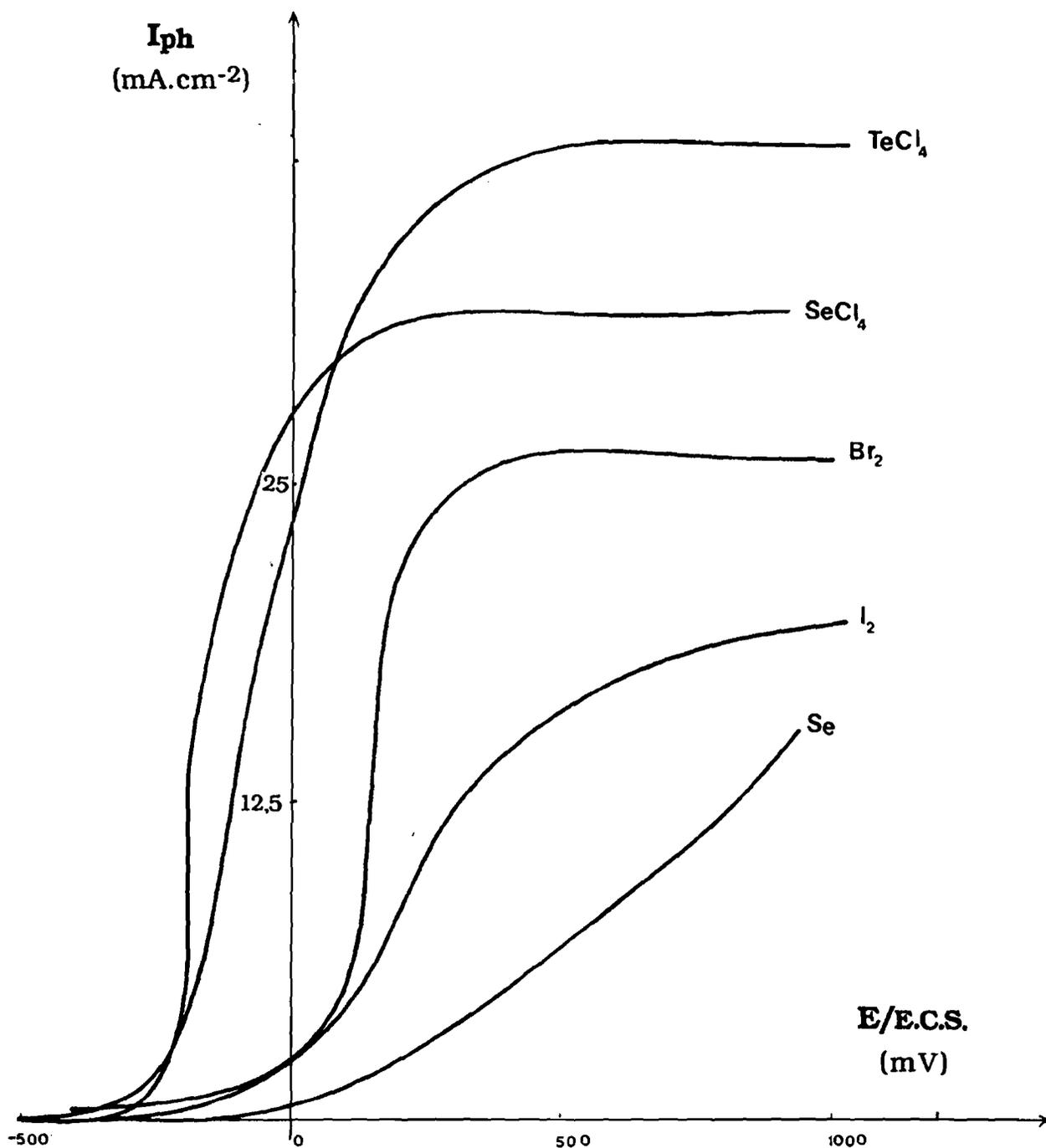


Fig. VI -23 :  $n\text{-MoSe}_2$ : Influence de la nature de l'agent de transport sur le gain en photocourant en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI} 1 \text{ M}$ ).

TABLEAU VI-1

Influence de l'agent de transport sur le photo-courant

Matériau	n-MoSe <sub>2</sub>	n-WSe <sub>2</sub>
agent de transport	I(ph) (mA.cm <sup>-2</sup> )	I(ph) (mA.cm <sup>-2</sup> )
sélénium	7	-
iode	13,7	-
brome	30	12
SeCl <sub>4</sub>	39	44
TeCl <sub>4</sub>	44	22

Le brome et les deux tétrachlorures de chalcogène s'avèrent incontestablement des agents de transport générateurs de cristaux utilisables comme photoélectrodes à haut rendement en conversion. SeCl<sub>4</sub> et TeCl<sub>4</sub> présentent en outre l'avantage de permettre un départ important de photo-courant près du potentiel de bande plate, ce qui permettra aux cristaux correspondants d'être photosensibles dans un large domaine du spectre visible (critère très recherché dans la fabrication de photo-électrodes).

La variation de la photo-conductivité de MoSe<sub>2</sub>, suivant l'agent de transport utilisé, est liée au fait que le composé MoSe<sub>2</sub> n'est pas un matériau stoechiométrique ; il comporte un défaut en sélénium et se formule MoSe<sub>2-x</sub>. Au cours de la croissance cristalline, l'utilisation d'un agent de transport contenant du sélénium (comme Se lui-même et SeCl<sub>4</sub>), améliore la stoechiométrie en cet élément et accroît du même coup le photocourant anodique, donc le caractère n.

L'explication de ce phénomène découle du fait que SeCl<sub>4</sub> induit une faible densité de porteurs majoritaires et, par conséquent, une large zone de charge d'espace. Celle-ci limite les pertes par recombinaisons des paires électrons-trous créées lors de l'excitation photonique. Les trous, ainsi générés, sont drainés vers l'interface du semi-conducteur et contribuent grandement à la conduction.

Dans le cas de  $\text{TeCl}_4$ , les ions tellurures peuvent occuper certaines positions vacantes du réseau des ions sélénures au sein d'une couche. Ceci provoque aussi une amélioration de la stoechiométrie du cristal en conduisant à une solution solide de type  $\text{MoSe}_{2-x}\text{Te}_x$ . Celle-ci a d'ailleurs été identifiée lors de la croissance de  $\text{MoSe}_2$  à partir du tellure fondu [54].

Dans le même esprit, l'insertion du bromure dans une couche anionique de sélénures est également plausible vu la proximité de leurs rayons ioniques ( $R(\text{Br}^-) = 0,195 \text{ nm}$ ,  $R(\text{Se}^{2-}) = 0,198 \text{ nm}$ ). L'insertion d'iodures peut aussi s'envisager puisque leur rayon ionique ( $R(\text{I}^-) = 0,216 \text{ nm}$ ) est voisin de celui du tellure ( $R(\text{Te}^{2-}) = 0,221 \text{ nm}$ ).

Mais ces insertions demeurent complexes : les ions peuvent aussi bien se fixer dans le réseau que se mettre en intercalation dans les régions interfeuillet. Dans ce dernier cas, les ions étrangers n'influent sur les propriétés semi-conductrices que dans la mesure où ils échangent des liaisons avec les atomes voisins. Ainsi, dans ces composés à structures lamellaires, l'agent de transport peut jouer le rôle de dopant ; ce phénomène est très perceptible dans le cas de transport par le sélénium.

La corrélation entre le gain en photocourant, la stoechiométrie, les impuretés et le taux de porteurs sera examinée dans les Chapitres suivants.

### VI.6.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Les courbes de photo-courant de monocristaux de  $\text{WSe}_2$ , obtenus avec les divers agents de transport ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$ ), sont représentées à la **Figure VI-24**. Les valeurs de  $I_{ph}$  à 900 mV, en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , sont aussi comparées au **Tableau VI-1**.

Une fois encore,  $\text{SeCl}_4$  est l'agent de transport responsable du meilleur photo-courant anodique.

Dans le cas de  $\text{TeCl}_4$ , ce photo-courant reste assez élevé, malheureusement les cristaux issus de transport sont de qualité médiocre ; seule, une amélioration des paramètres de transport (concentration, gradient de température ...) permettra l'obtention des cristaux d'intérêt industriels.

Dans le cas du transport par  $\text{Br}_2$ , le photo-courant obtenu reste assez faible, de sorte que des photo-électrodes construites à partir de tels cristaux sont incapables de fournir de hauts rendements en conversion. Une amélioration pourrait éventuellement être envisagée grâce à un dopage par diffusion.

L'emploi de l'iode conduit à des cristaux à caractère p dont le photocourant cathodique est à peine mesurable. Cet agent n'est donc pas indiqué dans le transport de  $\text{WSe}_2$ .

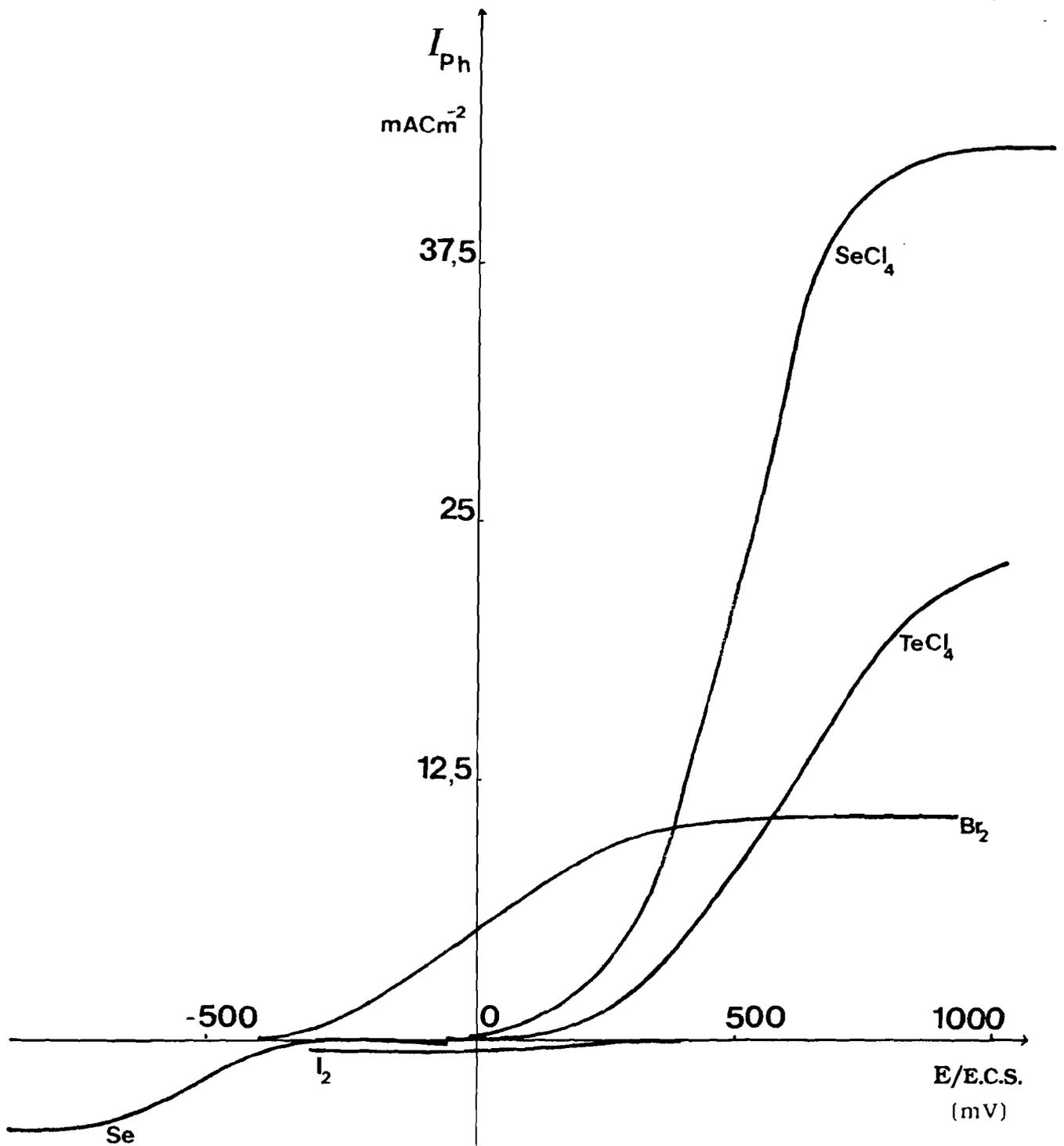


Fig. VI -24 : **WSe<sub>2</sub>**: Comparaison du photocourant obtenu à l'aide de différents agents de transport

## CHAPITRE VII

\*\*\*\*\*

# AMELIORATION DU PHOTO-COURANT

### VII.1 - INFLUENCE DU DOPAGE

Dans le but d'accroître la photo-conductivité des cristaux de dichalcogénures de transition obtenus par T.P.V. nous avons réalisé leur dopage par le niobium et le rhénium.

#### VII.1.1 - SOLUTIONS SOLIDES $Mo_{1-x}M'_xSe_2$ ( $M' = Re, Nb$ )

##### VII.1.1.1 - Elaboration des matériaux

La préparation des solutions solides-mères polycristallines doit tenir compte de la solubilité limite du métal M dans  $MoSe_2$ . Dans le cas de l'utilisation du Re, x est compris entre 0,02 et 0,03 [55]. Le système  $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$  présente, en revanche, l'intéressante propriété d'être complètement miscible quel que soit x, la phase ayant un caractère semi-conducteur à l'extrémité  $x = 0$ , et métallique à l'extrémité  $x = 1$ .

Des quantités stoechiométriques de métal (Mo, d'une part, Nb ou Re d'autre part) et de sélénium sont pesées à la balance de précision, puis introduites dans des tubes en silice de 9 mm de diamètre.

La synthèse et le recuit des produits sont réalisés comme décrit au Chapitre III § 2.1. Les solutions-mères ont été préparées en prenant  $x = 0,01$ , de sorte que leurs compositions sont  $Mo_{0,99}Nb_{0,01}Se_2$  et  $Mo_{0,99}Re_{0,01}Se_2$ .

L'étude radiocristallographique des poudres de solutions-mères a montré que le dopage de  $MoSe_2$  à 1% en Nb (ou Re) ne modifie pas leur symétrie cristalline originelle (6-H).

Ces solutions-mères sont ensuite utilisées pour préparer des solutions, à différentes dilutions en niobium et rhénium, correspondant à des va-

leurs de  $x$  comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ .

La croissance cristalline des solutions diluées a été effectuée en utilisant l'iode bisublimé à la concentration de  $3 \text{ g.l}^{-1}$  comme agent de transport, la poudre cristalline étant broyée longuement avant son introduction dans le tube de croissance de longueur  $l = 220 \text{ mm}$ , et de diamètre intérieur de 9 à 12 mm. Le transport est réalisé dans les conditions de température déjà définies, entre 880 et 850 °C. Deux séries de cristaux ont été réalisées :

1 - Dans la première série, notée de **type A**, chaque solution diluée, de masse 500 mg environ, est recuite à 930 °C pendant 144 heures afin de permettre une meilleure diffusion de l'agent dopant dans la poudre polycristalline.

La durée du transport a été de 240 heures alors qu'elle était de 144 heures pour les composés non dopés, le transport s'avérant d'autant plus long que la concentration en agent de transport augmente. Par exemple, le transport de la solution solide mère  $\text{Mo}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{Se}_2$  a nécessité une durée de 720 heures (la durée du transport a été imposée par le besoin d'avoir des cristaux de taille suffisante pour être montés en électrode) et les cristaux obtenus sont de petite taille (2 à 4  $\text{mm}^2$  de surface).

2 - Une deuxième série de cristaux, notée **type B**, a été également préparée. Dans celle-ci, le mélange de  $\text{MoSe}_2$  polycristallin et de solution-mère est directement introduit, après broyage intime et sans recuit préalable dans le tube de transport. La durée du transport a été raccourcie par rapport à la série précédente (144 heures).

Cette deuxième méthode de préparation a l'avantage de réduire les risques de contamination du mélange de départ, même si, au demeurant, elle n'assure pas une très bonne répartition de l'élément dopant.

### VII.1.1.2 - Etude du photo-courant

#### VII.1.1.2.1 - Cas du rhénium

Les monocristaux du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$  sont obtenus à partir des solutions solides diluées de composition en  $x$  comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$ . Les deux séries d'échantillons, A et B, ont été examinées, la comparaison du photo-courant au même taux de dopage traduisant le caractère inhomogène de celui-ci (**Fig. VII-1**).

La comparaison du gain en photo-courant à diverses concentrations nominales en Re permet de tirer quelques observations relatives au dopage (**Figure VII-2**) :

- un saut rapide du photo-courant,

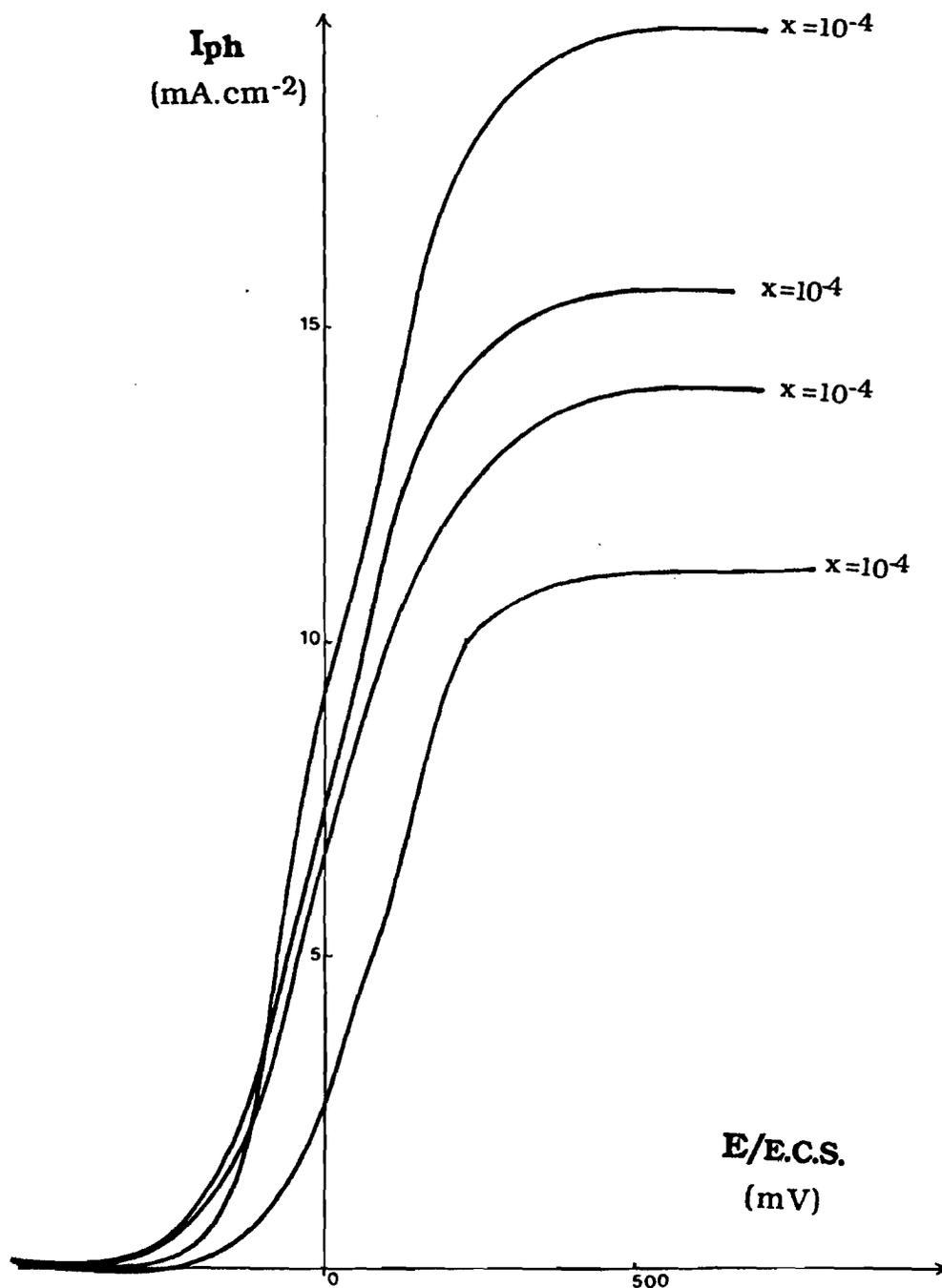


Fig. VII -1 : Variation du photocourant des monocristaux de la solution solide  $Mo_{1-x}Re_xSe_2$  ( pour  $x = 10^{-4}$  ) . Elle traduit le caractère inhomogène de ce dopage .

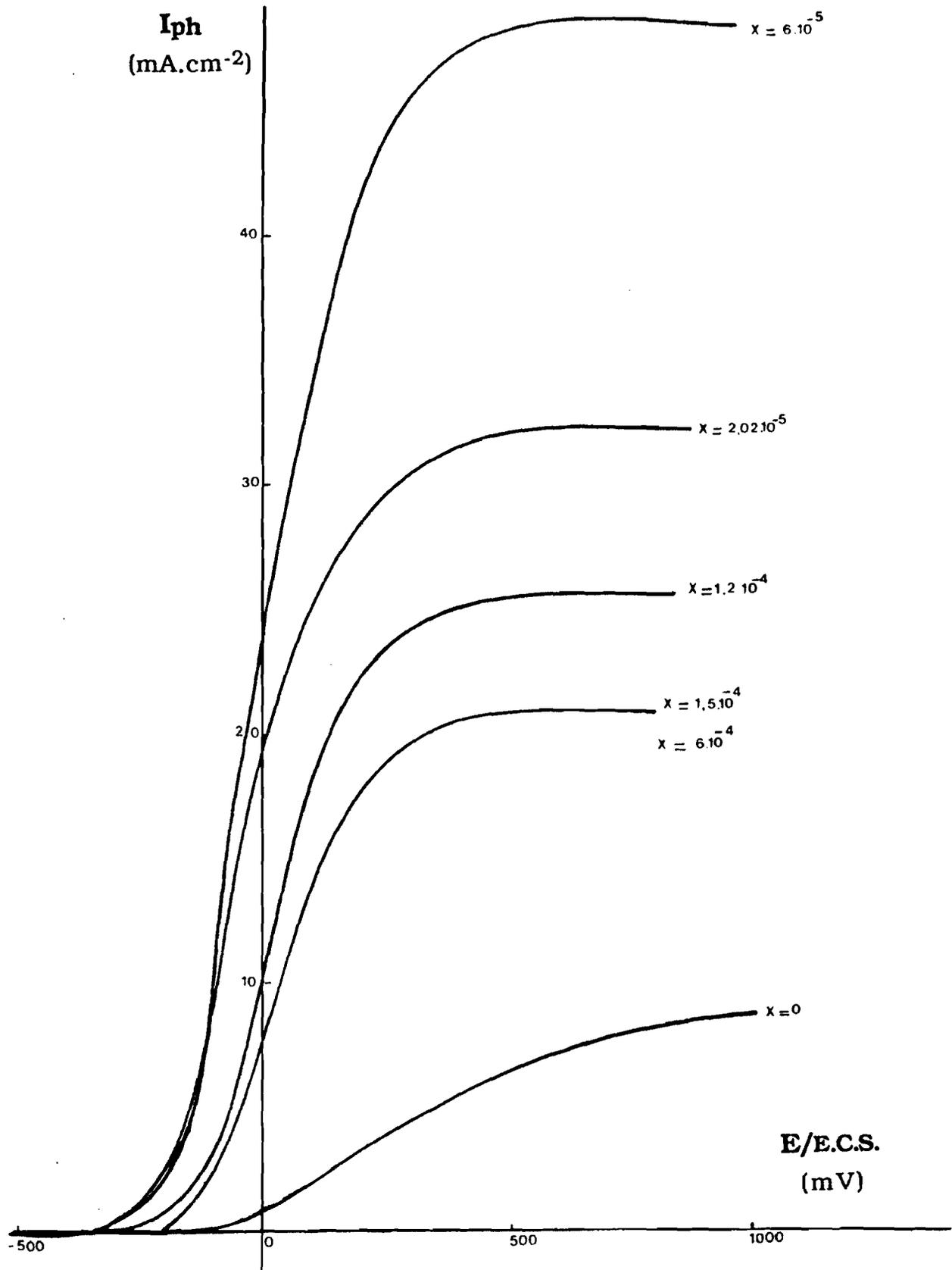


Fig. VII-2-a : Influence de la concentration en Re sur le gain en photocourant des monocristaux du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$  (série A).

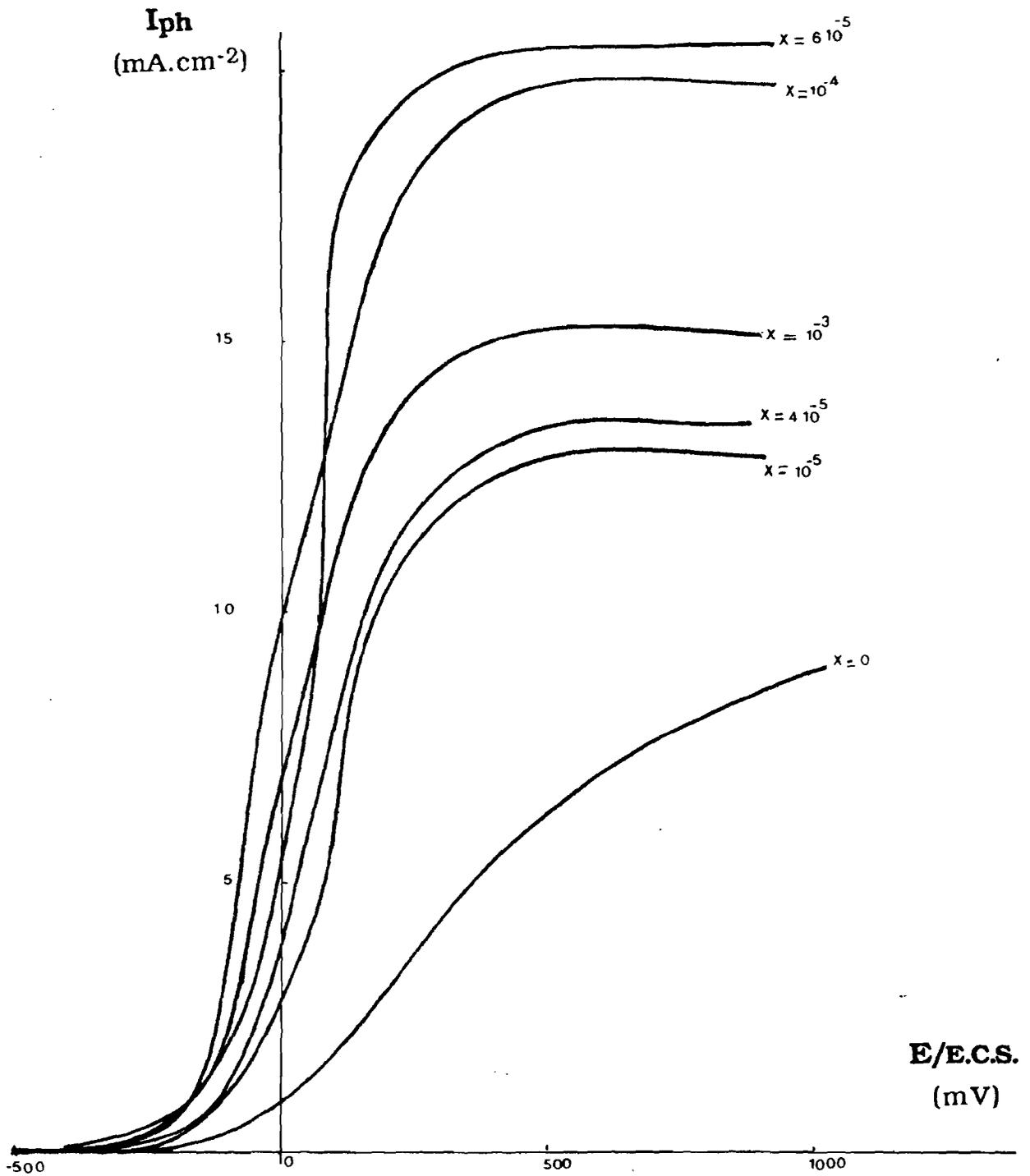


Fig. VII-2-b : Influence de la concentration en Re sur le gain en photocourant des monocristaux du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$  (série B).

- une saturation du photo-courant approchée dès 300 mV, alors que pour le cristal non dopé ce photo-courant continuait à croître légèrement même à la tension de 1 V,

- un maximum de photo-courant supérieur pour les cristaux de type A par rapport à ceux de type B ( $47 \text{ mA.cm}^{-2}$  contre  $21 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour  $x = 6.10^{-5}$ ).

Le dopage par le rhénium améliore donc le rendement en photo-courant et permet d'atteindre le palier de saturation à faible tension d'électrode. Ce résultat s'explique par l'introduction par le rhénium de niveaux donneurs profonds non ionisés à température ordinaire. Ces niveaux donneurs seraient entièrement ionisés autour de 300 mV.

#### VII.1.1.2.2 - Cas du niobium

Comme précédemment, les deux séries d'échantillons, A et B, ont été examinées, les dilutions étant effectuées aux mêmes valeurs de  $x$  ( $10^{-4} \leq x \leq 10^{-5}$ ).

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$  obtenues avec des cristaux de type B issus d'un même transport ( $x = 10^{-4}$ ), comportent également des écarts importants entre photo-courants de saturation (**Fig VII-3**) :

1- Pour l'électrode 1, dans laquelle le cristal présente une surface brillante caractéristique d'un éclat métallique, la densité de photo courant atteint  $45 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La courbe  $I = f(E)$  de cette électrode est représentée à la **Figure VII-4**.

2 - Pour l'électrode 2, de surface également brillante, le photo-courant anodique se sature pour une valeur de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Il s'accompagne d'un photo courant cathodique qui atteint  $- 1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . L'existence de ce dernier a ainsi contribué à réduire le caractère n du cristal.

3 - L'électrode 3 présente une surface constituée de marches : elle manifeste un faible photo-courant anodique et, en revanche, un photo-courant cathodique relativement fort ( $- 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Ces résultats montrent simplement que le dopage par le niobium présente un caractère inhomogène. Les mêmes disparités dans le photo-courant ont été observées pour les cristaux de la série A.

Les **Figures VII-5** et **VII-6** illustrent les courbes obtenues à différents taux de dopage à l'aide des deux séries d'échantillons, A et B. Il est à noter que pour les deux séries de préparation, le niobium agit tout comme le rhénium, comme donneurs d'électrons. Le photo-courant atteint  $55 \text{ mA.cm}^{-2}$  (valeur jamais atteinte dans des matériaux purs) pour une concentration atomique en Nb égale à  $10^{-4}$ .

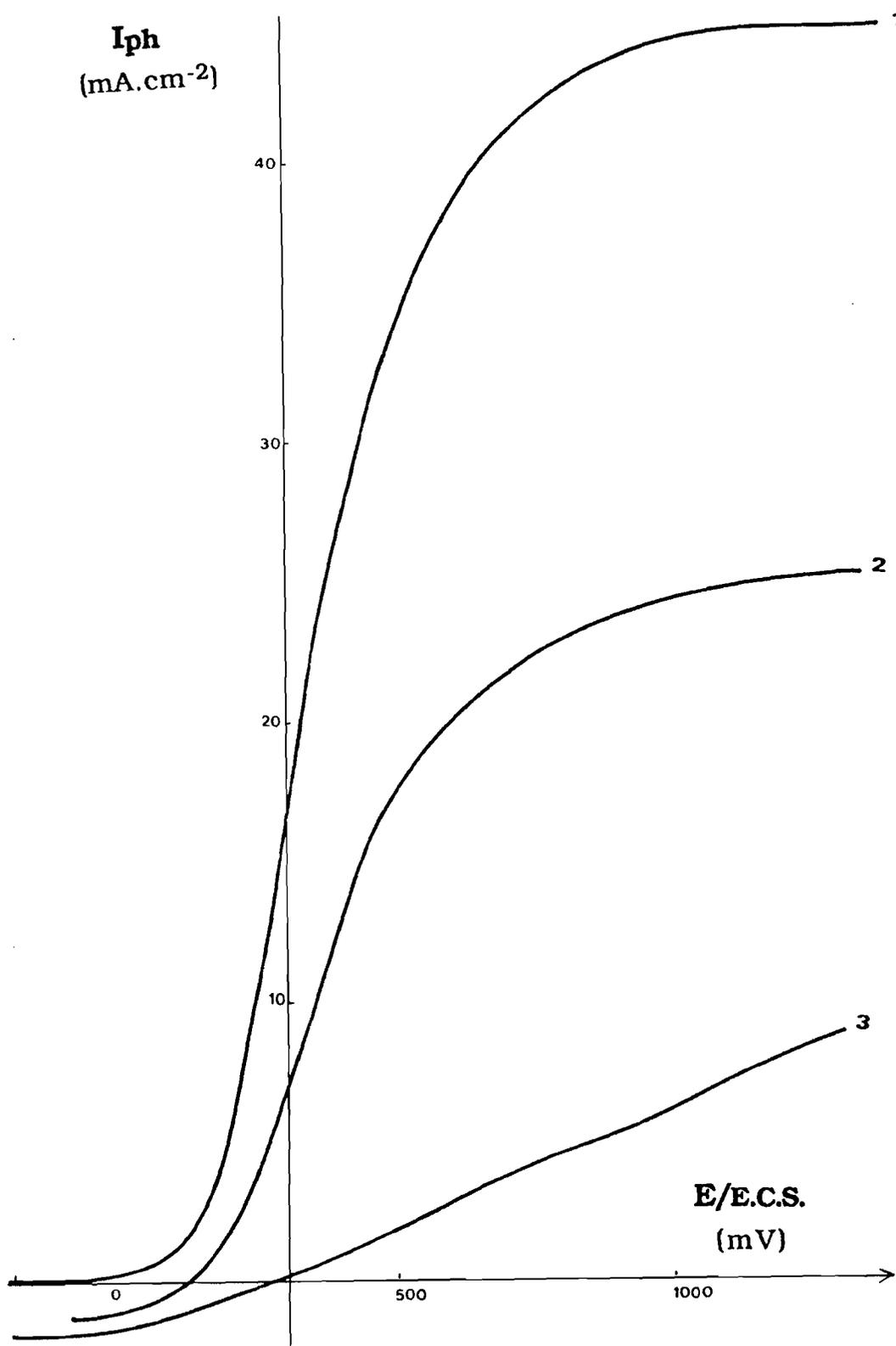


Fig. VII -3 : La variation du photocourant traduit le caractère inhomogène du dopage: 1 ,2 , 3 , sont les électrodes issues d'une même ampoule de croissance : monocristaux du système  $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$  (série B) .

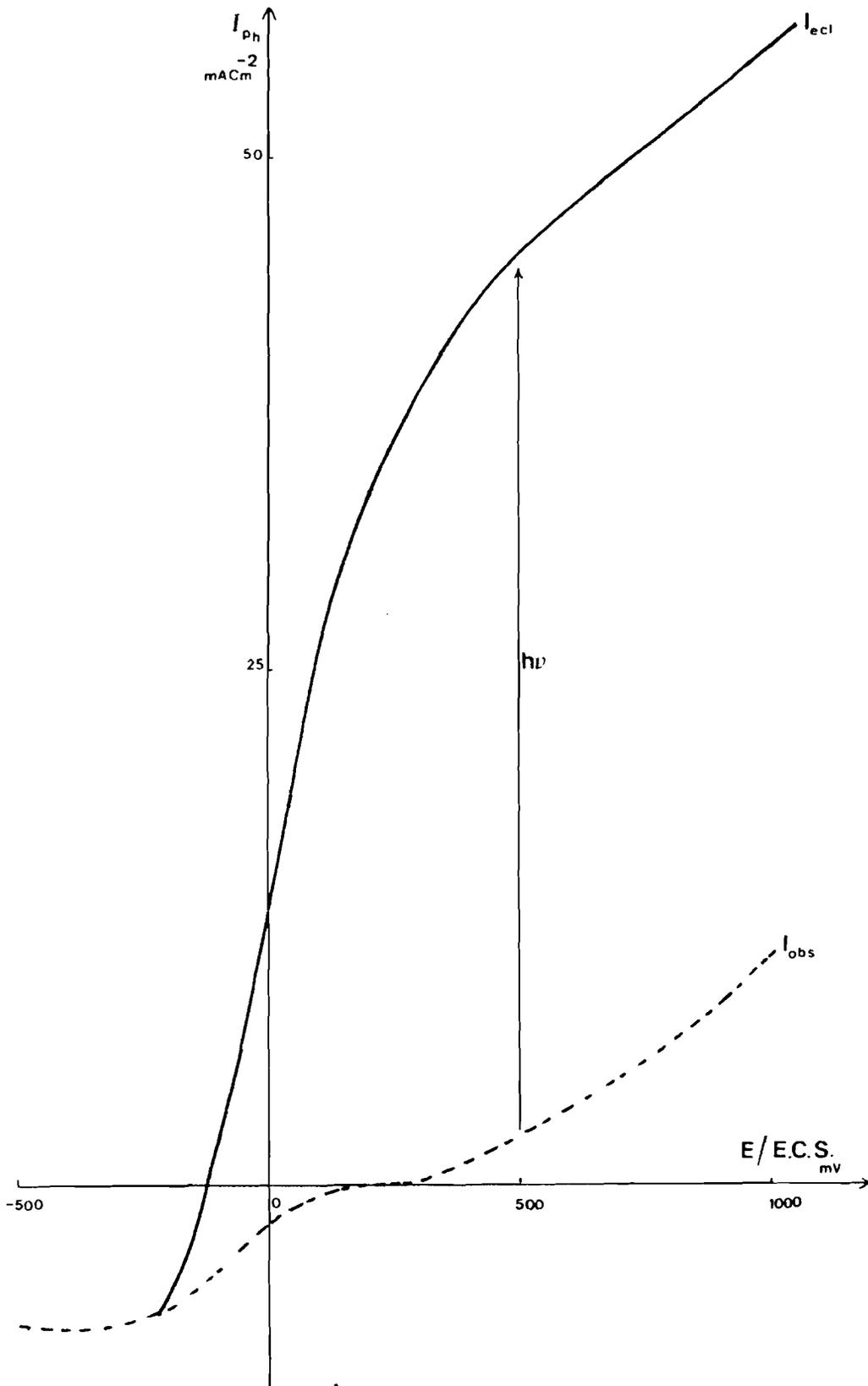


Fig. VII -4 : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité du monocristal du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  (série B), électrode (1), en milieu ( $10^{-2} \text{ M KI} + 1 \text{ M KI}$ ).

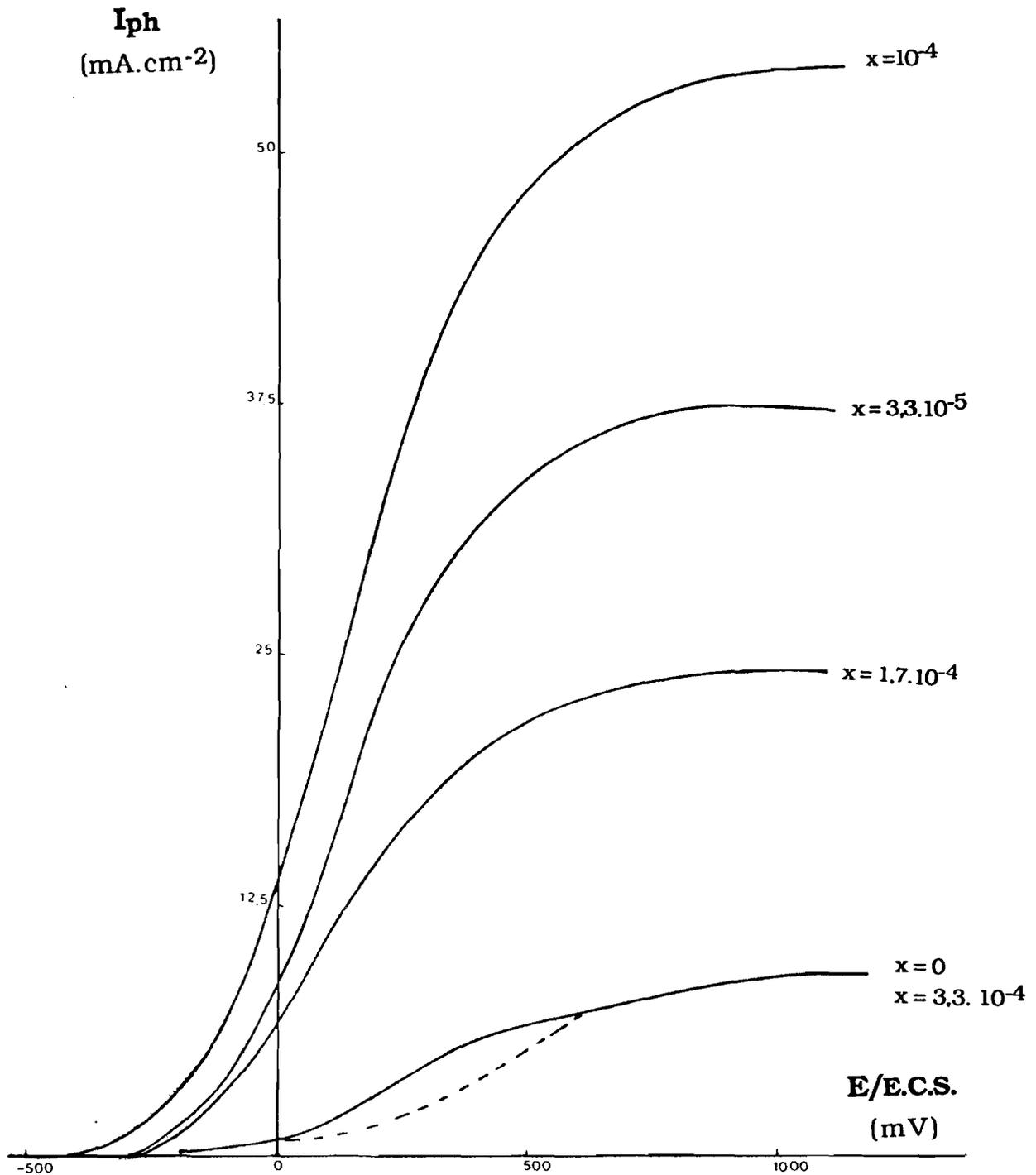


Fig. VII-5 : Influence de la concentration en Nb sur le gain en photocourant des monocristaux du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  (série A) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

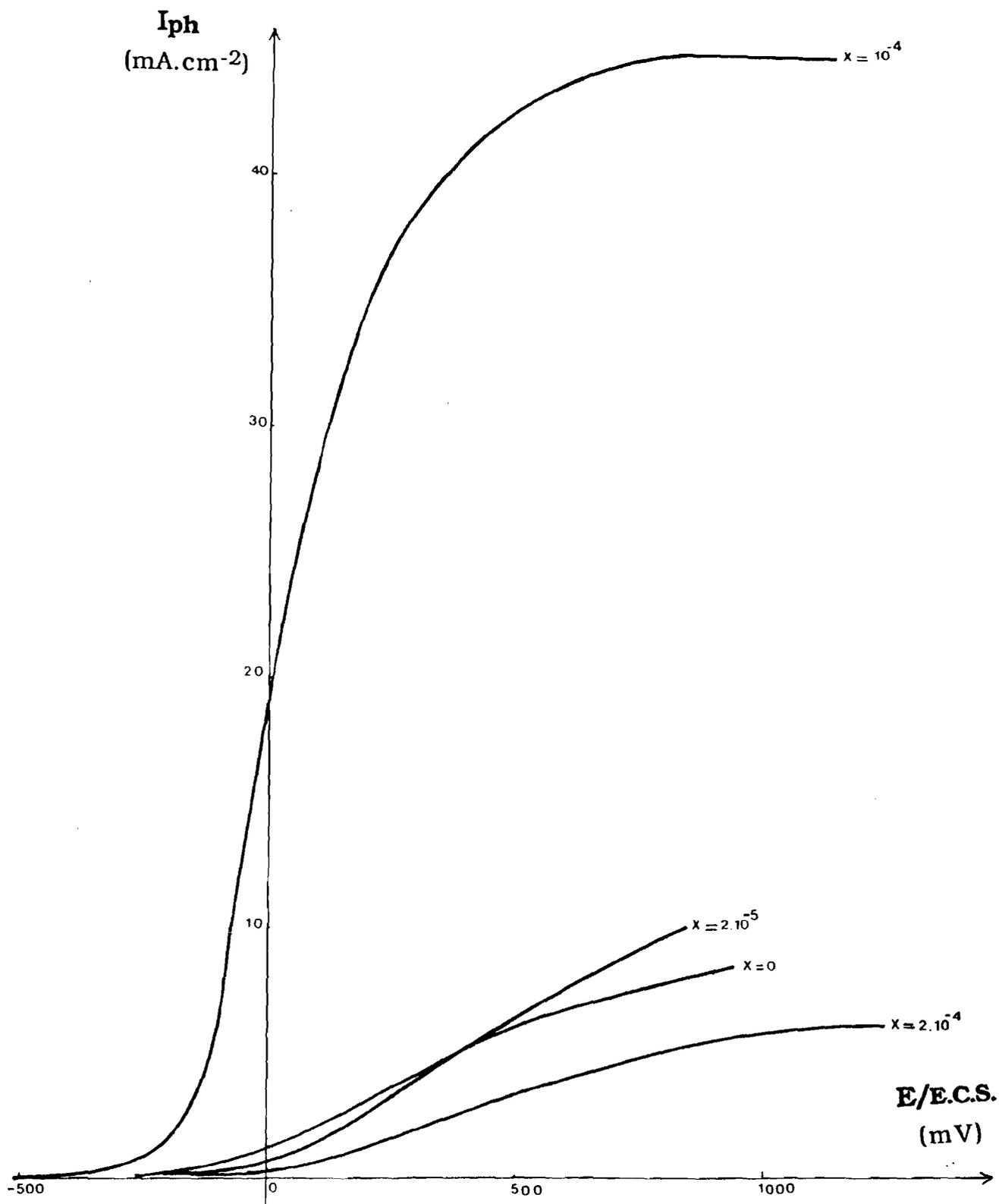


Fig. VII-6 : Influence de la concentration en Nb sur le gain en photocourant des monocristaux du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  (série B) en milieu ( $\text{I}_2$   $10^{-2}$  M + KI 1M) .

## V.II.1.2 - SOLUTIONS SOLIDES $W_{1-x}M'_xSe_2$ ( $M' = Re, Nb$ )

### VII.1.2.1 - Elaboration des matériaux

La synthèse et le recuit des solutions-mères ont été réalisés comme précédemment en prenant  $x = 0,01$ .

Les solutions-mères ont également fait l'objet d'une analyse aux R.X. :

1 -  $WSe_2$  dopé à 1% en niobium conserve sa symétrie originale.

2 - En revanche, la phase  $W_{0,99}Re_{0,01}Se_2$  ne s'obtient pas pure. Du tungstène amorphe est en effet décélé dans le tube après recuit. L'étude radiocristallographique indique l'apparition de nombreuses raies supplémentaires, ce qui traduit soit la présence de phases nouvelles, soit l'existence de structures résultant du réarrangement des atomes dans la maille primitive. Le rhénium tendrait ainsi, soit à se substituer au tungstène dans un feuillet, soit à s'insérer entre les feuillets.

Cette incapacité à obtenir des composés purs avec le rhénium a donc limité l'étude de la croissance cristalline à celle de monocristaux de composition  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ . Cette croissance a été entreprise par T.P.V. avec  $SeCl_4$  à la concentration de  $3 \text{ g.l}^{-1}$ , dans un domaine de températures comprises entre 880 et 850 °C.

Sur les deux méthodes expérimentées pour le système homologue avec le molybdène, seule celle qui conduit à des cristaux de type A a été ici envisagée. Pour ce faire, les mélanges de  $WSe_2$  et de solution-mère subissent un recuit de 144 heures à 1 000 °C.

### VII.1.2.2 - Etude du photo-courant

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$ , à différents taux de dopage, sont représentées à la **Figure VII-7**. Le maximum de photo-courant est atteint avec une concentration atomique  $x$  en niobium égale à  $10^{-5}$ . La courbe  $I = f(E)$  correspondante est représentée à la **Figure VII-8**. L'accroissement du photo-courant par rapport à l'échantillon non dopé n'est d'environ que de 1%, ce qui implique que le dopage n'améliore que de très peu le gain en photo-courant lors de l'utilisation de  $SeCl_4$  dans le transport de  $WSe_2$ .

### VII.1.3 - DISCUSSION

Les courbes isopotentielles  $I_{ph} = f(x)$ , tracées pour les trois systèmes étudiés ( $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$ ;  $Mo_{1-x}Re_xSe_2$  et  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ ), sont représentées à la **Figure VII-9**. Elles confirment le caractère de dopant joué par ces deux métaux de transition (Nb, Re) et indiquent les concentrations atomiques maxi-

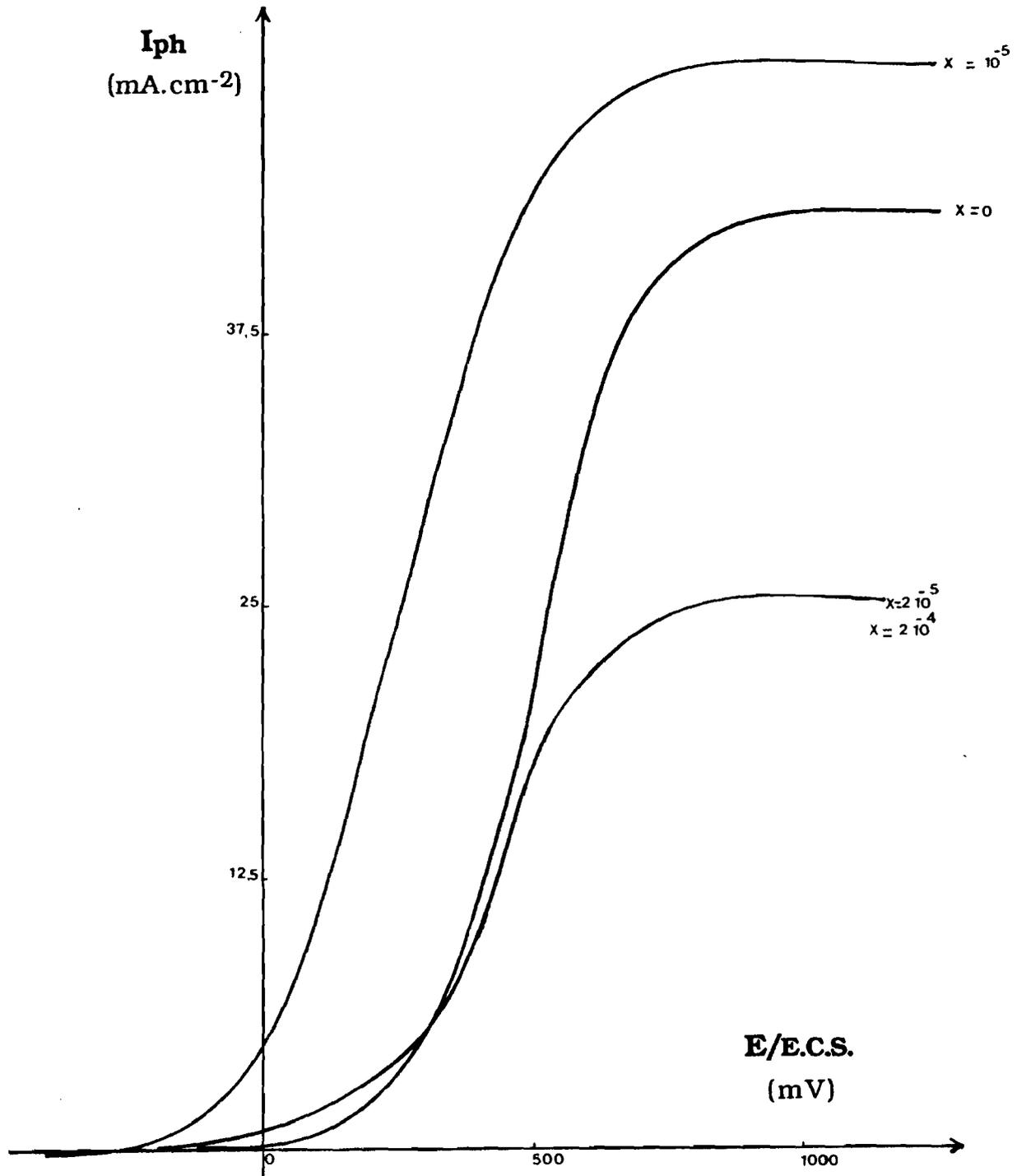


Fig. VII-7 : Influence de la concentration en Nb sur le gain en photocourant des monocristaux du système  $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  (série A) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

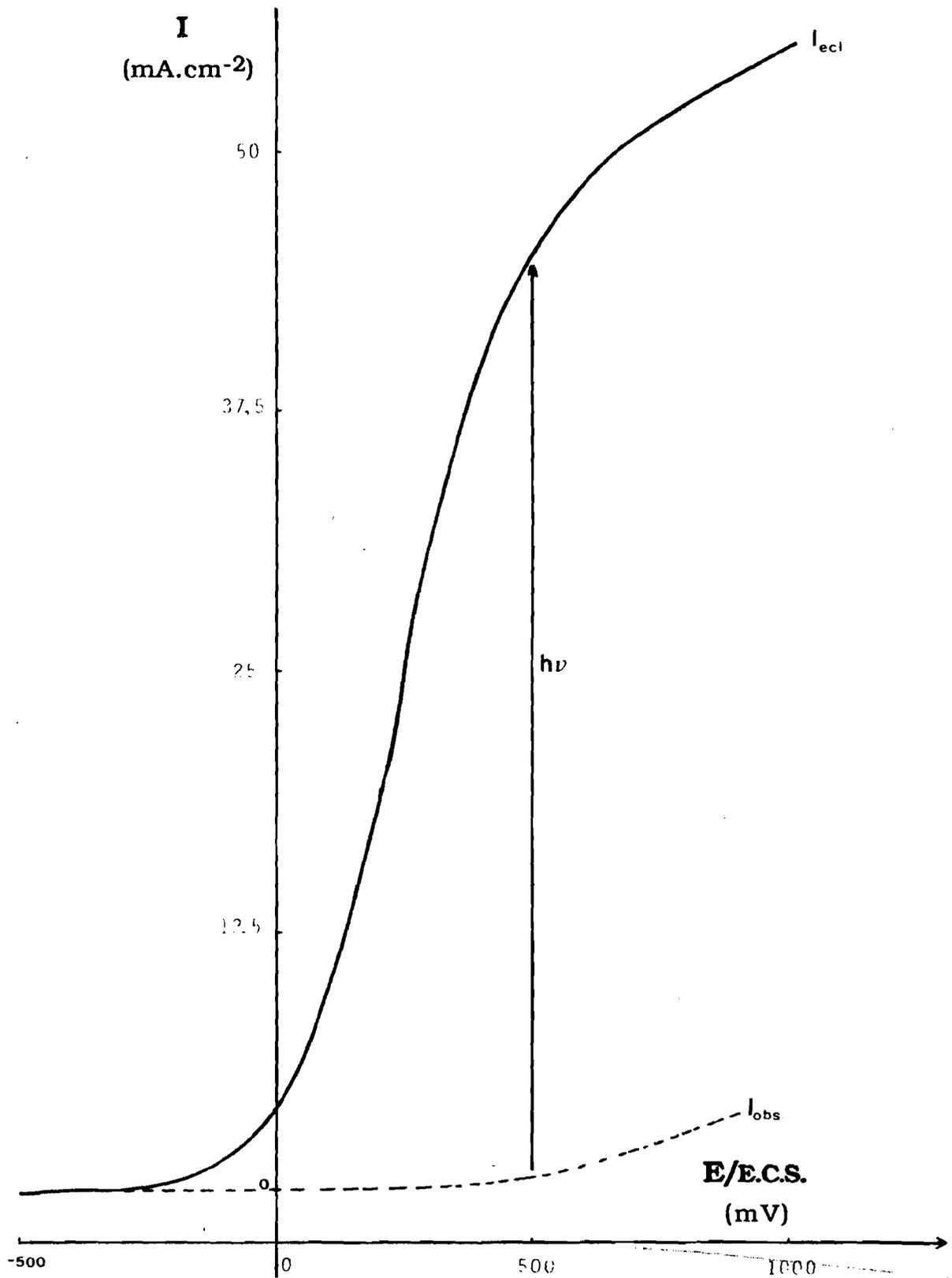


Fig. VII -8 : Variation des intensités à l'éclairement et à l'obscurité du monocristal du système  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  ( $x=10^{-5}$ ) en milieu ( $I_2 10^{-2} M + KI 1M$ ).

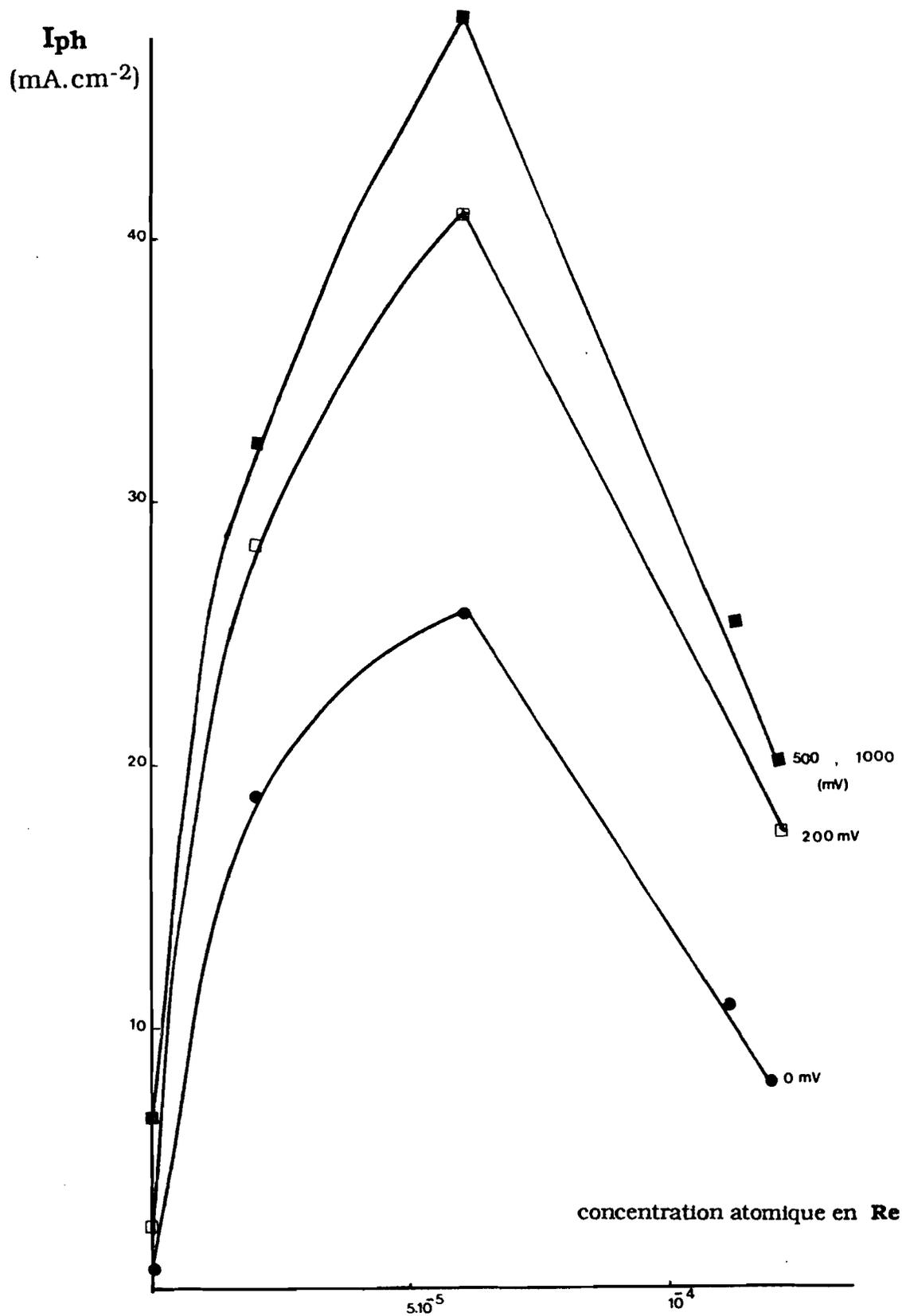


Fig. VII-9-a : Courbes isopotentielles du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$  (série A).

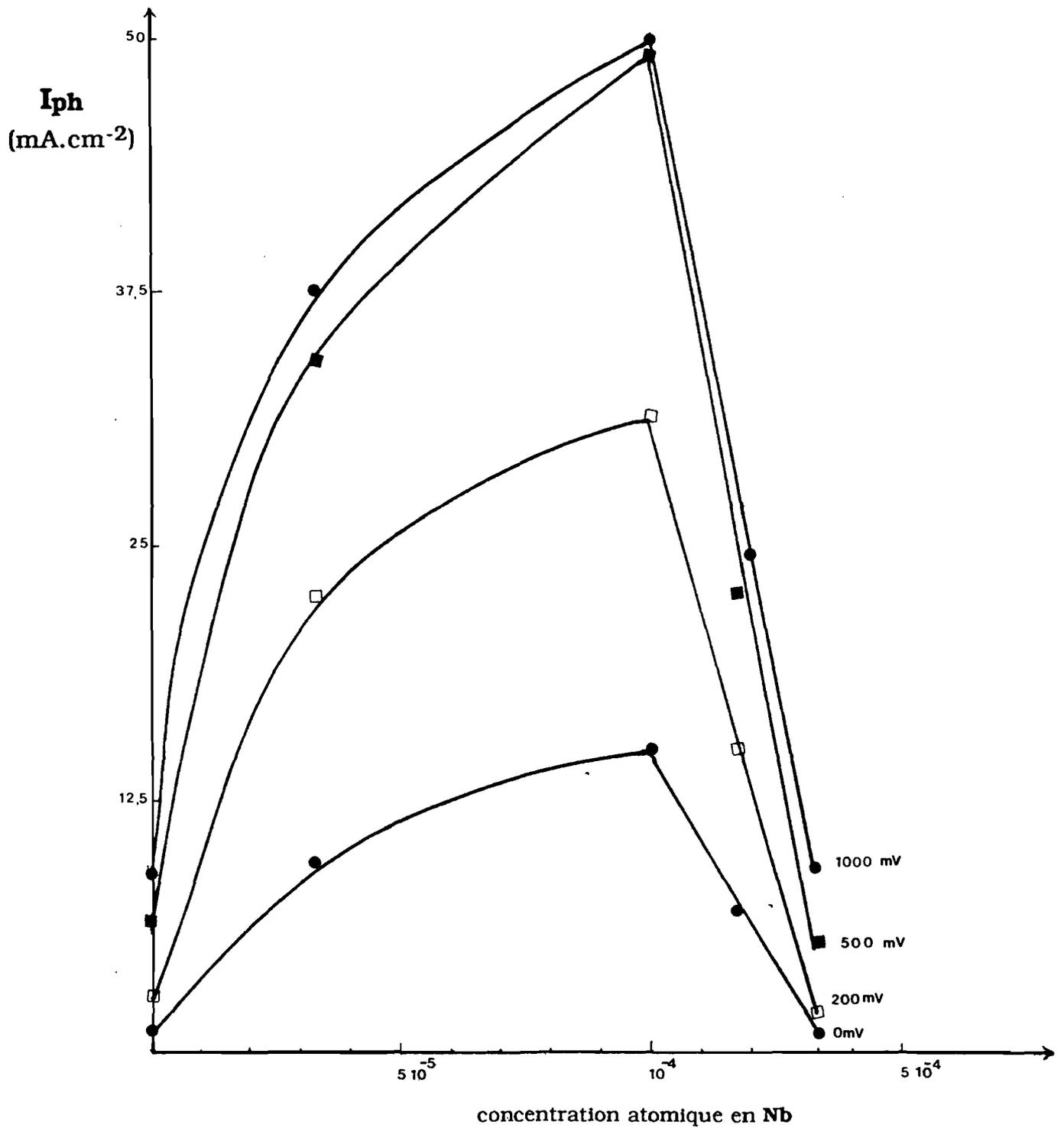


Fig. VII-9-b : Courbes isopotentielles du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  (série A).

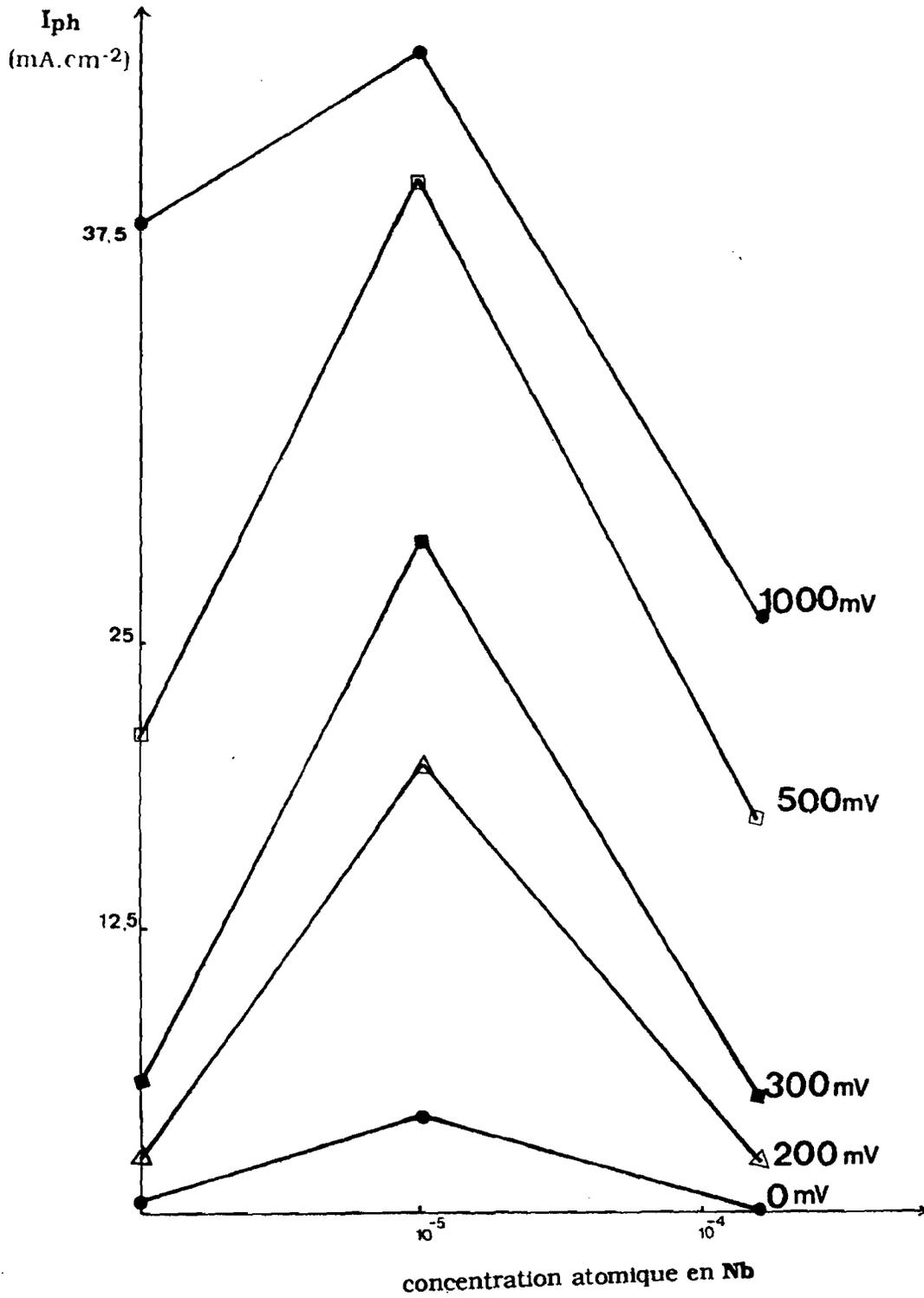


Fig. VII-9-c : Courbes isopotentielles du système  $W_{1-x}Nb_xSe_2$ .

males pour lesquelles apparaît le meilleur photocourant.

La chute du photo-courant résulte de l'accroissement du caractère métallique avec le dopage : la stoechiométrie de l'élément intercalé ne peut varier arbitrairement.

Il est toutefois curieux de constater que le dopage par le Nb renforce le caractère n, par la création de niveaux donneurs dans les monocristaux de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>, alors que sa position à gauche de la colonne VI B de la classification, à laquelle appartiennent Mo et W, devrait plutôt amener la création de niveaux accepteurs près de la bande de valence.

L'analyse des dopages relatifs aux solutions solides Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> et W<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> montre que l'introduction du niobium dans MoSe<sub>2</sub> ou WSe<sub>2</sub> se fait de manière complexe. Il existe en effet deux possibilités pour insérer les ions de transition dans la structure lamellaire de type MSe<sub>2</sub> (M = Mo, W) [21, 22] :

1- L'ion de transition peut s'intercaler entre les feuillets, compte tenu des faibles liaisons de Van der Waals qui les relient les uns aux autres ; ce processus, bien connu, entraîne d'ailleurs une réduction de la stoechiométrie, une variation de la structure cristalline et/ou une variation de la position du niveau de Fermi.

Le métal intercalé crée des liaisons plus fortes que les forces originelles de Van der Waals et transforme la structure bidimensionnelle de ces composés en une structure tridimensionnelle.

2 - L'ion de transition peut se substituer à un atome de métal M dans un feuillet de composition MX<sub>2</sub>.

Dans tous les cas, et quel que soit le mode de pénétration du niobium dans le réseau, le renforcement du caractère n des monocristaux obtenus implique l'existence des niveaux donneurs profonds, qui sont à relier au comportement du niobium.

Or, le niobium ([Kr] 5s<sup>1</sup> 4d<sup>4</sup>) existe dans ses composés avec divers degrés d'oxydation, plus ou moins stables : Nb<sup>3+</sup> (4d<sup>2</sup>), Nb<sup>4+</sup> (4d<sup>1</sup>) et Nb<sup>5+</sup> (4d<sup>0</sup>). L'exigence de niveaux donneurs requiert alors l'entrée de cet élément dans le réseau sous forme d'ion pentavalent Nb<sup>5+</sup> et non sous forme d'ion Nb<sup>4+</sup>, le cinquième électron étant exclu du réseau pour aller peupler les niveaux donneurs.

Le caractère p de monocristaux de MoSe<sub>2</sub> dopés au Nb a cependant déjà été observé par LEVY et al. [55]. Dans ce cas, la croissance est intervenue, dans le gradient 950 °C → 930 °C, en utilisant le brome liquide comme agent de transport ; le dichalcogénure MoSe<sub>2</sub> polycristallin était placé à l'extrémité chaude du tube de transport et l'agent dopant dans un creuset localisé à proximité. Les concentrations atomiques x en Nb étaient élevées (0 ≤ x ≤ 1), tous les monocristaux obtenus ayant le type p. Un tel caractère laisse présager la fixation du niobium dans le réseau sous forme d'ions trivalents Nb<sup>3+</sup>.

Ces deux résultats à priori contradictoires, montrent la complexité du phénomène de transport basé sur l'emploi des halogènes comme agent vecteur. Il est soumis à l'influence de nombreux paramètres : les températures extrêmes, les concentrations en agents de transport et leur mode d'introduction modifient sans aucun doute la stœchiométrie des composés obtenus.

**CHAOUCH [52]**, utilisant le brome liquide (il est introduit sous forme liquide à l'aide d'une microseringue dans l'ampoule de transport et piégé durant le vide primaire et secondaire) comme agent de transport de  $WSe_2$ , a observé un caractère p (tout comme cela est apparu dans le cas du transport par l'iode), alors que l'emploi de brome gazeux lui confère un caractère n.

Comme attendu, le dopage par le Re introduit également des niveaux donneurs puisqu'il renforce aussi le caractère n des monocristaux obtenus au travers de l'accroissement du photo-courant anodique.

Le rapport de la concentration atomique en Re ayant donné le plus fort photo-courant à celle correspondante du Nb conduit à une valeur de 1/2. Ce résultat s'avère en accord parfait avec une fixation, dans le réseau de  $MoSe_2$ , du niobium sous forme d'ions pentavalents  $Nb^{5+}$  et du rhénium sous celle d'ions hexavalents  $Re^{6+}$ . Les deux métaux de transition engageraient, en effet, et de manière identique, quatre électrons par atome dans des liaisons M - X avec les atomes du chalcogène (en lieu et place du molybdène). Les électrons excédentaires (un pour le niobium, deux pour le rhénium) seraient alors disponibles pour la création des niveaux donneurs.

## **VII.2 - INFLUENCE DE LA LUMIERE**

### **VII.2.1 - LONGUEUR D'ONDE**

Cette étude est effectuée à l'aide des filtres interférentiels Balzers. L'énergie contenue dans le rayonnement solaire se répartit suivant les longueurs d'onde du spectre de la manière représentée à la **Figure VII-10 [39]**.

D'un point de vue pratique, il faut en effet pouvoir utiliser non seulement le rayonnement ultra-violet, mais aussi la lumière visible afin de pouvoir tirer parti d'une plus grande fraction du spectre solaire. Le problème principal réside en la recherche de matériaux photo-sensibles dans un large domaine du spectre visible et résistant néanmoins aux conditions réactionnelles.

La courbe  $I_{ph} = f(E)$ , à différentes longueurs d'onde, d'un échantillon de  $MoSe_2$  dopé au Nb est représentée à la **Figure VII-11-a**. Les meilleurs gains en photo-courant sont obtenus à l'aide des longueurs d'onde visibles situées dans le domaine du proche infra-rouge. Ceci ne saurait surprendre puisqu'en effet dans cette région les photons absorbés possèdent une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite (Chapitre I § 5.2.3.3). Les transitions observées concernent la bande  $z^2$  et la bande de conduction.

En revanche, les photons de plus courte longueur d'onde, donc de

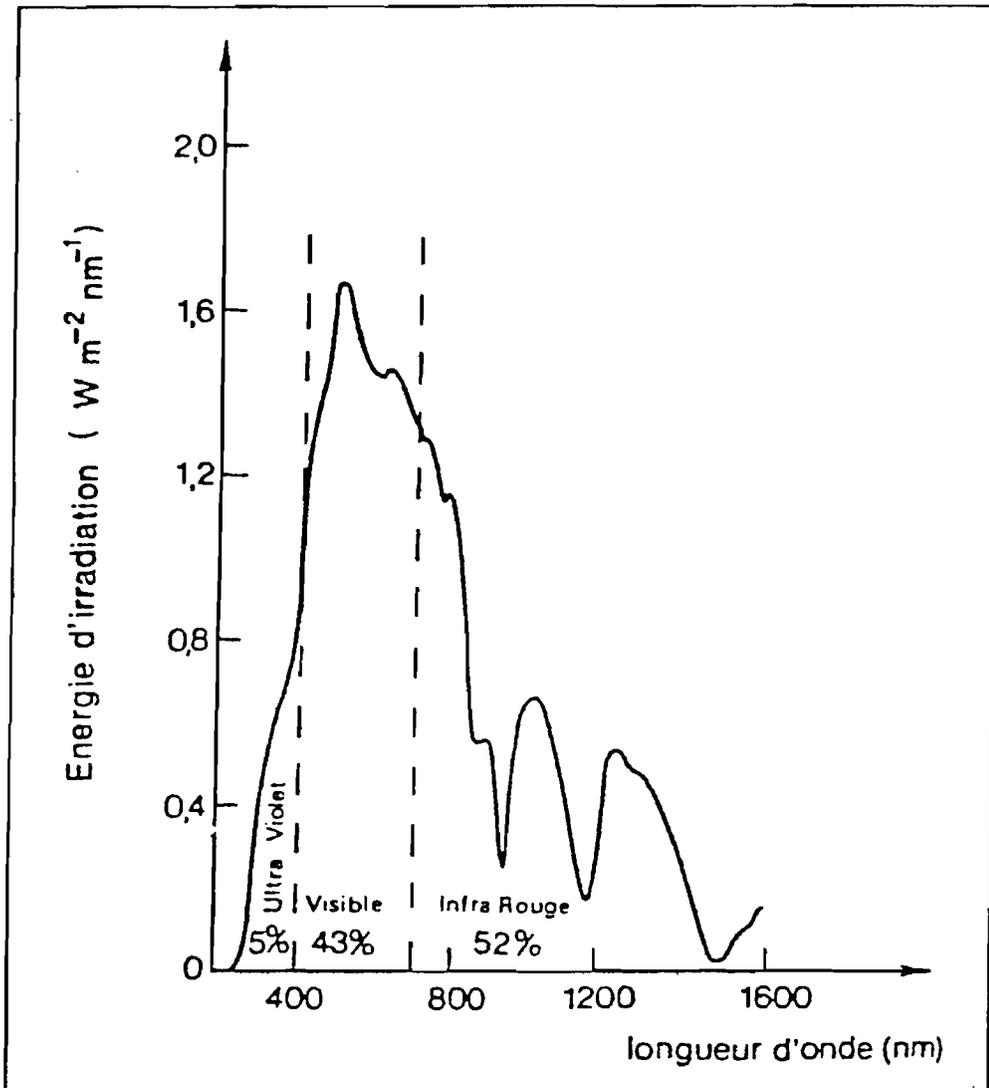


Fig. VII-10 : Répartition de l'énergie contenue dans le spectre solaire en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'après la référence (39).

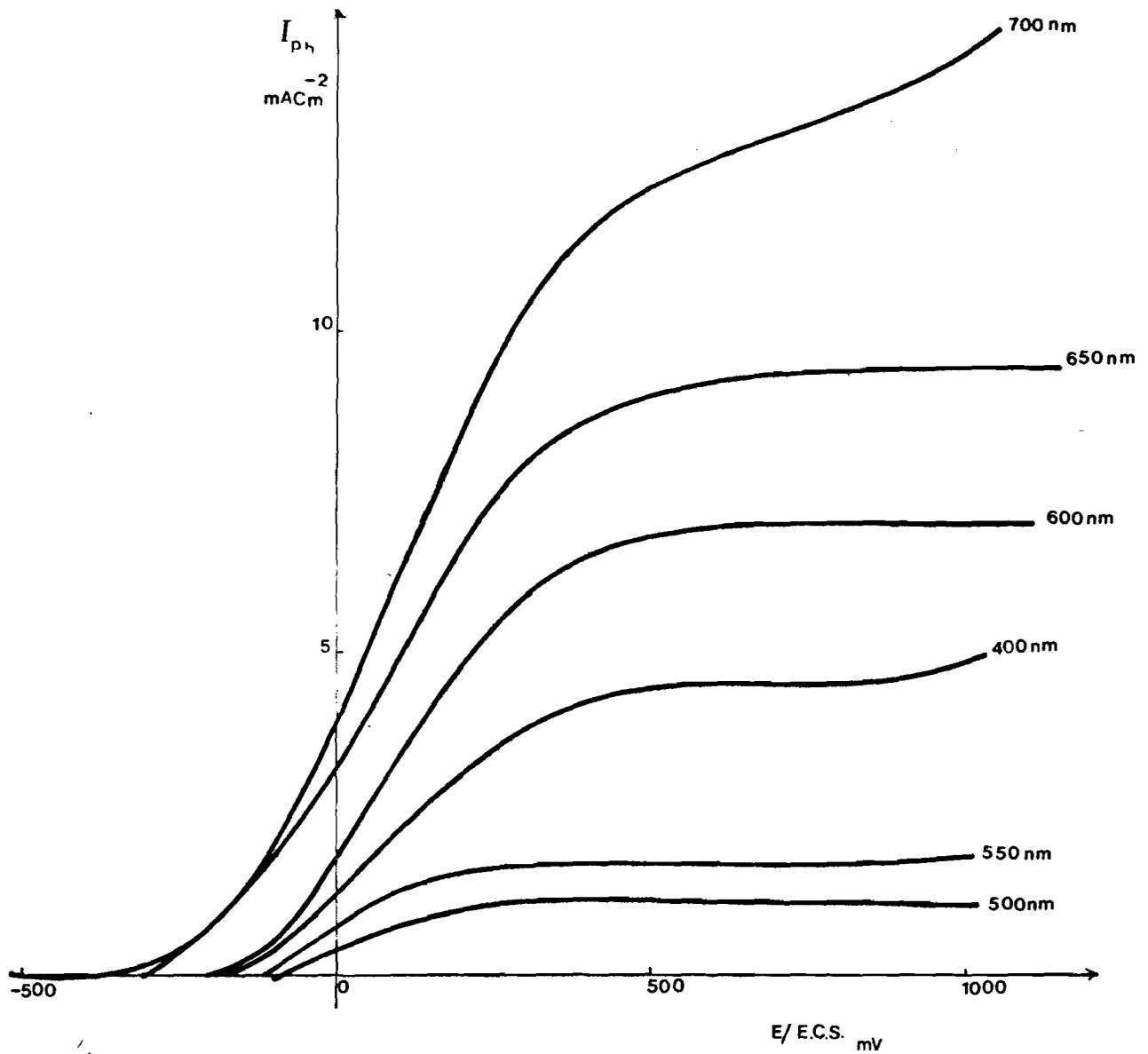


Fig. VII-11 -a : Influence de la longueur d'onde sur le gain en photocourant d'un monocristal du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  ( $x = 10^{-4}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

plus haute énergie, sont fortement absorbés et engendrent de plus faibles photo-courants. Ces photons excitent en effet les électrons de l'orbitale 4p du Se dans la B.V.

Les courbes  $I_{ph} = f(E)$  de la **Figure VII-11-b**, obtenues en lumière polychromatique et à l'aide de rayonnements monochromatiques montrent qu'en lumière blanche, le photo-courant à saturation est 5 fois plus élevé que celui obtenu à 700 nm. La courbe  $I_{ph} = f(l)$  montre enfin l'évolution du photo-courant avec les différentes longueurs d'onde (**Fig. VII-12**). Des études devraient être menées dans le domaine du proche infra-rouge afin de mieux préciser la région spectrale où le matériau est photo-sensible.

### VII.2.2 - INTENSITE LUMINEUSE

Cette étude, effectuée à l'aide de filtres atténuateurs Balzers, montre que le photo-courant varie linéairement avec l'intensité lumineuse (**Fig. VII-13**). Ce type de variation confirme le fait que l'interface S.C./électrolyte peut être correctement traitée comme une barrière de Schottky.

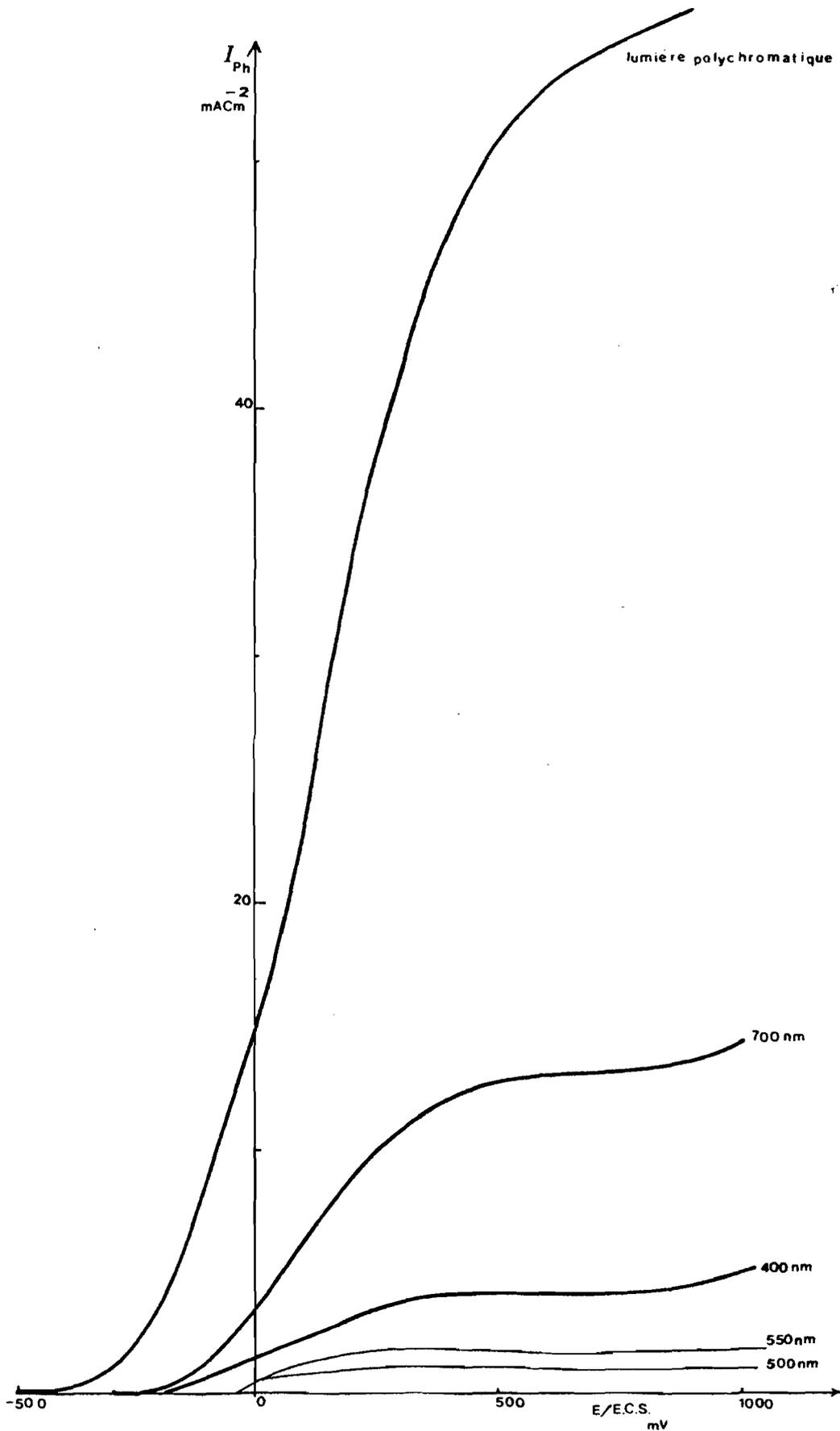


Fig. VII-11 -b : Comparaison du photocourant en lumière blanche et en lumière monochromatique du monocristal du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  ( $x = 10^{-4}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1 \text{ M}$ ).

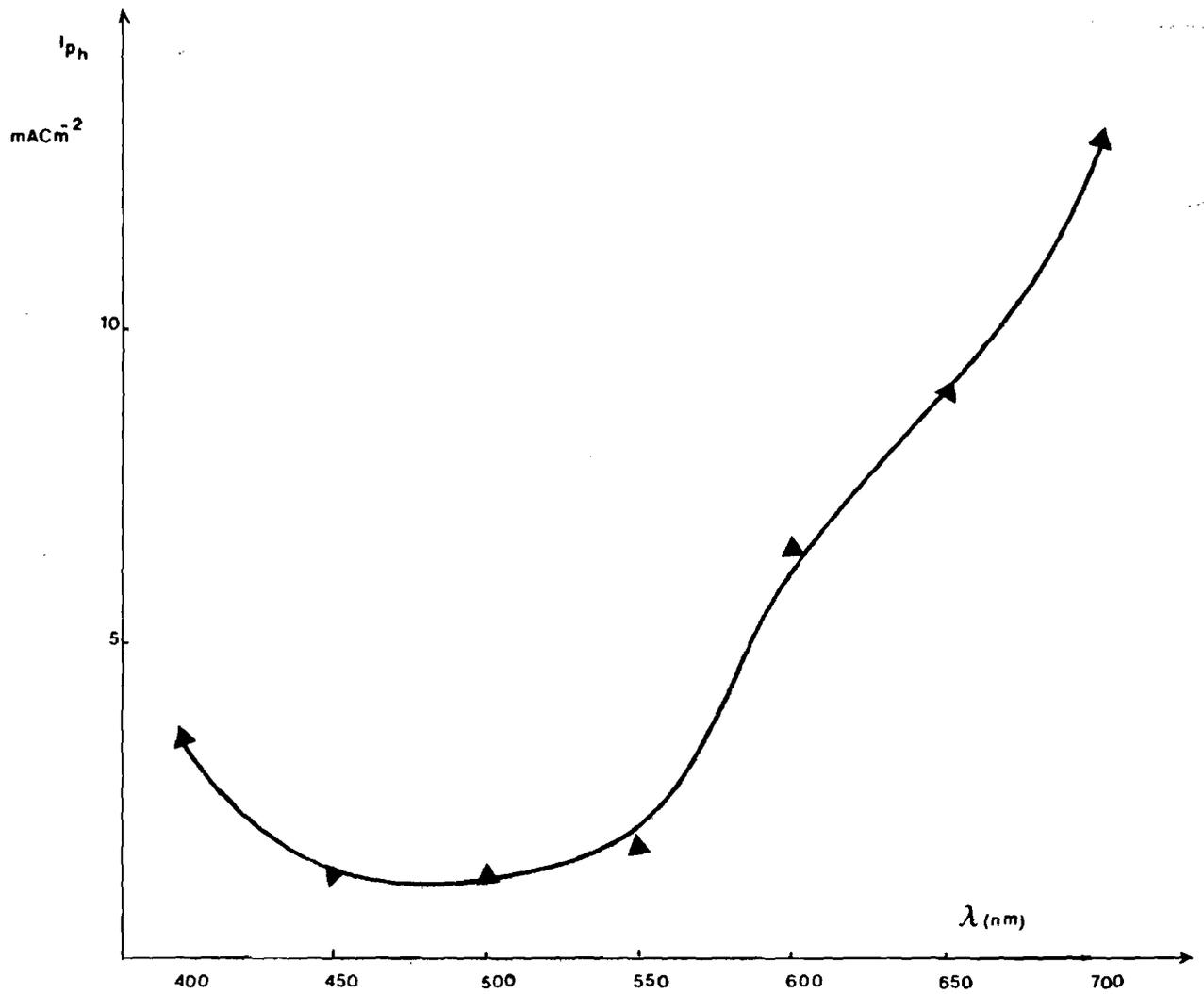


Fig. VII-12 : Variation du photocourant avec la longueur d'onde du monocristal du système  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  ( $x=10^{-4}$ ).

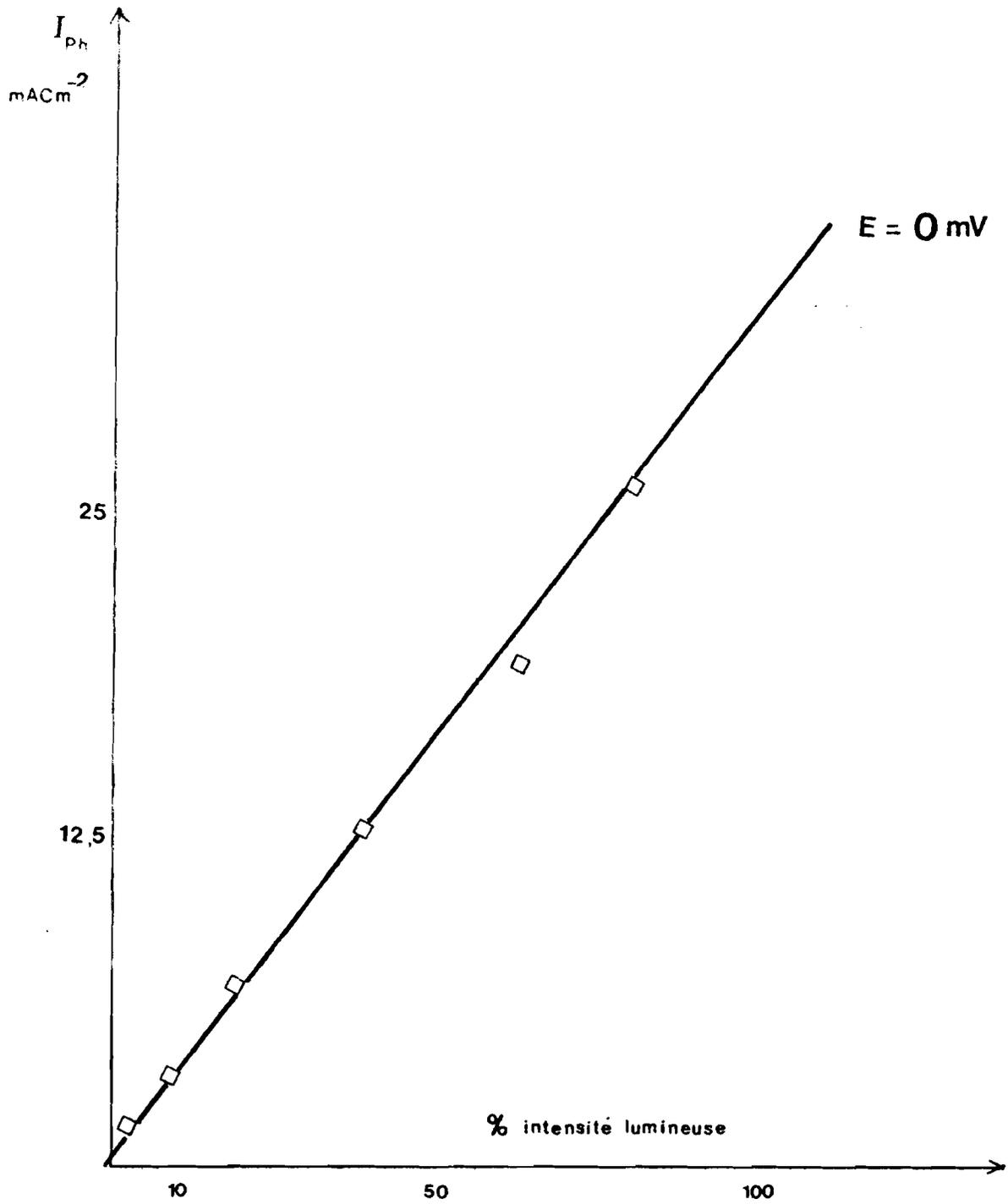


Fig. VII-13 :  $n\text{-MoSe}_2$  : Variation du photocourant avec l'intensité lumineuse en milieu ( $12 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

## CHAPITRE VIII

# SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

### **VIII.1 - INTRODUCTION**

Les mesures de spectroscopie d'impédance, décrites au Chapitre III § 2.5, ont été entreprises sur les dichalcogénures  $MSe_2$  ( $M = Mo, W$ ), dopés ou non, dans le but d'évaluer l'influence de la nature du métal  $M$ , de la concentration éventuelle en impuretés métalliques et de l'agent de transport ayant servi lors de la croissance cristalline des monocristaux.

Les mesures ont été effectuées, à haute fréquence (100 kHz) et à l'obscurité, en utilisant tantôt l'électrolyte contenant le couple  $I_3^-/I^-$  ayant déjà servi à la mesure du photo-courant, tantôt un électrolyte neutre, le sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  à la concentration de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ , à  $pH=5$ . La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique, la cellule de mesure étant incluse dans une cage de Faraday afin d'éliminer la lumière ambiante et les perturbations électriques.

Les mesures interviennent après deux à trois balayages en potentiel, ce qui permet de stabiliser l'interface du semi-conducteur vis-à-vis de certaines impuretés piégées en surface. Expérimentalement parlant, il est fréquent d'observer une dispersion assez grande des mesures effectuées lors d'un premier balayage, alors que le deuxième et troisième balayages conduisent à des mesures d'une reproductibilité satisfaisante.

### **VIII.2 - DISELENIURE DE MOLYBDENE**

#### **VIII.2.1 - T.P.V. PAR L'IODE**

Des électrodes de  $MoSe_2$ , pures ou dopées au niobium, élaborées par

T.P.V. avec l'iode, conduisent aux courbes de Mott-Schottky de la **Figure VIII-1**, lorsqu'elles sont mises en contact, à l'obscurité, avec l'électrolyte défini au Chapitre V. Le sens des courbes traduit encore une semi-conduction de type n et ce, aussi bien pour MoSe<sub>2</sub> lui-même que pour la solution solide Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>.

Pour la valeur  $x = 3,3 \cdot 10^{-5}$  de cette solution solide les courbes de Mott-Schottky révèlent la présence de deux pentes (**Fig. VIII-1-b**), ce qui implique le calcul de deux potentiels  $E_{fb}$  de bande plate, évalués respectivement à - 575 et - 230 mV/SSE.

Les courbes  $I^2 = f(E)$ , tracées pour trois longueurs d'onde différentes, se coupant pour un potentiel de bande plate de - 200 mV/SSE (**Fig. VIII-2**), il semble donc réaliste de considérer comme droites de Mott-Schottky, les courbes  $C^{-2} = f(E)$  qui convergent pour le potentiel de bande plate le plus bas (en valeur absolue).

Un tel phénomène de rupture de pente a été observé par divers auteurs [31, 56] lors d'études sur monocristaux. Ils attribuent cette perturbation soit à une légère dissolution de la surface, soit à une inversion de la couche d'espace, soit enfin à l'existence d'états de surface profonds.

Le nombre de porteurs majoritaires, estimé à partir des pentes des droites de Mott-Schottky calculées à la plus haute fréquence, varie suivant le dopage:

- $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour un échantillon non dopé (**Fig. VIII-1-a**).
- $N_D = 9,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  pour un échantillon dopé à la concentration atomique de  $x = 3 \cdot 10^{-5}$  (**Fig. VIII-1-b**).
- $N_D = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour un échantillon dopé à la concentration atomique de  $x = 10^{-4}$  (**Fig. VIII-1-c**).

Les potentiels de bande plate, calculés par extrapolation des courbes de Mott-Schottky, se situent entre - 200 et - 800 mV/SSE en milieu I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> et seulement de - 100 mV/SSE en milieu Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Cela traduit une importante modification des énergies superficielles des bandes B.C. et B.V. ou l'existence d'états de surface en milieu I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>.

En milieu I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>, à des potentiels voisins du seuil de photo-courant, la capacité mesurée demeure constante pour l'échantillon le plus dopé. La non-linéarité de l'évolution du nombre de porteurs avec le taux de dopage pourrait en fait résulter du transport assez complexe des monocristaux de MoSe<sub>2</sub> par l'iode, puisqu'il a déjà été observé au Chapitre VI § 2.1, qu'un tel transport conduisait tantôt à des monocristaux de type n pur et tantôt à des monocristaux mixtes de type n-p (avec  $n \gg p$ ).

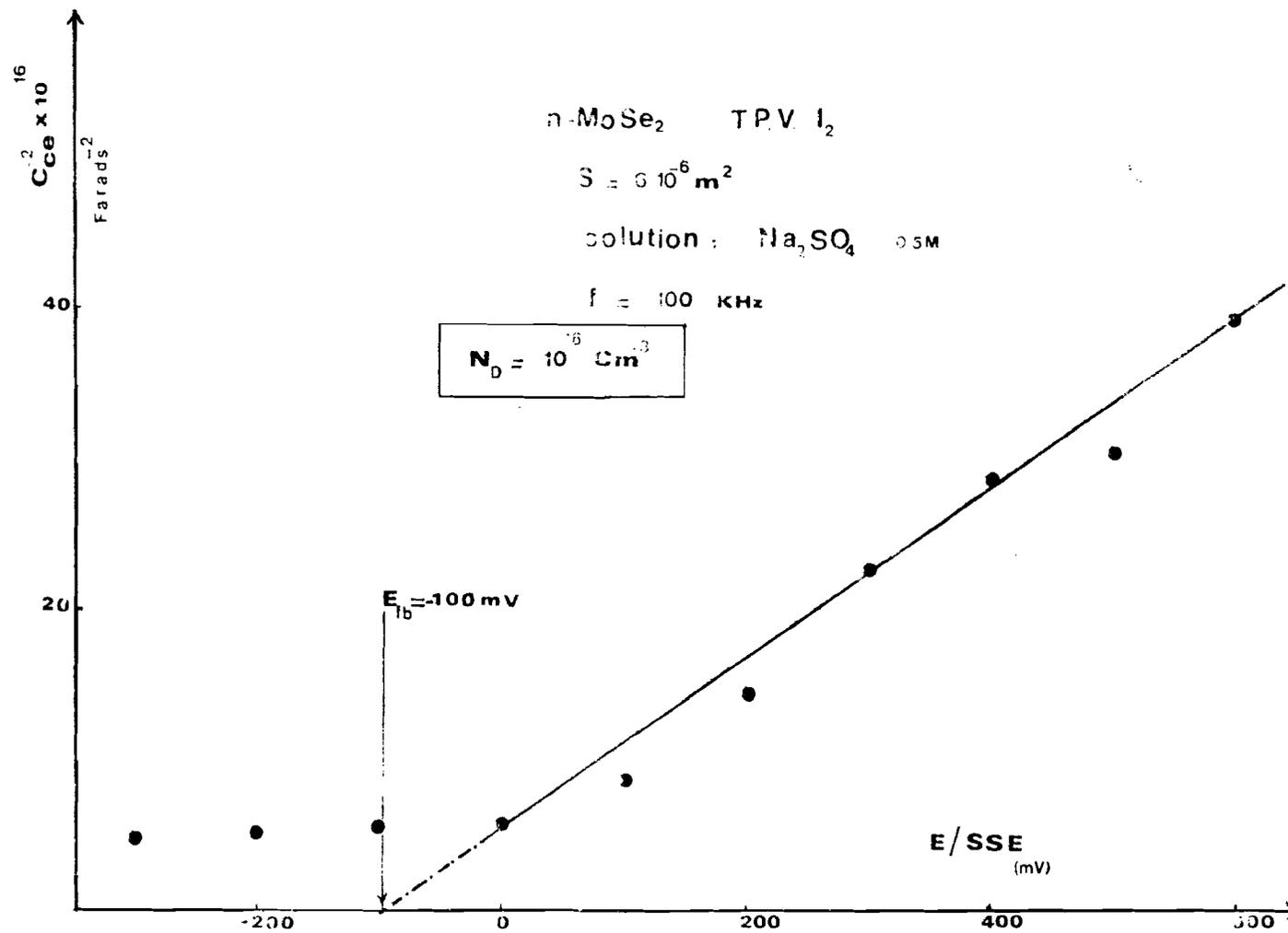


Fig. VIII-1-a : Courbe de Mott-Schottky de  $n\text{-MoSe}_2$  (T.P.V.  $I_2$ ) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5M) à  $\text{pH} = 5$ .

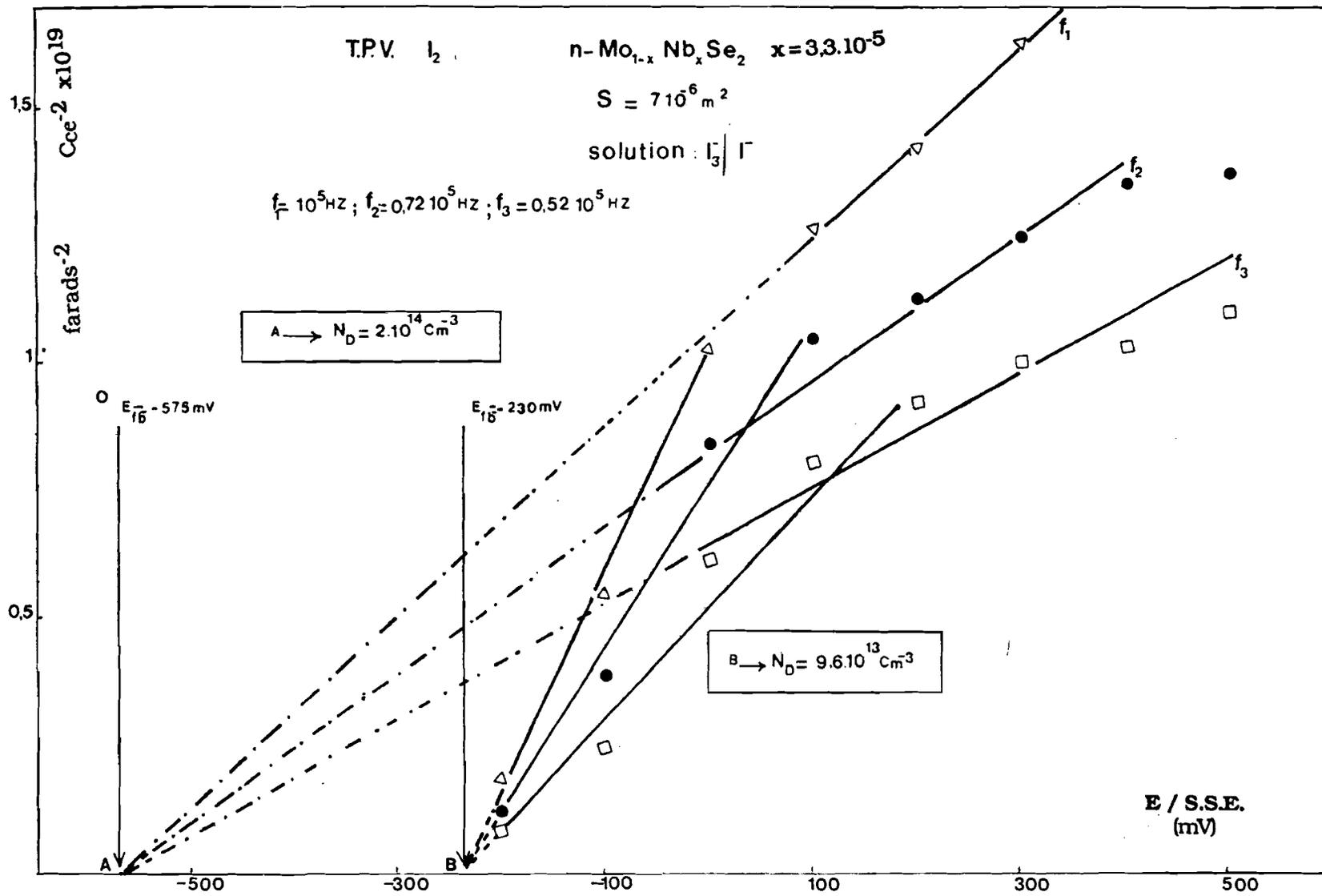


Fig. VIII-1-b : Courbes de Mott-Schottky de  $n\text{-Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  ( $x = 3 \cdot 10^{-5}$ ) en milieu ( $I_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1\text{M}$ ) .

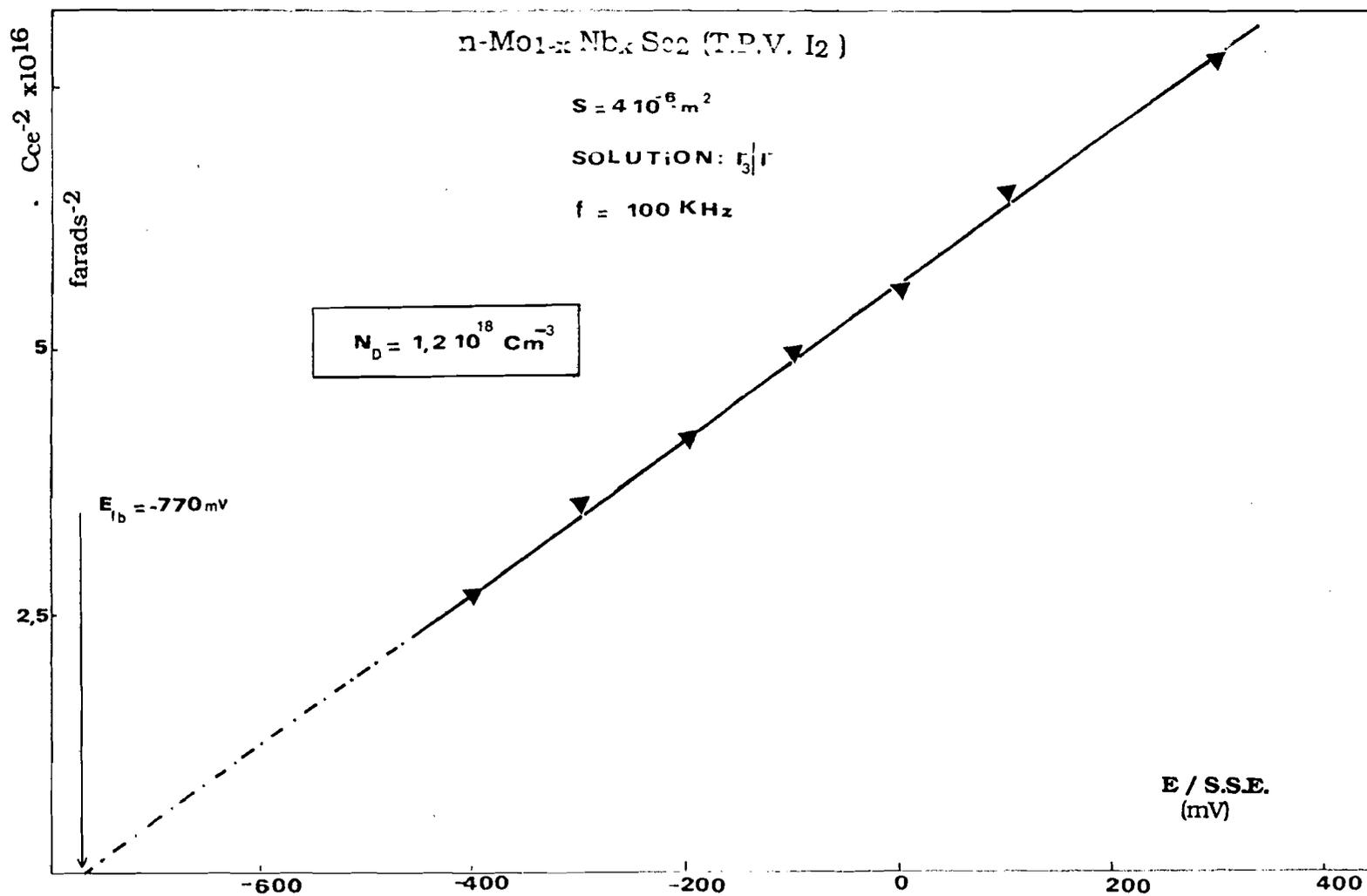


Fig. VIII-1-c : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal du système  $n\text{-Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$  ( $x = 10^{-4}$ ) en milieu ( $\text{I}_2 10^{-2} \text{ M} + \text{KI} 1 \text{ M}$ ).

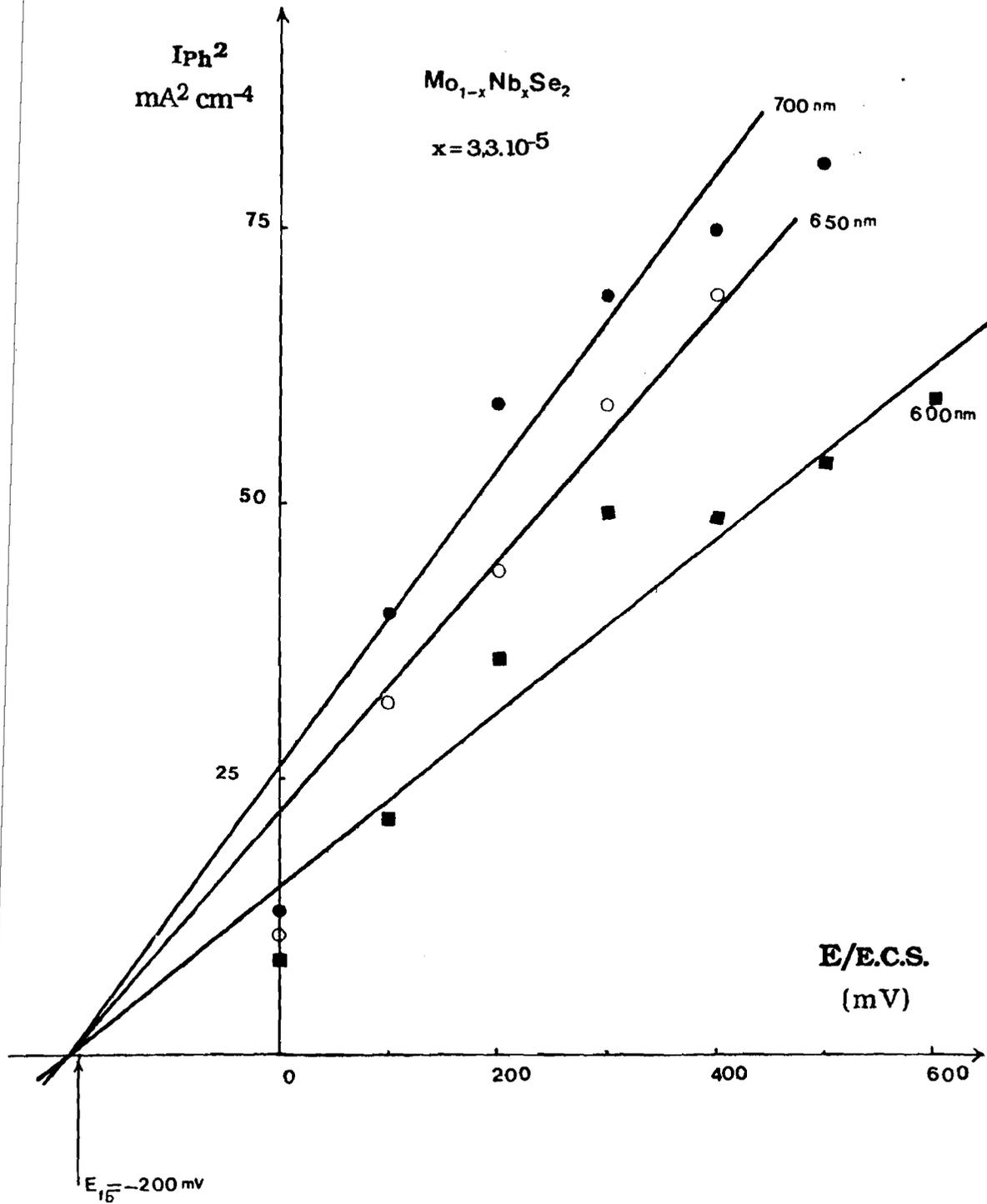


Fig. VIII-2 : La variation du carré du photocourant avec le potentiel appliqué à des longueurs différentes permet de déterminer le potentiel de bande plate : relation valable lorsque  $\alpha W_0 (V - V_0)^{1/2} \ll 1$ .

### VIII.2.2 - T.P.V. PAR LE BROME

Les surfaces étudiées ont été obtenues par clivage. Les potentiels  $E_{fb}$  de bande plate obtenus par extrapolation des courbes de Mott-Schottky se localisent à - 650 mV/SSE en milieu  $I_3^-/I^-$  et à - 350 mV/SSE en milieu  $Na_2SO_4$  (**Fig. VIII-3**).

Le potentiel d'apparition du photo-courant se situe, en milieu  $I_3^-/I^-$ , à - 400 mV/ECS, résultat qui paraît assez compatible avec la valeur de  $E_{fb}$  trouvée. Il convient cependant de constater une dérive du potentiel de bande plate en passant de l'électrolyte contenant le couple  $I_3^-/I^-$  à l'électrolyte neutre  $Na_2SO_4$ , propriété qui laisse présager la présence d'états de surface et/ou le phénomène de déplacement des bords supérieurs des bandes B.C. et B.V.

Le nombre de porteurs déduit de la pente de la courbe à 100 kHz est de l'ordre de  $9,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

### VIII.2.3 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM

La courbe de Mott-Schottky s'étend sur un domaine de potentiel bien peu étendu (**Fig. VIII-4**). Les potentiels de bande plate ont constamment été trouvés égaux à - 350 mV/ECS : ils révèlent une atténuation du photo-courant cathodique en regard de celui engendré par les cristaux transportés par l'iode.

La cause peut en être attribuée à une faible interaction des ions iodures à l'interface du cristal : il y aurait dans ce cas très peu d'états de surface, contrairement aux cristaux obtenus par T.P.V. avec du dihalogène. Le plus faible taux de porteurs majoritaires, déduit des courbes de Mott-Schottky, est de  $8,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

### VIII.2.4 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE TELLURE

La droite de Mott-Schottky donne un potentiel de bande plate de l'ordre de - 400 mV/ECS et un taux de porteurs de  $2,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (**Fig. VIII-5**). Les mesures de capacités, effectuées sur la plupart des échantillons de cette préparation, ont conduit souvent à des points assez dispersés qui ne permettaient pas de tracer la droite de Mott-Schottky. Cette inefficience peut être due à l'absorption des molécules de chlore en surface, comme cela a été observé au MEB dans le cas de certains échantillons.

D'une manière générale, il est assez curieux de constater que la densité des porteurs majoritaires de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , mesurée pour les cristaux de  $MoSe_2$  obtenus par T.P.V. avec le brome et le tétrachlorure de sélénium, soit la même que celle des monocristaux les plus riches en niobium préparés par T.P.V. avec l'iode pour le système  $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$ .

Cette valeur est un peu supérieure à celles de la littérature, de l'ordre

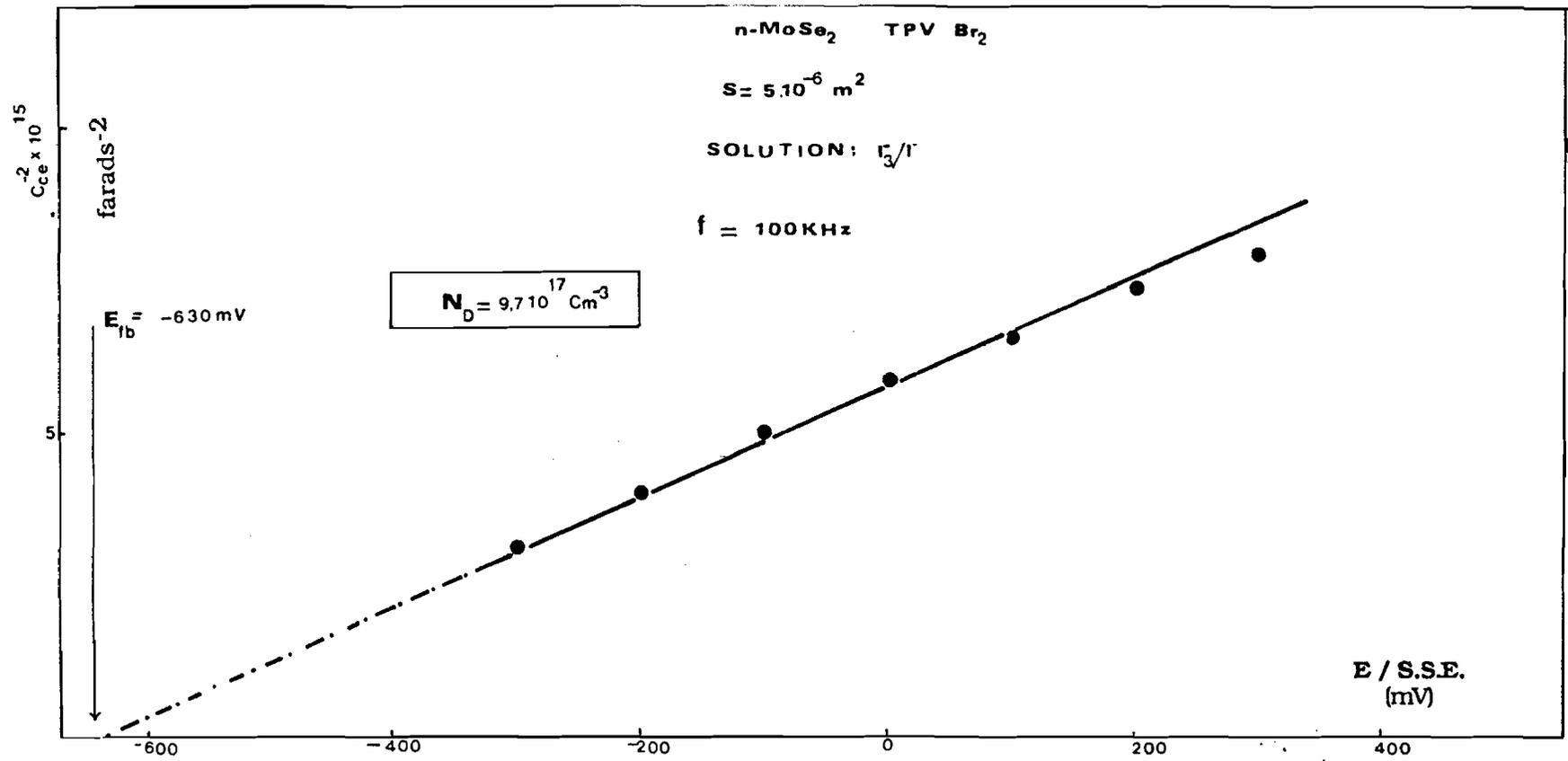


Fig. VIII-3- a : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n- MoSe2 (T.P.V. Br2 ) en milieu (I2 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .

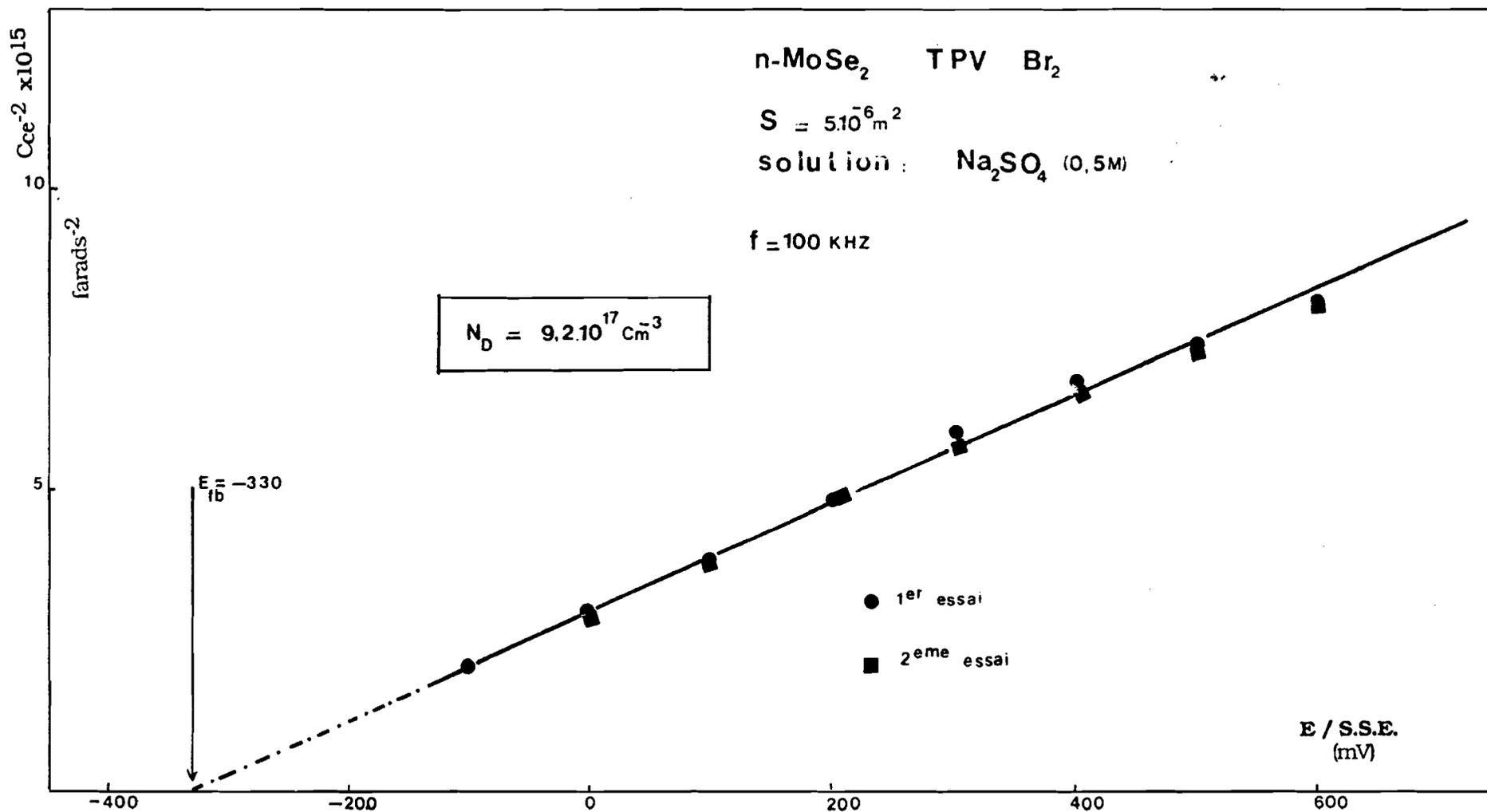


Fig. VIII-3- b : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n- MoSe<sub>2</sub> (T.P.V. Br<sub>2</sub>) en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5M) à ph =5 .

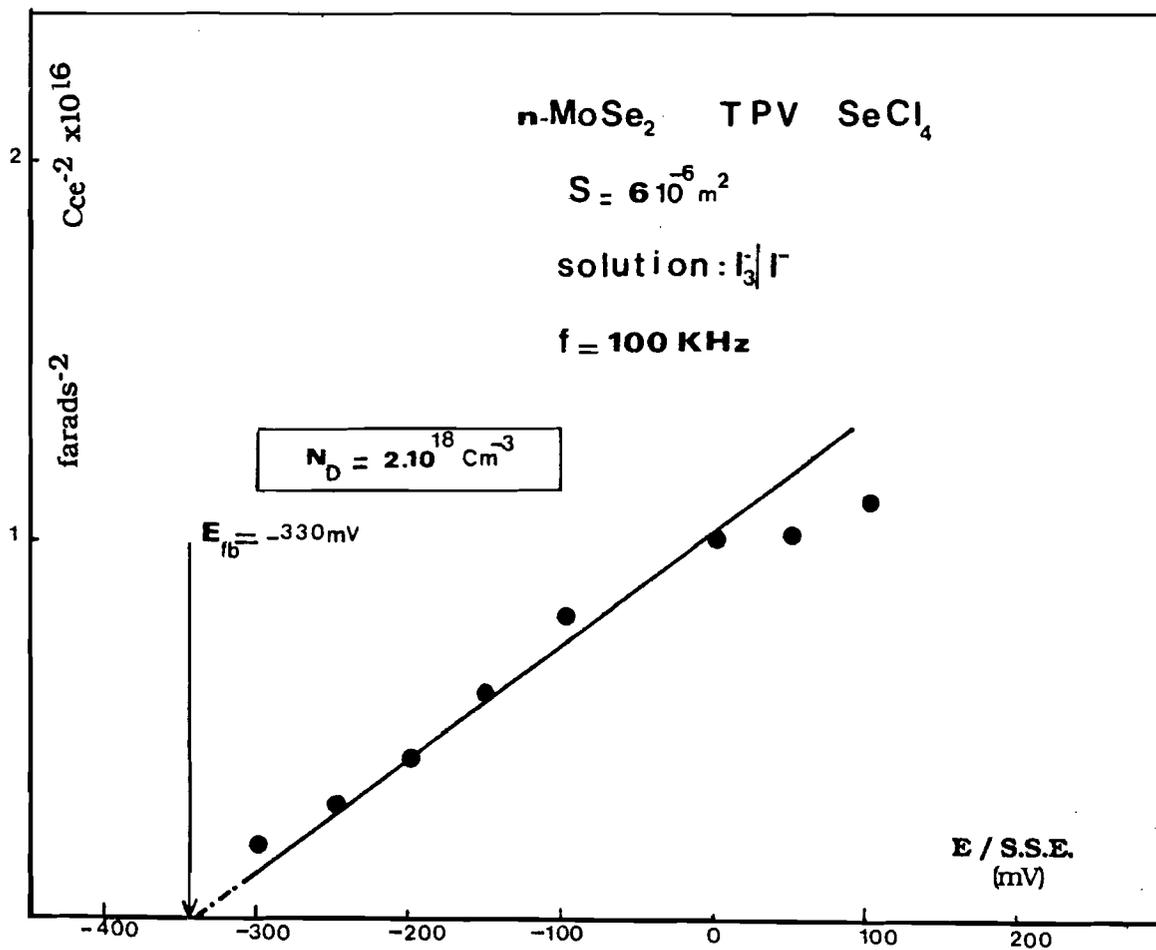


Fig. VIII-4 : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n- MoSe<sub>2</sub> (T.P.V. SeCl<sub>4</sub>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .

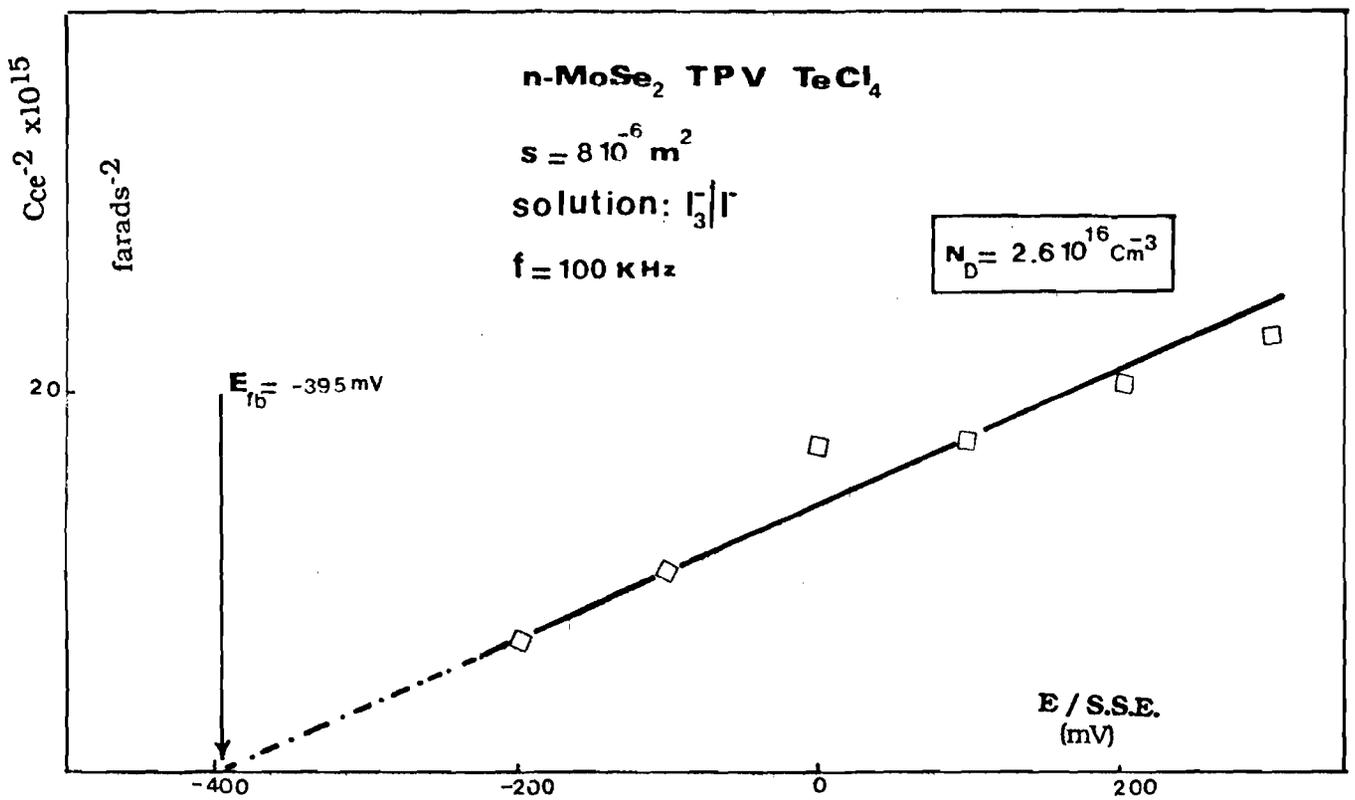


Fig. VIII-5 : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n-  $\text{MoSe}_2$  (T.P.V.  $\text{TeCl}_4$ ) en milieu  $(\text{I}_2 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KI } 1 \text{ M})$ .

de  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [49, 57], dont il est regrettable qu'elles ne précisent jamais la nature de l'agent de transport. Il convient toutefois de signaler que le taux de porteurs d'un S.C. n'est pas une grandeur intrinsèque et que sa valeur dépend beaucoup du mode de préparation envisagé.

Les potentiels de bande plate observés sont encore compatibles avec les potentiels d'apparition de photo-courant. Dans la pratique, ils présentent d'importantes différences selon la nature de l'agent responsable de l'obtention des monocristaux de  $\text{MoSe}_2$  : ils sont compris entre - 200 et - 800 mV/SSE pour ceux transportés par  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  et entre - 300 et - 400 mV/SSE pour ceux obtenus avec  $\text{SeCl}_4$  et  $\text{TeCl}_4$ . Ces écarts sont sans doute à relier à la qualité du cristal, mais surtout à la présence d'états de surface qui existeraient lors de l'utilisation des halogènes comme agents transporteurs.

En revanche, dans les cas du transport de  $\text{MoSe}_2$  par  $\text{I}_2$  et par  $\text{TeCl}_4$  le taux de porteurs est plus faible, puisque de l'ordre de  $4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans le premier cas et de  $2,6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  dans le second. La similitude des valeurs n'est en fait qu'une pure coïncidence car elles proviennent manifestement d'une compensation entre deux (ou plusieurs) phénomènes différents, les mesures de photo-courant relatives à ces deux préparations étant très différentes (44  $\text{mA.cm}^{-2}$  pour le cristal obtenu par T.P.V. avec  $\text{TeCl}_4$  et 22  $\text{mA.cm}^{-2}$  pour celui obtenu par T.P.V. avec  $\text{I}_2$ ).

Comme déjà signalé, un photo-courant élevé est compatible avec un faible taux de porteurs, car ce dernier phénomène entraîne une diminution des pertes par recombinaisons des paires électrons-trous qui sont créées dans la bande de valence; les trous ainsi initiés sont drainés à l'interface et contribuent grandement à la conduction.

Dans le cas du transport de  $\text{MoSe}_2$  par  $\text{I}_2$ , une cinétique de transport trop rapide, limite bien évidemment la qualité de la surface qui doit être à l'origine du faible photo-courant : les pertes par recombinaisons seraient importantes aussi bien dans la bande interdite du cristal qu'à l'interface.

Au regard de ces résultats, il appert que des taux de porteurs de  $10^{14}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  s'avèrent susceptibles de donner des gains élevés en photo-courant et que tout dépend, en réalité, de la qualité du cristal et de son épaisseur.

Les clivages successifs, conduisant à un amincissement des cristaux, permettent d'accroître la conductivité perpendiculaire et ainsi de diminuer les pertes par recombinaison. Cette étude sera entreprise ultérieurement pour mieux comprendre la corrélation entre le taux de porteurs et le gain en photo-courant.

### VIII.2.5 - ETUDE DE L'EFFET HALL

L'étude de l'effet Hall, entreprise à l'aide de la méthode de VAN DER PAUW [58] a également permis de déterminer le nombre de porteurs. Cette technique s'avère valable si l'épaisseur de l'échantillon peut être considérée

comme constante, s'il existe une isotropie des propriétés dans le plan, et si les contacts électriques latéraux sont suffisamment ponctuels pour être ohmiques.

La détermination de la résistivité de l'échantillon permet d'accéder au nombre de porteurs  $N$  ( $N_D$  des donneurs et  $N_A$  des accepteurs) et la mobilité  $\mu$  (Chapitre I § 3.3). Quelques uns des échantillons préparés ont pu être analysés, leurs caractéristiques étant rassemblées au **Tableau VIII-1**.

**TABLEAU VIII-1**

**Nombre de porteurs et mobilités de quelques dichalcogénures  $MSe_2$**

Matériau	Agent transport	Nb. porteurs ( $cm^{-3}$ )	Mobilité ( $cm.V.sec^{-1}$ )
n-MoSe <sub>2</sub>	SeCl <sub>4</sub>	$1,2.10^{17}$	76
p-WSe <sub>2</sub>	Se	$1,4.10^{17}$	193
p-WSe <sub>2</sub>	Se	$1,9.10^{17}$	102
n-WSe <sub>2</sub>	SeCl <sub>4</sub>	$1,7.10^{16}$	136

Dans le cas de MoSe<sub>2</sub> (T.P.V. par SeCl<sub>4</sub>) il y a un écart d'un facteur de 5 entre le nombre de porteurs obtenu par effet Hall et celui calculé par spectroscopie d'impédance. En revanche, dans celui de WSe<sub>2</sub> (T.P.V. avec Se ou SeCl<sub>4</sub>) les résultats sont en parfaits accord comme cela apparaîtra au § 3.

### VIII.2.6 - CONCLUSION

Le **Tableau VIII-2** récapitule pour MoSe<sub>2</sub>, les résultats obtenus à l'aide de divers agents de transport :

- potentiel  $E_{fb}$  de bande plate,
- potentiel  $E_{ph}$  d'apparition du photo-courant,
- photo-courant  $I_{ph}$  à saturation,
- nombre  $N_D$  de porteurs majoritaires.

TABLEAU VIII-2

Propriétés photo-conductrices de quelques dichalcogénures MoX<sub>2</sub>

Matériau	MoSe <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub> :Nb (x=3.10 <sup>-5</sup> )	MoSe <sub>2</sub> :Nb (x=10 <sup>-4</sup> )	MoSe <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>
Electrolyte	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>
Agent	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	SeCl <sub>4</sub>	TeCl <sub>4</sub>
E <sub>fb</sub> /SSE (mV)	- 75	- 230	- 800	- 600	- 350	- 400
E <sub>ph</sub> /ECS (mV)	-	- 200	- 300	- 400	- 200	- 300
N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>16</sup>	3.10 <sup>14</sup>	1,2.10 <sup>18</sup>	9,2.10 <sup>17</sup>	8,6.10 <sup>17</sup>	2,6.10 <sup>16</sup>
I <sub>ph</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	22	30	55	30	37	44

### VIII.3 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

#### VIII.3.1 - T.P.V. PAR LE SELENIUM

Le sens des droites de Mott-Schottky de la **Fig. VIII-6-a**, obtenues en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol.l<sup>-1</sup>), confirme le caractère p de ces monocristaux déjà mis en évidence par mesure de photo-courant. Ces courbes comportent deux parties :

1 - la partie (1) qui s'étend dans le domaine de potentiels positifs est retenue par divers auteurs [49, 59], comme étant celle qui obéit à la loi de Mott-Schottky. Elle correspond à un potentiel de bande plate de 800 mV/SSE, valeur parfaitement en accord avec celle des auteurs antérieurs qui annonçaient respectivement 720 et 825 mV/ECS.

Les diagrammes de Nyquist, tracés en se fixant sur un potentiel de la portion (1), sont quasiment des demi-cercles parfaits. Une telle propriété signifie que l'interface S.C./électrolyte est décrite par le modèle simple du circuit équivalent. Le taux de porteurs estimé à partir de cette portion (1) est de 5,5.10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>.

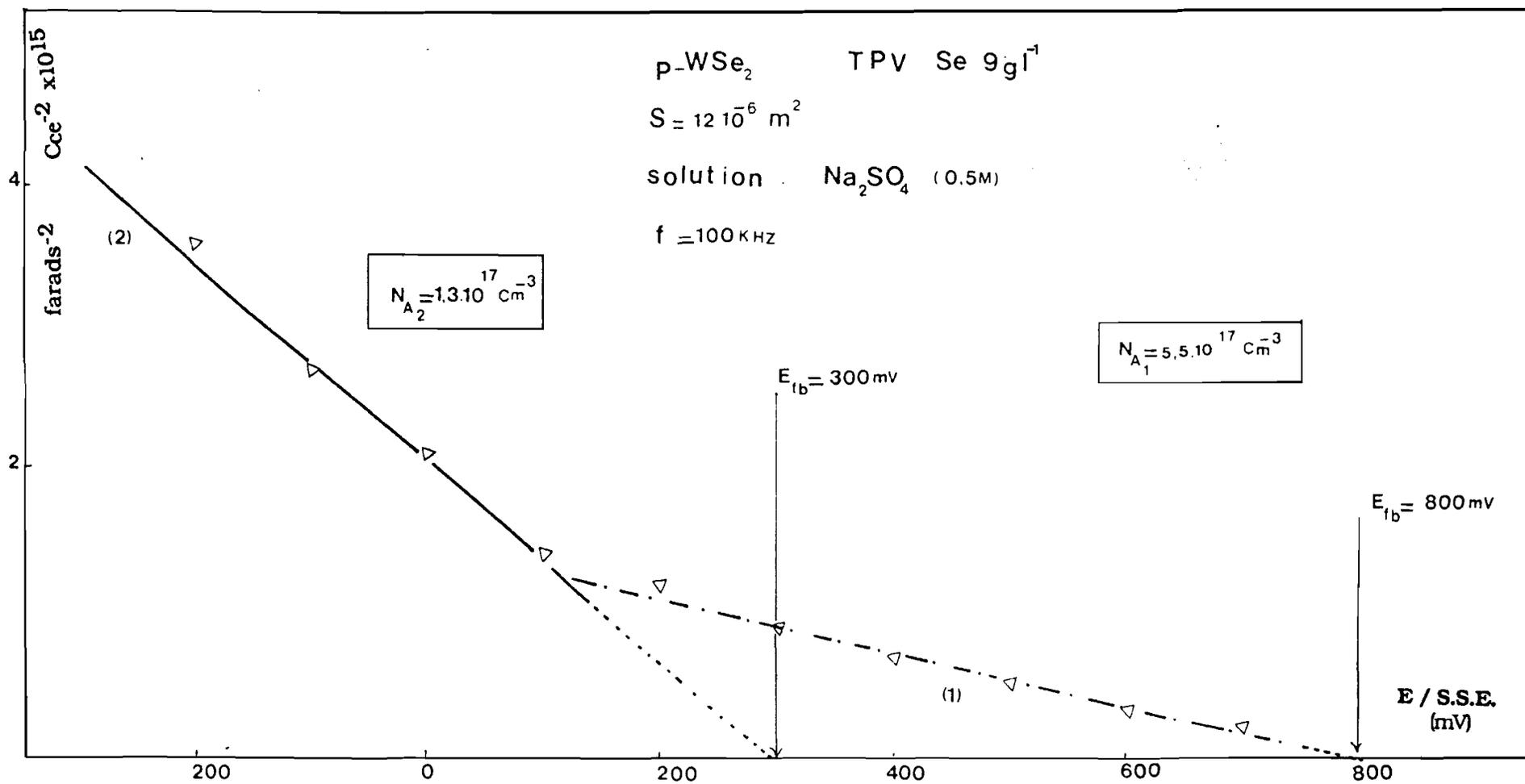


Fig. VIII-6-a : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de p- WSe2 en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5M) à  $\text{pH} = 5$ .

2 - La partie (2), qui correspond à un potentiel de bande plate de 300 mV/SSE, est totalement ignorée dans la littérature. Le taux de porteurs, évalué à partir de sa pente, est  $N_A = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est parfaitement en accord avec la première des deux mesures effectuées par effet Hall qui conduit à  $N_A = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Un deuxième échantillon a été étudié en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . La courbe de Mott-Schottky comporte encore deux pentes (**Fig. VIII-6-b**) :

1 - La portion (1), qui s'étend dans le domaine de potentiels positifs est ici écrasée; elle correspond à un potentiel de bande plate de 400 mV. La capacité mesurée ne varie plus de manière significative avec le potentiel appliqué. Le taux de porteurs évalué est de  $5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , résultat assez éloigné de celui trouvé pour l'échantillon précédent en utilisant la même portion de droite.

2 - En revanche la portion (2), qui correspond à un potentiel de bande plate de 175 mV (valeur assez compatible avec le potentiel d'apparition du photo-courant, 100 mV), donne un taux de porteurs majoritaires de  $2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur s'accorde avec celle trouvée avec la même portion de la courbe de Mott-Schottky en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans le cas du premier échantillon analysé. Elle l'est aussi avec le second résultat d'effet Hall ( $N_A = 1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )

Ainsi, les résultats de l'effet Hall ne sont compatibles avec ceux de la spectroscopie d'impédance qu'en admettant que la portion (2) soit celle qui obéit à la loi de Mott-Schottky.

Il arrive parfois que, pour un semi-conducteur A, l'écart entre le potentiel de bande plate d'un échantillon de type n et celui d'un échantillon de type p de même composition nominale, calculé en présence d'un même électrolyte, soit de l'ordre de grandeur du gap. La théorie prévoit alors que le bord supérieur des B.C. et des B.V. des deux types ne subit aucun déplacement dans l'électrolyte considéré.

L'écart observé ici entre les potentiels de bande plate de n-WSe<sub>2</sub> et de p-WSe ( $\Delta E_{fb} = 0,62 \text{ V}$  en présence d'iode), très éloigné de largeur de bande interdite (1,57 eV), montre que ce phénomène n'a pas cours pour ce dichalcogénure.

### VIII.3.2 - T.P.V. PAR LE BROME

La droite de Mott-Schottky, tracée en milieu  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , donne un potentiel de bande plate qui se situe entre - 400 et - 500 mV/SSE (**Fig. VIII-7-a**). Le nombre de porteurs, estimé à partir de la droite à la plus haute fréquence, varie entre  $7,9 \cdot 10^{16}$  et  $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

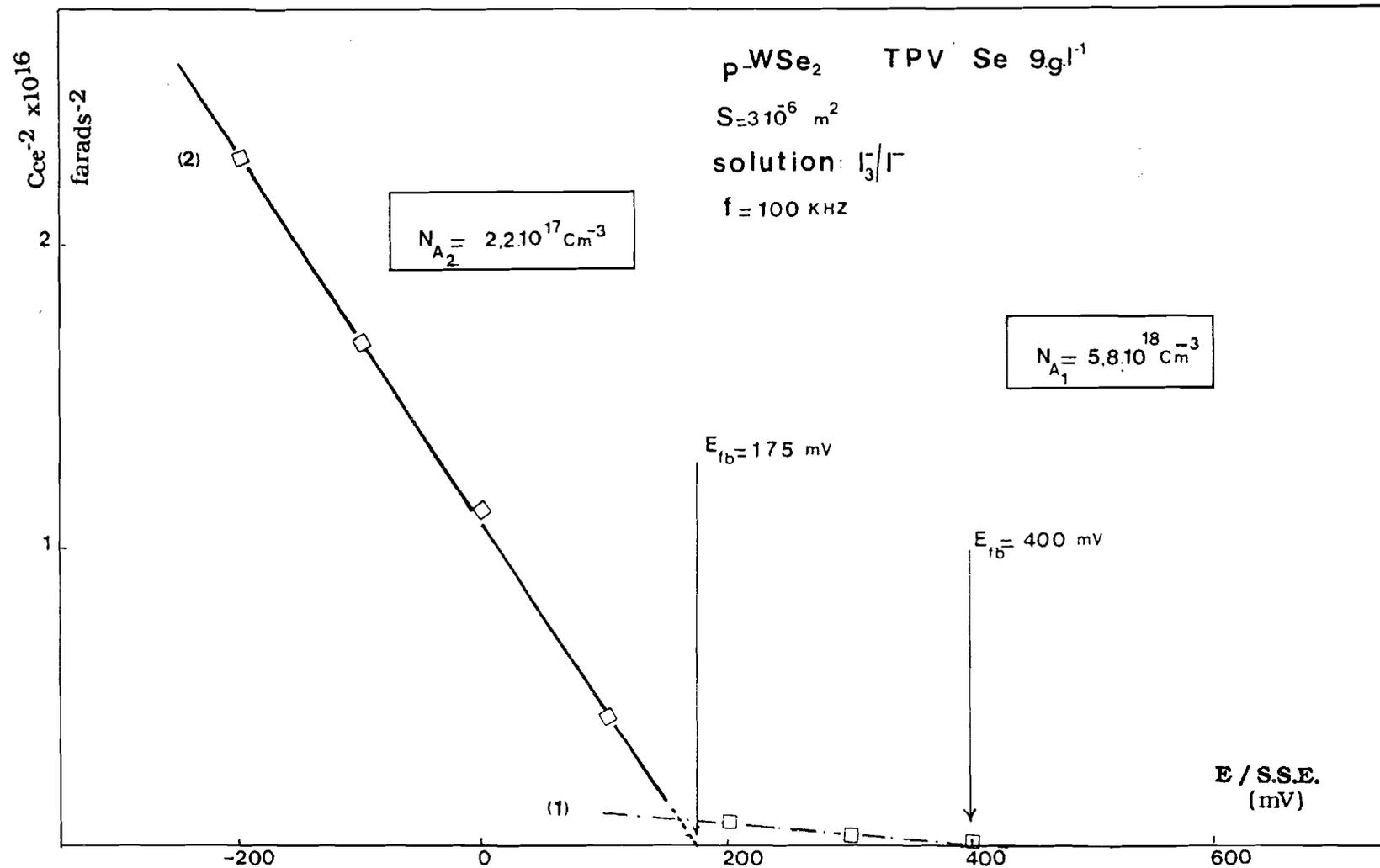


Fig. VIII-6-b : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de p- WSe<sub>2</sub> en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .

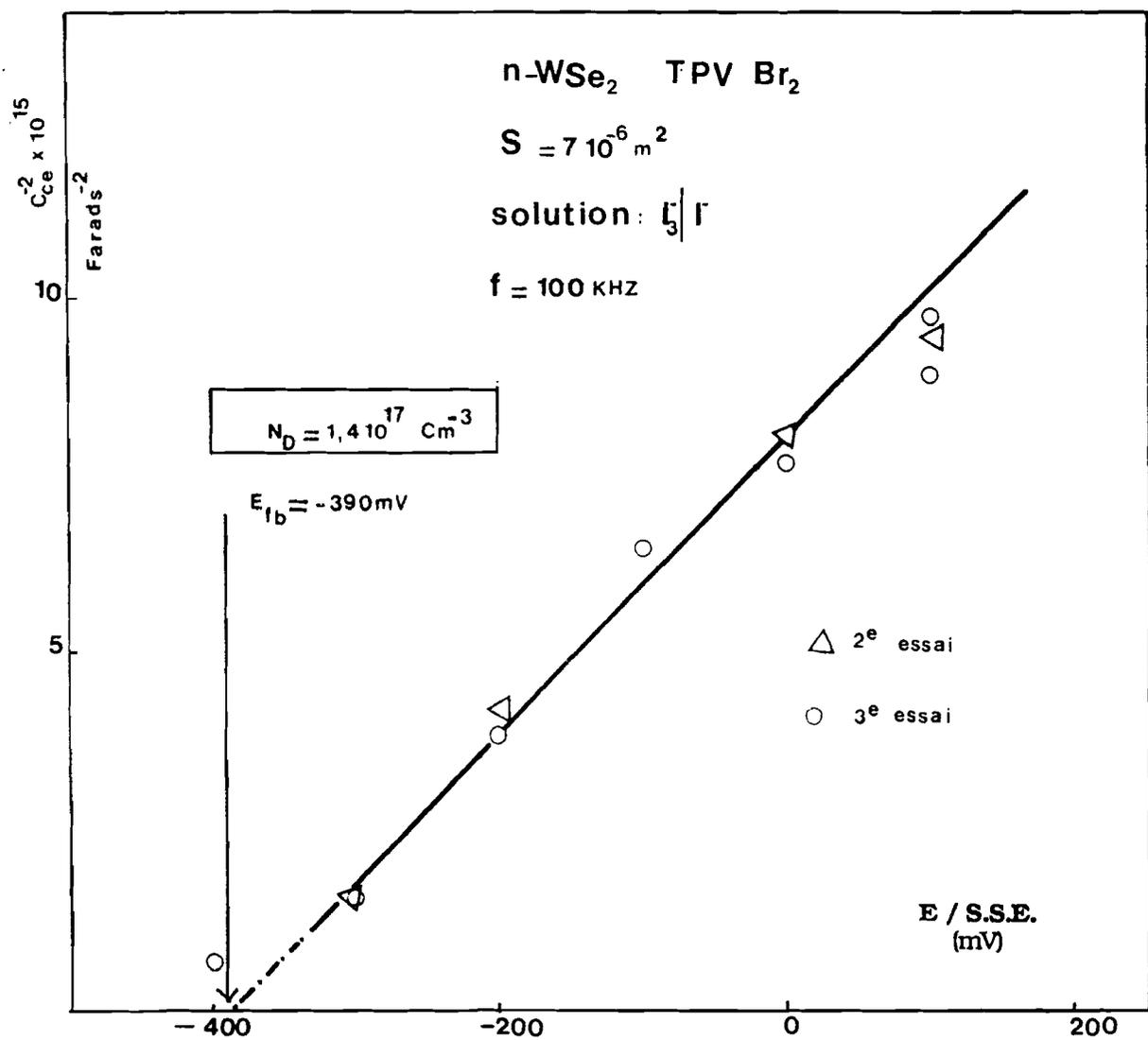


Fig. VIII-7-a : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n- WSe<sub>2</sub> (T.P.V. Br<sub>2</sub>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .

Il est à noter que certaines expériences se traduisent parfois par une translation des courbes de Mott-Schottky après le premier balayage en potentiels (**Fig. VIII-7-b**). Ce phénomène peut-être lié à un piégeage des charges en surface qui conditionne la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz, et donc la position du potentiel de bande plate [60-62].

### VIII.3.3 - T.P.V. PAR LE TETRACHLORURE DE SELENIUM

Les courbes de Mott-Schottky, obtenues à l'aide des cristaux de WSe<sub>2</sub> préparés par T.P.V. avec le tétrachlorure de sélénium, en milieu Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> et en présence du couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>, s'étendent sur un large domaine de potentiels (**Fig. VIII-8**).

Le potentiel de bande plate, obtenu par extrapolation de la courbe de Mott-Schottky, varie entre 0 et - 400 mV/SSE ; la densité estimée des porteurs est peu élevée,  $N_D = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , mais en parfait accord avec celle trouvée par effet Hall ( $N_D = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Ce faible taux de porteurs explique sans doute le gain en photo-courant très élevé (50 mA.cm<sup>-3</sup>), obtenu à l'aide de ce cristal, puisque les pertes par recombinaisons des paires électrons-trous créées dans la B.V. s'avèrent relativement faibles lorsque le cristal comporte peu de porteurs majoritaires.

Par ailleurs, SeCl<sub>4</sub> est reconnu comme le meilleur agent de transport chimique pour WSe<sub>2</sub> car donnant une composition proche de la stoechiométrie; cette dernière induit à son tour une faible densité de donneurs et donc, une large zone de charge d'espace.

### VIII.4 - DISELENIURE DOUBLE DE MOLYBDENE ET TUNGSTENE

Les courbes de Mott-Schottky relatives au diséléniure double de formule Mo<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>Se<sub>2</sub>, obtenues en présence du couple I<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sup>-</sup> ou dans un électrolyte neutre, donnent un potentiel de bande plate compris entre - 300 et - 400 mV/SSE (**Fig. VIII-9**).

Tout comme dans le cas de WSe<sub>2</sub>, la position de E<sub>fb</sub> ne subit pas de dérive en présence du couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> : les états de surface doivent être peu importants. Le taux de porteurs est peu élevé et voisin de celui de WSe<sub>2</sub> pur :  $2,3 \cdot 10^{16} \leq N_D \leq 5,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ce taux, variable d'un échantillon à l'autre, peut être lié à la composition du cristal en ces différents éléments de transition.

D'autres compositions du cristal seront étudiées en vue de suivre l'évolution du nombre de porteurs, car ces cristaux mixtes s'avèrent être des semi-conducteurs appréciables industriellement avec, en particulier, un très faible I<sub>obs</sub>, sur un large domaine de potentiels comparativement à MoSe<sub>2</sub> ou à WSe<sub>2</sub>.

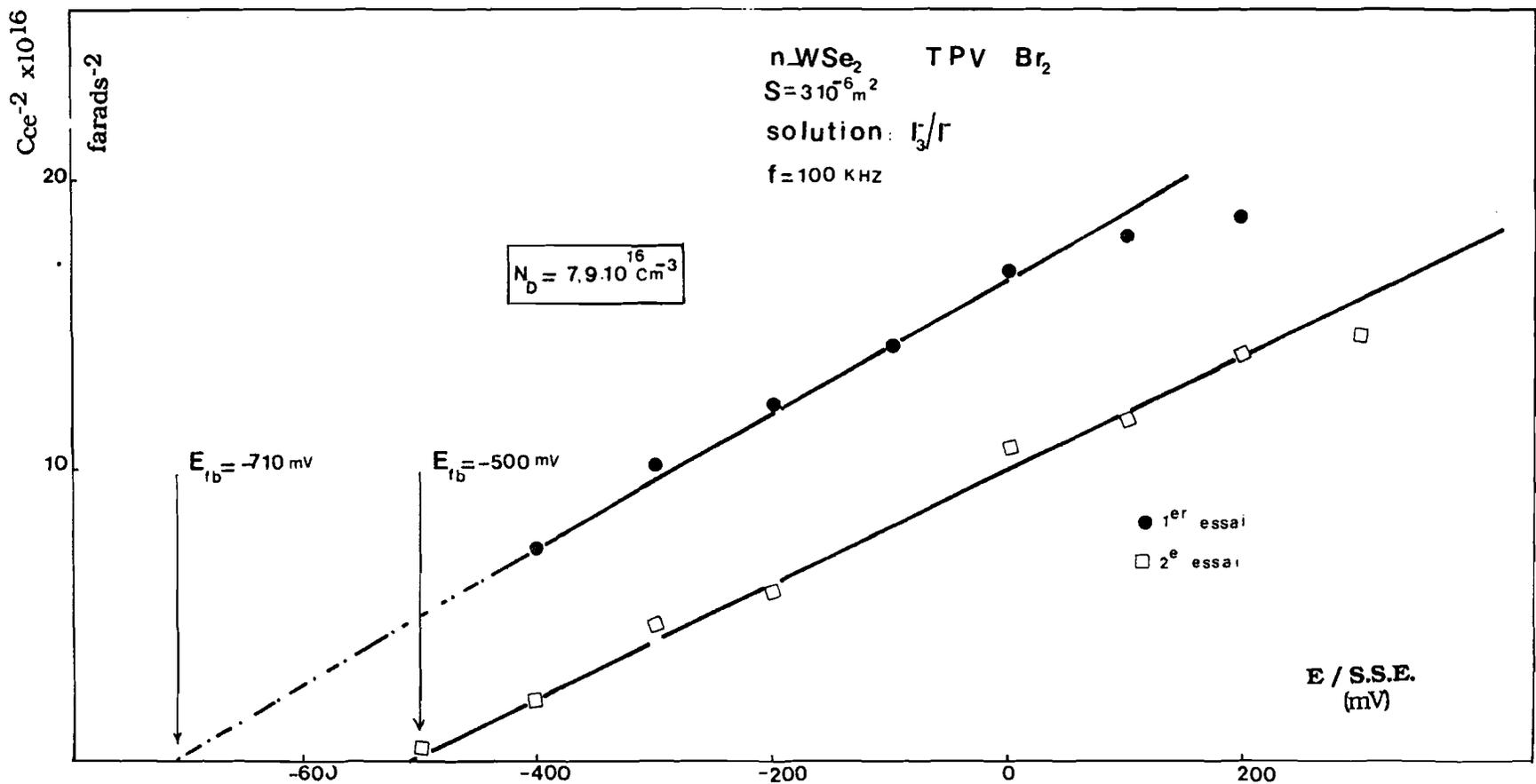


Fig. VIII-7-b : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n- WSe<sub>2</sub> (T.P.V. Br<sub>2</sub>) en milieu (I<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> M + KI 1M) .

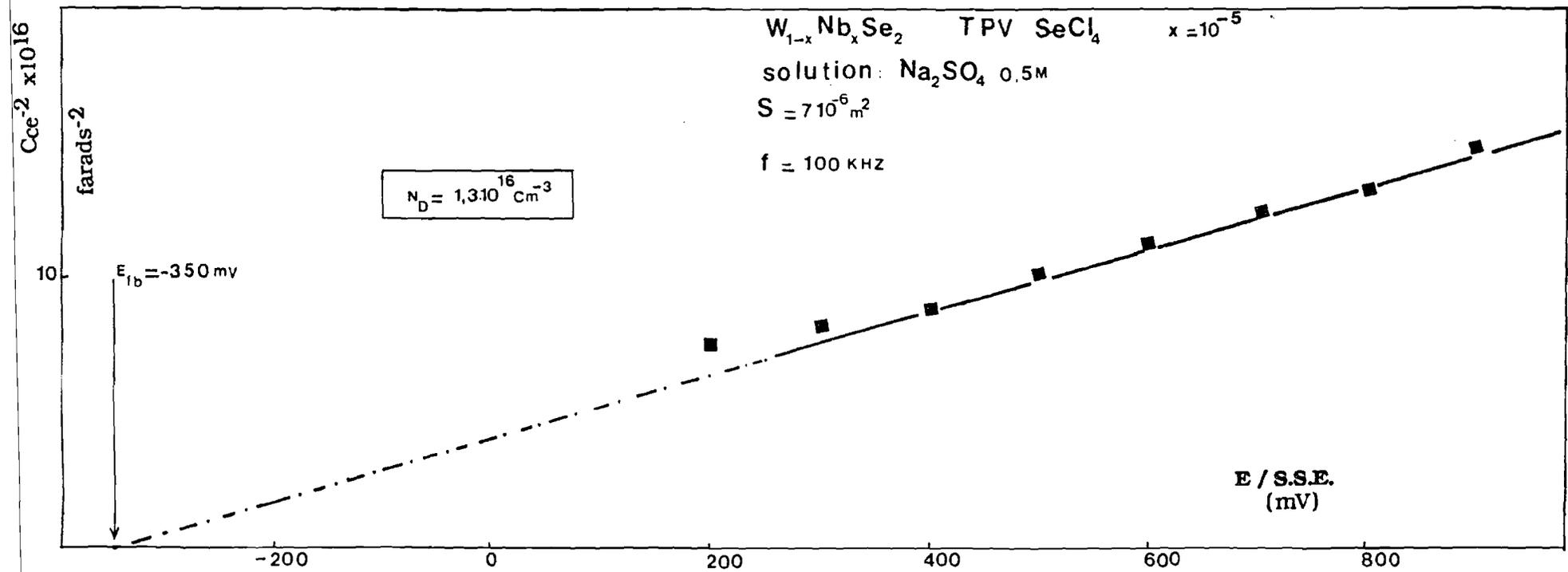


Fig. VIII-8 : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de n-  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  (T.P.V.  $SeCl_4$ ) en milieu  $Na_2SO_4$  (0,5M) à  $ph = 5$ .

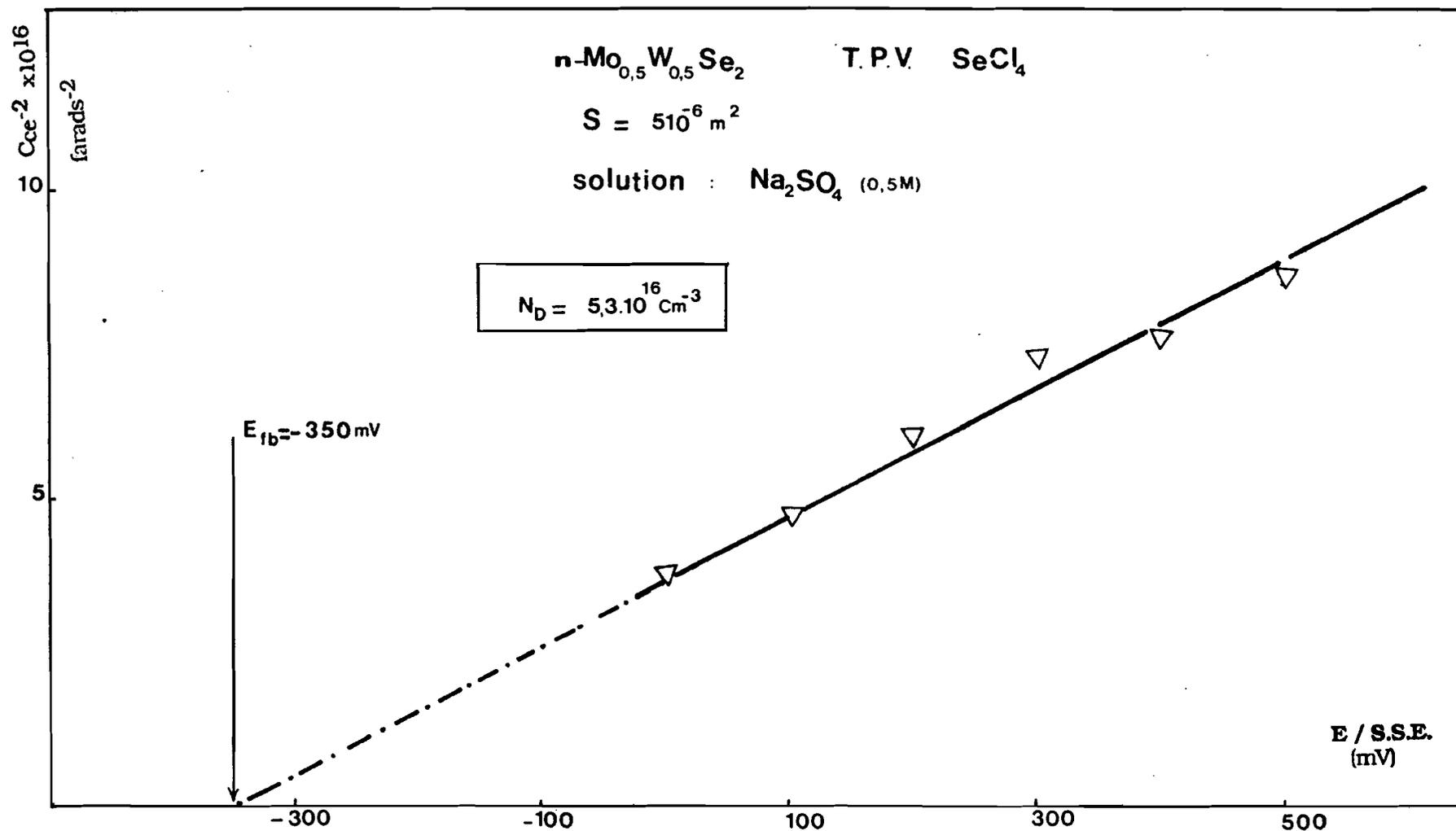


Fig. VIII-9 : Courbe de Mott-Schottky d'un monocristal de  $n\text{-W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_2$  (T.P.V.  $\text{SeCl}_4$ ) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) à  $\text{pH} = 5$ .

### **VIII.5 - CONCLUSION**

Les taux ( $N_D$  ou  $N_A$ , selon les cas) des porteurs, les potentiels  $E_{fb}$  de bande plate et  $E_{ph}$  d'apparition du photo-courant, obtenus avec les cristaux préparés à l'aide de divers agents sont comparés au **Tableau VIII-3**.

Le modèle du circuit équivalent semble bien convenir pour décrire le système  $WSe_2$ /électrolyte. Les courbes obtenues obéissent à la loi de Mott-Schottky dans un large domaine de potentiels : elles confirment le caractère n ou p des monocristaux comme cela avait été observé par la mesure de photo-courant.

La valeur du potentiel de bande plate apparaît fortement corrélée à l'existence d'états de surface et, au besoin de stabilisation de l'électrode. La nature de l'électrolyte l'influence peu dans le cas de n- $WSe_2$  : en effet,  $E_{fb}$  est égal à - 400 mV/SSE, aussi bien en présence du couple  $I_3^-/I^-$  qu'en milieu  $Na_2SO_4$  (0,5 mol.l<sup>-1</sup>). Ce résultat est logique car la position de  $E_{fb}$  ne dépend pas de la nature du couple rédox en solution.

Le nombre de porteurs de n- $WSe_2$  dépend de l'agent de transport utilisé. Au regard de ces résultats,  $SeCl_4$  constitue l'agent de transport qui donne le taux de porteurs minimum et le meilleur gain en photo-courant.

Le cristal mixte peut être intéressant dans la mesure où il peut conduire à une meilleure maîtrise de la concentration en porteurs tout en conservant de très bonnes propriétés photo-conductrices.

Enfin, pour tous les cristaux obtenus par T.P.V. par  $SeCl_4$  et  $TeCl_4$ , les mesures de capacité s'avèrent plus faciles à réaliser en milieu  $Na_2SO_4$ .

**TABLEAU VIII-3**  
**Propriétés photo-conductrices de quelques dichalcogénures WSe<sub>2</sub>**

Matériau	Electrolyte	Agent transp.	E <sub>fb</sub> /SSE (mV)	E <sub>ph</sub> /ECS (mV)	N <sub>D</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>A</sub> (cm <sup>-3</sup> )	I <sub>ph</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )
p-WSe <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Se	300	-	-	1,4.10 <sup>17</sup>	-
p-WSe <sub>2</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Se	175	100	-	2,2.10 <sup>17</sup>	-
n-WSe <sub>2</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	- 450	- 300	1,4.10 <sup>17</sup>	-	-
n-WSe <sub>2</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	SeCl <sub>4</sub>	0	0	1,5.10 <sup>16</sup>	-	44
W <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> (x = 10 <sup>-5</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SeCl <sub>4</sub>	- 400	-	1,3.10 <sup>16</sup>	-	
W <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> Se <sub>2</sub> (x = 10 <sup>-5</sup> )	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	SeCl <sub>4</sub>	- 400	- 100	1,3.10 <sup>16</sup>	-	50
Mo <sub>0,5</sub> W <sub>0,5</sub> Se <sub>2</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	SeCl <sub>4</sub>	- 320	- 100	5,3.10 <sup>16</sup>	-	40

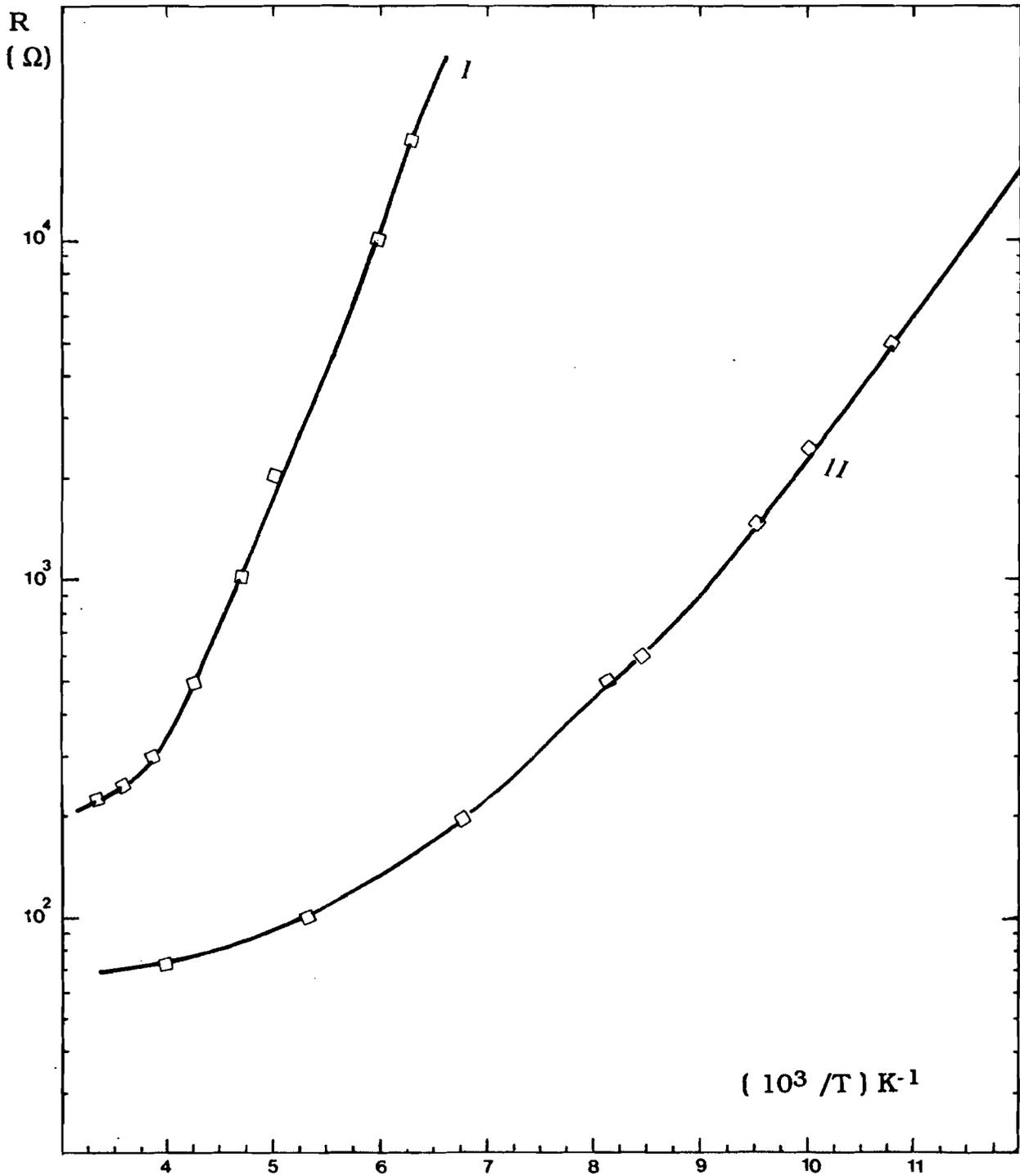


Fig. IX-1 : Courbes de conductivité de p-WSe<sub>2</sub> (T.P.V. Se 14 g.l<sup>-1</sup>) de deux monocristaux I et II issus de la même ampoule de transport.

conductivité par sauts qu'effectuent les trous pour passer d'un site accepteur neutre vers un site accepteur ionisé.

Les courbes des échantillons I et II, indiquent aussi le caractère inhomogène du dopage par le sélénium, comme cela a déjà été constaté aussi par la mesure de photo-courant.

### **IX.3 - SEMI-CONDUCTEURS DE TYPE N**

#### **IX. 3.1 - DISELENIURE DE MOLYBDENE**

##### **IX. 3.1.1 - Matériau polycristallin**

L'étude a été effectuée sur des plaquettes parallépipédiques de MoSe<sub>2</sub> polycristallin, pastillées sous une pression de 15 tonnes et non recuites. Le photo-courant mesuré à l'aide de la pastille atteint la valeur de 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 400 mV en milieu KCl (0,1 M) à pH = 5.

Les mesures de conductivité mettent en évidence le caractère extrinsèque du produit de départ : la courbe de conductivité (Fig. IX-2) montre ainsi l'existence de trois énergies d'activation. L'énergie d'activation au voisinage de la température ordinaire correspond à la conductibilité extrinsèque.

Si la pastille subit un recuit de 168 heures à 750 °C, celui-ci provoque un réarrangement des impuretés. Les valeurs des énergies d'activation des deux pastilles, recuites et non recuites, sont comparées au Tableau IX-2.

**TABLEAU IX-2**

**Energies d'activation de MoSe<sub>2</sub> polycristallin**

<b>Energie d'activation</b>	$\epsilon_1$ (meV)	$\epsilon_2$ (meV)	$\epsilon_3$ (meV)
<b>Pastille avant recuit</b>	49	339	-
<b>Pastille après recuit</b>	45	180	-

Les niveaux donneurs profonds disparaissent au cours des recuits prolongés. En effet, une pastille recuite pendant 720 heures ne manifeste aucun photo-courant : toutes les impuretés volatiles qui constituent les niveaux donneurs ont ainsi disparu par évaporation ou par dissolution dans la pastille.

Les courbes des conductivité des monocristaux de n-MoSe<sub>2</sub> obtenus à l'aide des autres agents de transport (Br<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub>), sont représentées à la **Figure IX-4**. Les énergies d'activation mesurées à basse température sont consignées au **Tableau IX-4**. La forte valeur de  $\epsilon_1$  observée dans le cas de MoSe<sub>2</sub> transporté par SeCl<sub>4</sub>, est bien en accord avec le photo-courant élevé qui avait été observé (39 mA.cm<sup>-2</sup>). Cet échantillon paraissait être à son taux de dopage maximum.

**TABLEAU IX-4**  
**Influence de l'agent de transport sur les propriétés électriques**

Energie d'activation	$\epsilon_1$ (meV)	$\epsilon_2$ (meV)	$\epsilon_3$ (meV)	R (k $\Omega$ )	$I_{ph}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )
T.P.V. par Br <sub>2</sub>	45,7	-	-	20	30
T.P.V. par SeCl <sub>4</sub>	378	156	-	180	39
T.P.V. par TeCl <sub>4</sub>	21	-	-	6000	9

### IX. 3.2 - DISELENIURE DE TUNGSTENE

Les résistances de contact trop élevées ont quelque fois gêné certaines mesures. C'est le cas des monocristaux de n-WSe<sub>2</sub> obtenus par T.P.V. par SeCl<sub>4</sub>, bien que les méthodes de mesures des capacités d'interface et de l'effet Hall aient confirmé le caractère semi-conducteur de ce cristal.

En revanche, les mesures des conductivités ont été possibles sur un échantillon dopé du système W<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (où  $x = 10^{-5}$ ) transporté par le même agent et aussi sur l'échantillon WSe<sub>2</sub> obtenu par T.P.V. par Br<sub>2</sub> (**Fig. IX-5**). Les énergies d'activation  $\epsilon_1$  calculées ont été de 268 meV pour le premier et de 194 meV pour le second.

La courbe de la **Figure IX-5-a** présente deux domaines (I et II), comme cela a été observé dans quelques cas précédents. Le domaine II où la conductivité varie très peu avec la température correspond à la zone d'épuisement du semi-conducteur : le nombre d'électrons de la bande de conduction reste sensiblement constant ; l'énergie thermique ( $k.T/2$ ) étant insuffisante pour permettre le saut depuis la B.V. La conductivité extrinsèque se comporte alors comme dans un métal avec une diminution quand T augmente.

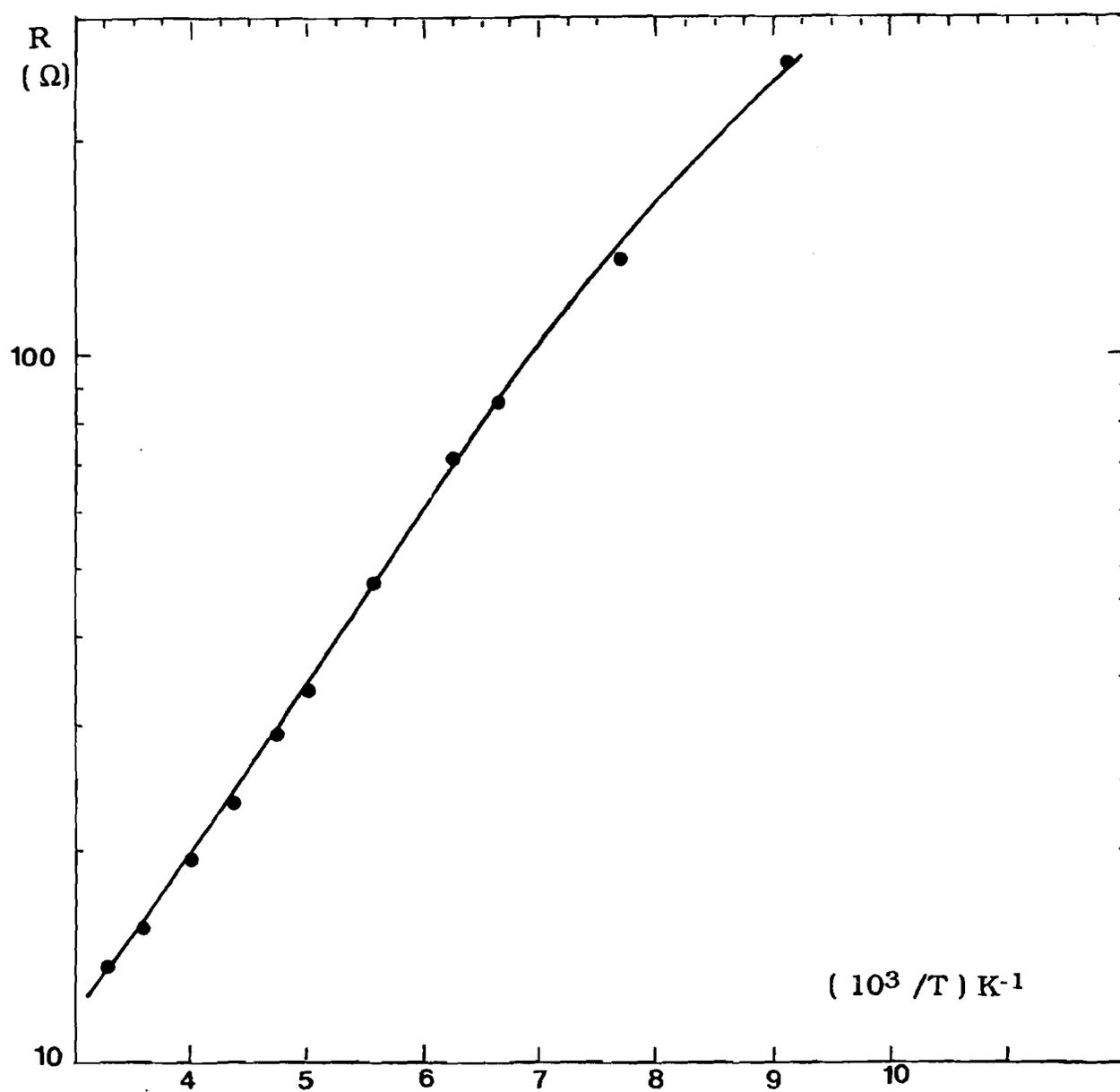


Fig. IX-4-b : Courbe de conductivité de n - Mo Se<sub>2</sub> (T.P.V. Br<sub>2</sub>).

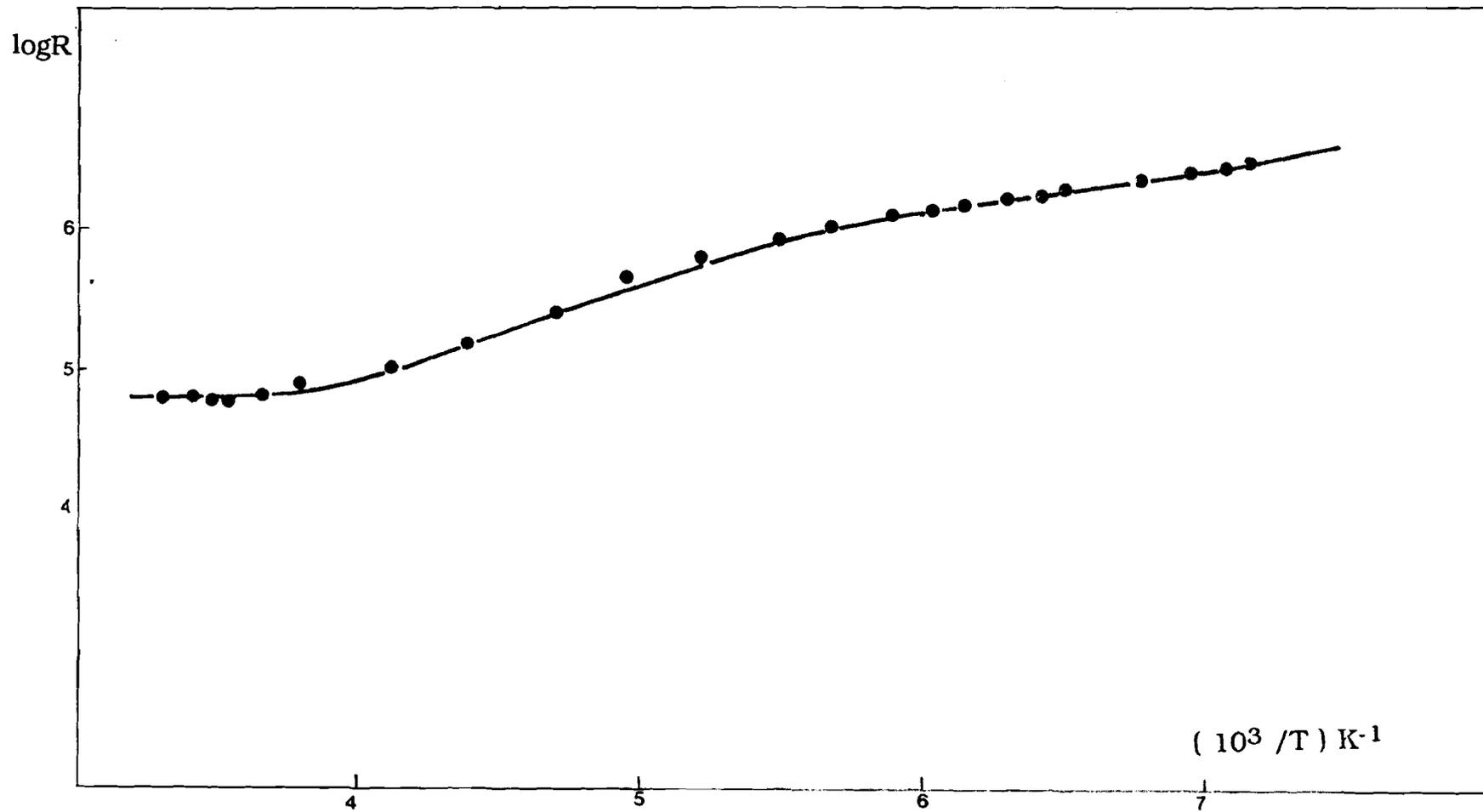


Fig. IX-4-a : Courbe de conductivité de n - Mo Se<sub>2</sub> (T.P.V. SeCl<sub>4</sub>).

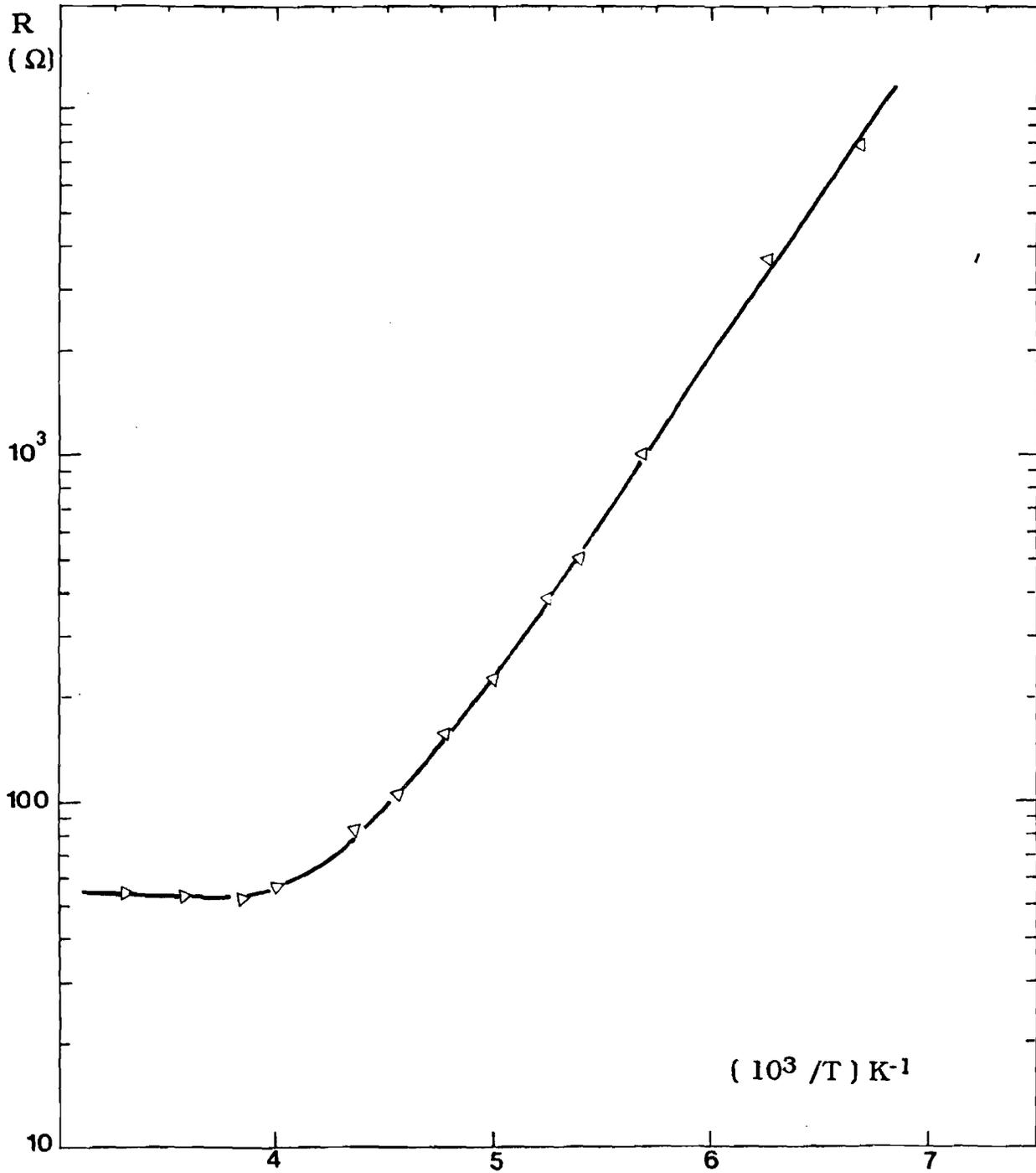


Fig. IX-5-a : Courbe de conductivité de n - W Se<sub>2</sub> (T.P.V. Br<sub>2</sub>).

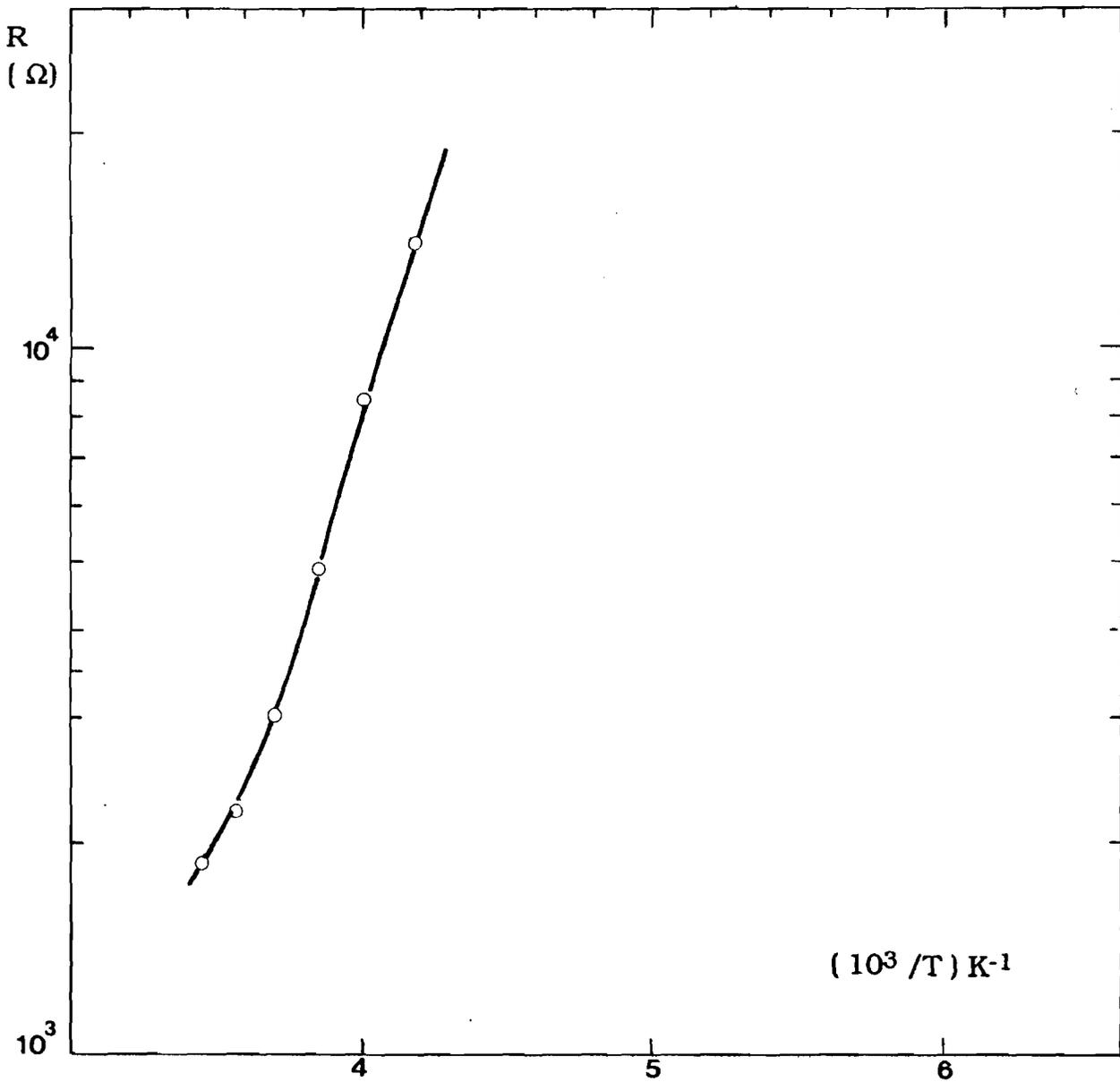


Fig. IX-5-b : Courbe de conductivité d'un monocristal de  $W_{1-x}Nb_xSe_2$  (TPV  $SeCl_4$ ).

#### IX.4 - CONCLUSION DE LA CONDUCTIVITE

L'influence de la température sur la conductivité électrique a permis de confirmer le comportement semi-conducteur des cristaux obtenus au cours des diverses croissances.

Dans certains cas, des résistances de contact trop élevées n'ont pas permis d'effectuer les mesures. C'est le cas de n-MoSe<sub>2</sub> obtenu par T.P.V. par I<sub>2</sub> et de n-WSe<sub>2</sub> obtenu par T.P.V. par SeCl<sub>4</sub>, car elles se situent en dehors des possibilités des mesures de l'appareil. Cela n'enlève rien à leurs propriétés semi-conductrices observées lors des mesures de photo-courant et par d'autres techniques.

En revanche, les monocristaux de type p-n ( $p \gg n$ ) et de type n-p ( $n \gg p$ ) obtenus par transport avec des concentrations en sélénium de 14 g.l<sup>-1</sup> semblent totalement dégénérés à cause du fort taux de dopage en chalcogène.

Les différentes énergies d'activation calculées caractérisent la nature extrinsèque du semi-conducteur. Dans le cas du matériau de type p, la plus forte énergie d'activation correspond à l'énergie d'ionisation des niveaux accepteurs et la plus faible à la conductivité par saut de trous.

Dans le cas du matériau de type n, au voisinage de la température ordinaire, l'énergie d'activation 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.

#### IX.5 - NON-STOECHIOMETRIE ET PROPRIETES PHYSIQUES

Dans le cas de T.P.V. par l'iode, la zone de nucléation assez étendue, fait que la croissance cristalline entraîne des variations importantes des propriétés physiques et chimiques, même pour les cristaux issus d'une même ampoule.

Une telle variation des propriétés d'un cristal à un autre, implique principalement l'existence d'un écart à la stoechiométrie et, bien sûr, d'autres propriétés, telles que des empilements de défauts, des dislocations-vis, des variations du polytypisme, voire même une concentration inhomogène en impuretés [63-65].

Des mesures de stoechiométrie, effectuées par **KLINE** et **all.** [66,67] sur les cristaux lamellaires de dichalcogénures des métaux de transition par la technique de microsonde, ont montré que des écarts à la stoechiométrie (excès ou défauts de métal) sont à la base des variations importantes des propriétés électroniques de ces matériaux.

De nombreux échantillons ainsi analysés semblent non-stoechiométriques, les meilleurs photo-courants étant cependant obtenus avec des cristaux de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> proches de la stoechiométrie.

Divers auteurs soulignent cependant qu'une telle corrélation mérite d'être avancée avec prudence, les mesures de stoechiométrie n'ayant pas été toujours faites sur les mêmes cristaux que ceux ayant servi aux mesures photo-électrochimiques. Néanmoins, cette observation confirme le fait que si l'utilisation de  $\text{SeCl}_4$ , comme agent de transport, permet l'obtention de photo-courants élevés c'est parce qu'il améliore la stoechiométrie en sélénium.

Il semble ainsi que, dans les sulfures  $\text{MS}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ), les impuretés ne soient pas la cause de la non-stoechiométrie, car aucune d'entre-elles n'étaient présentes à une concentration supérieure à 100 ppm. Des inclusions d'autres phases, de formule telles que  $\text{M}_2\text{S}_3$  et  $\text{MS}_3$  constituent une explication plausible de la non-stoechiométrie, les associations de défauts engendrant ainsi des micro-domaines dans le réseau dérivé de la structure  $\text{CdI}_2$  classique.

**DOUAY** et **GOROCHOV** [67] ont montré que le type de conduction (n ou p) et le nombre de porteurs majoritaires de  $\text{WS}_2$  étaient sensibles au rapport W/S. Le **Tableau IX-5** contient le résultat de leurs mesures qui confirment bien que :

1 - un défaut de sulfure conduit à une semi-conduction de type n, tandis qu'un excès de cet élément provoque une semi-conduction de type p.

2 - le nombre de porteurs est minimum lorsque la composition en sélénium est proche de la stoechiométrie.

**TABLEAU IX-5**

**Caractéristiques de dichalcogénures non-stoechiométriques  $\text{WS}_x$**

Composé	Type conduct.	Nb. porteurs ( $\text{cm}^3$ )
$\text{WS}_{1,98}$	n	$4 \cdot 10^{15}$
$\text{WS}_{1,994}$	n	$5 \cdot 10^{14}$
$\text{WS}_{1,995}$	n	$8 \cdot 10^{14}$
$\text{WS}_{2,029}$	p	$6 \cdot 10^{15}$
$\text{WS}_{2,04}$	p	$9 \cdot 10^{15}$

Les résultats obtenus sur le diséléniure de tungstène  $WSe_2$  semblent bien confirmer ce comportement : le transport du produit polycristallin par un excès de sélénium ( $14 \text{ g.l}^{-1}$ ) conduit, en effet, à l'obtention des monocristaux de type p. Un tel transport intervenant en phase gazeuse sursaturée en chalcogène, il est raisonnable de penser qu'un tel milieu permet d'avoir un excès de non-métal dans la composition du composé.

Par ailleurs, l'utilisation de  $SeCl_4$  comme agent de transport améliore la stoechiométrie en sélénium et provoque l'existence d'une structure minimale dans le nombre de porteurs ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), l'utilisation de  $Br_2$  conduisant à un taux de porteurs plus élevé ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Enfin, les mesures des capacités de couche de charge d'espace ont montré un fort déplacement du potentiel de bande plate vers les potentiels négatifs en milieu  $I_3^-/I^-$ , aussi bien pour  $MoSe_2$  que pour  $WSe_2$ . Ce phénomène observé également sur  $WS_2$  [67] serait dû à l'absorption des ions  $I_3^-$  à la surface du S.C., phénomène capable d'engendrer des courbures importantes de bandes et des photo-potentiels élevés.

## CONCLUSION

Au cours de cette étude, les principaux résultats acquis se résument comme suit :

### 1 - Du point de vue cristallogénèse :

Les zones précises de croissance des dichalcogénures des métaux de transition ont été définies sans ambiguïté.

Les conditions d'obtention des monocristaux de types p et n de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>, ont été clairement précisées : le transport effectué en utilisant le sélénium comme agent de transport conduit aux monocristaux de type p, tandis que l'utilisation de Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub> ou TeCl<sub>4</sub> aboutit aux types n des deux dichalcogénures.

L'iode conduit en outre dans le cas de WSe<sub>2</sub> à un caractère faiblement p. L'iode, agent de transport facile d'emploi, demeure efficace pour le transport des composés d'intercalation de formule M<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>X<sub>2</sub> : (M = Mo, W ; M' = Nb, Re).

De tous les agents de transport étudiés, SeCl<sub>4</sub> s'est révélé le plus efficace pour le transport de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> (durée minimale de transport et obtention des cristaux massifs). La préparation de monocristaux du cristal mixte a été également réalisée avec cet agent.

L'emploi des divers agents contribue donc à la modification de la stoechiométrie du cristal qui se comporte comme un type n lorsqu'il est en défaut du sélénium et comme un type p lorsqu'il se trouve en excès de cet élément.

### 2 - Du point de vue photo-électrochimie :

Les mesures d'intensités du photo-courant ont constitué pour nous un critère de choix pour la comparaison de l'aptitude des divers monocristaux à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Ces mesures ont montré que TeCl<sub>4</sub> et SeCl<sub>4</sub> s'avèrent des agents très appropriés pour le T.P.V. de MoSe<sub>2</sub>, tandis que pour celui de WSe<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub> constitue, et de loin, le meilleur vecteur.

La présence de défauts dans le matériau résulte directement de la technique mise en jeu pour son élaboration et elle exerce une influence considérable sur le gain en photo-courant. Les courants de saturation observés, qui résultent de la non-consommation des porteurs générés lors de l'excitation des monocristaux, indiquent le point maximum de fonctionnement de la photo-électrode.

Avec  $\text{WSe}_2$ , les meilleurs gains en photo-courant ( $44 \text{ mA.cm}^{-2}$ ), qui correspondent aux cristaux obtenus par T.P.V. par  $\text{SeCl}_4$ , peuvent atteindre  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  après dopage. Dans le cas de  $\text{MoSe}_2$ , où le meilleur gain, lui-aussi de  $44 \text{ mA.cm}^{-2}$ , provient de cristaux obtenus avec  $\text{TeCl}_4$ , la saturation est repoussée jusqu'à  $55 \text{ mA.cm}^{-2}$  après dopage par le niobium et transport par l'iode.

Les mesures de conductivité électrique et la méthode de spectroscopie d'impédance ont permis de caractériser les divers monocristaux obtenus : seuls les monocristaux de type n et de type mixte (p-n) préparés par T.P.V. par le sélénium paraissent dégénérés. L'évolution avec le dopage des énergies d'activation calculées dans le domaine de basse température indique que le dopage crée des niveaux intermédiaires dans la bande interdite.

Le nombre de porteurs majoritaires des cristaux issus de chaque croissance a été déterminé par spectroscopie d'impédance :

- pour  $\text{WSe}_2$ , où le meilleur photo-courant, d'une valeur de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ , provient de cristaux obtenus par T.P.V. par  $\text{SeCl}_4$ , le taux de porteurs s'avère très faible ( $N_D = 1,3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

- le meilleur résultat obtenu en photo-courant pour  $\text{MoSe}_2$  ( $44 \text{ mA cm}^{-2}$  pour des cristaux issus du T.P.V. par  $\text{TeCl}_4$ ) correspond à une concentration en porteurs estimée à  $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Cette corrélation entre le faible taux de porteurs et le gain élevé en photo-courant ne semble pas s'établir dans le cas des cristaux obtenus par T.P.V. par l'iode où des taux de porteurs de  $10^{16}$ ,  $10^{14}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  correspondent respectivement à des gains en photo-courant de 22, 30 et  $54 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

La compréhension des mécanismes qui régissent le T.P.V. dans le système  $\text{MSe}_2 - \text{I}_2$  pourrait donc conduire à une meilleure maîtrise de la concentration en porteurs (critère très important dans la fabrication des monocristaux semi-conducteurs.)

La prochaine phase de nos travaux devrait ainsi correspondre à un objectif 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.

La réalisation d'électrodes, modifiées par dépôt de métal ou de film d'oxydes, devrait apporter une fonction protectrice au S.C. contre sa photo-corrosion ou sa photo-passivation ; elle pourrait également jouer un rôle catalytique vis-à-vis d'une réaction d'oxydation ou de réduction particulière dans le milieu électrolytique.

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

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - V. RAMIREZ : *Physique des semi-conducteurs*, 1980, Ed. Dunod.
- 2 - R. GUILLIEN : *Les semi-conducteurs*, 1978, 4e Ed., Presses Universitaires de France.
- 3 - V. RAMIREZ : *Les diodes modernes*, 1980, Ed. Dunod.
- 4 - A.A. BALCHIN : *Cristallography and crystal chemistry of materials with layers structures*, 1976, Ed. F. Levy.
- 5 - R.M.A. LIETH et J.C.J.M. TERHELL : *Preparation and crystal growth of materials with layered structures*, 1977, Ed. R.M.A. Lieth.
- 6 - F. HULLIGER : *Structural chemistry of layer-type phases*, 1976, Ed. F. Levy.
- 7 - C.Y. FONG et M. SCHLÜTER : *Physics and chemistry of materials with layered structures*, 1979, Ed. T.J. Wieting et M. Schlüter.
- 8 - P.M. WILLIAMS : *Physics and chemistry with layered structures*, 1976, Ed. P.A. Lee, D.Reideil Publ. Co., Dordrecht.
- 9 - A. BALZAROTTI et M. PIACENTINI : *Electronic structure and electronic transitions in layered materials*, série A, 1976, Ed. V. Grasso.
- 10 - H. TRIBUTSCH : J. Electrochem. Soc., **1** (1978), 1086.
- 11 - X. MADHUKAR : Solid State Commun, **16** (1975), 383.
- 12 - R.A. BROMLEY et R.B. MURRAY : J. Solid State Phys., **5** (1972), 738.
- 13 - J.A. WILSON et A.D. YOFFE : Adv. Phys., **18** (1969), 193.
- 14 - R. HUISSMAN, R. DE JONGE, C. HAAS et F. JELLINEK : J. Solid State Chem., **3** (1971), 56.
- 15 - R.V. KASOWSKI : Phys. Rev. Letters, **30-23** (1973), 1175.
- 16 - R.S. TITLE et M.W. SHAFER : Phys. Rev. Letters, **28** (1972), 808.

- 17- B.E. BROWN : Acta Cryst., **20** (1966), 268.
- 18- H. TRIBUSTCH et H. GERISCHER : Ber. Bunsenges . Phys. Chem., **83** (1979), 1096.
- 19- J.A. WILSON et A.D. YOFFE : Adv. Phys., **18** (1966), 193.
- 20- H. TRIBUSTCH et H. GERISCHER : Ber. Bunsenges . Phys. Chem., **83** (1979), 655.
- 21- T. GANDKE, L. LEY et M. CARDONA : Phys. Rev. Let., **38** (1977), 832.
- 22- T. GANDKE, L. LEY et M. CARDONA : Phys. Rev. Let., **38** (1977), 1033.
- 23- J.M. VANDENBERG et R.J.H. VOORHOEVE : *Optical And Electrical Properties*, 1976, Ed. P. A. Lee, Brighton.
- 24- K. AZENHOVER, J.M. VANDENBERG, P. COSSEE et J.N. HELLE : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1057.
- 25- R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER : J. Catal., **23** (1971), 243.
- 26- F. LEVY, P. SCHMID et H. BERGER : Phil. Mag., **34** (1976), 1129.
- 27- R.S. TITLE et M.W. SHAFER : Phys. Rev. Lett., **28** (1972), 808.
- 28- T.J. WIETING : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 2148.
- 29- A.J. BARDE et L.R. FAULKER : *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, 1980, Ed. Masson.
- 30- H. TRAORE : Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques. Université de Caen, 1978.
- 31- P. BASLY : Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques. Université de Caen, 1988.
- 32- D.S. GINLEY et M.A. BUTLER : J. Appl. Phys., **48**, (1977), 2019.
- 33- M.A. BUTLER : J. of Appl. Phys., **48**, (1977), 1914.
- 34- R.H. WILSON : cité par M.A. BUTLER [33].
- 35- A. FUJISHIMA et K. HONDA : Nature, **238** , (1972), 37.
- 36- J. MANASSEND, C.G. HODES et A. SOFER : Nature, **263**, (1976), 97.
- 37- H.P. MARUSKA et A. GHOST : Solar Energy, **20**, (1978), 443.
- 38- A. MORADPOUR : *Stockage chimique de l'énergie solaire*, Actual. Chim., **2** (1980), 7.
- 39- J.M. LEHN : *Photochimie et photolyse de l'eau*, Actual. Chim., **12** (1982), 13.

- 40-J. YAZBECK : Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques. Université de Caen, 1977.
- 41-H. SCHAFFER : *Chemical Transport Reactions*, 1964, Academic Press.
- 42-J.H.E. JEFFES : *J. Crystal Growth*, **3** (1968), 13.
- 43-M.J.T. ELLINGHAN : *J. Soc. Chem. Ind.*, **63** (1944), 125.
- 44-M.M. FAKTOR, I. GARETT et R. HECKINBOTTON : *J. Crystal Growth*, **9** (1971), 3.
- 45-G. VACQUIER : Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Provence, 1987.
- 46-N. D'OLIVEIRA : Thèse de Doctorat de Spécialité (Chim.Phys.), Université de Provence, 1982.
- 47-W.P. GOMES et F. CARDON : *Prog. Surf. Sci.*, **12** (1982), 155.
- 48- A. DUTOIT, L.M. VAN MEIRHAEGHE, F. CARDON, W.P. GOMES : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79** (1975), 1206.
- 49-FU-REN, F. FAN et A.J. BARD : *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 945.
- 50-L. HACKSPILL, J.BESSON et A. HEROLD : *Chimie minérale*, Tome I, 4e Ed., Presses Universitaires de France, 1964, p.483.
- 51-G. BRAUER : *Handbook of preparative inorganic chemistry*, 4ème Ed., Academic Press, 1963, p.424.
- 52-M. CHAOUCH : Thèse de Docteur-Ingénieur (Chim. Phys.), Université de Provence, 1985.
- 53-W. KAUTEK, H. GERISCHER et H. TRIBUTSCH : *J. Electrochem. Soc.* **127-11** (1980), 2471.
- 54-HJ. LEWERENZ et H. TRIBUTSCH : *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985) 700.
- 55-F. LEVY, P. SCHMID et H. BERGER : *Phil. Mag.*, **24** (1976), 1129.
- 56-H.S. WHITE, FU-REN, F. FAN et A.J. BARD : *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 1045.
- 57-B.L. WHEELER, G. NAGASUBRAMIAN et A.J. BARD : *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1984), 2289.
- 58-L.J. VAN DER PAUW : *Phil. Res. Rep.*, **13** (1958), 1.
- 59-G. NAGASUBRAMIAN et A.J. BARD : *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 1055.

- 60- W. LORENTZ et H. HERRNBERGER : J. Electroanal. Chem., **89** (1987), 167.
- 61- J. SCULFORT, A. ETCHEBERRY et J. GAUTRON : J. Electroanal. Chem., **89** (1985), 143.
- 62- D. LINCOT et J. VEDEL : J. Electroanal. Chem. **175** (1984), 207
- 63- J. C. WILDERVANK : Thèse de Docteur en Philosophie, Université de Groningue, 1970.
- 64- O.P. BAHL, E.L. EVANS et J.M. THOMAS : Proc. Roy. Soc., **A 306** (1968), 53.
- 65- B.A. PARKINSON, T.E. FURTAL, D. CANFIELD, K.K. KAM et G. KLINE : Disc Faraday Soc., 1980.
- 66- G. KLINE, K.K. KAM, R. ZIEGLER et B.A. PARKINSON : Solar Energy Materials, **6** (1982), 337.
- 67- V. DOUAY et O. GOROCHOV : J. Chim. Phys., **4** (1986), 83.

## CRISTALLOGENESE ET PHOTOCONVERSION des DISELENIURES DES METAUX DE TRANSITION

L'objet de cette thèse vise à l'élaboration de nouveaux matériaux aptes à améliorer la photo-conversion de l'énergie.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la croissance cristalline des dichalcogénures de métaux de transition. Les conditions d'obtention des monocristaux de  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , de types p et n, ont été clairement précisées : le transport effectué en utilisant le sélénium comme agent de transport conduit aux monocristaux de type p, tandis que l'utilisation de brome, de tétrachlorure de sélénium ou de tellure aboutit au type n, l'iode pour sa part donnant un type n avec  $\text{MoSe}_2$  et un type p avec  $\text{WSe}_2$ .

La densité du photo-courant varie de façon très importante avec la nature du matériau et son mode de croissance cristalline. Le meilleur résultat,  $44 \text{ mA.cm}^{-2}$ , obtenu pour des matériaux purs, correspond à des cristaux de  $\text{WSe}_2$  transportés par  $\text{SeCl}_4$  ; ce résultat a encore pu être amélioré par dopage par le niobium ( $55 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour  $\text{MoSe}_2$ ).

Des mesures de conductivité électrique et de spectroscopie d'impédance ont permis de caractériser les divers monocristaux obtenus : seuls les monocristaux de type n et de type mixte (p-n) préparés par le sélénium semblent dégénérés. Pour les autres, le dopage crée en outre des états intermédiaires dans la bande interdite.

Le nombre de porteurs majoritaires, déterminé par spectroscopie d'impédance, et confirmé par effet Hall, montre que les meilleurs rendements en photo-courant correspondent à des faibles taux de porteurs ( $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), ce qui implique une large zone de charges d'espace et une faible probabilité des pertes par recombinaison des paires électrons-trous.

Une bonne corrélation a ainsi pu être établie entre la stoechiométrie, le taux en porteurs majoritaires et le gain en photo-courant.

**mots-clés :** *dichalcogénures des métaux de transition ; cristallogénèse ; transport en phase vapeur ; dopage ; photo-électrochimie ; relation de Mott-Schottky ; porteurs majoritaires ; potentiel de bande plate ; stoechiométrie ; énergie d'activation.*