Réalisation et caractérisation de couches minces de dichalcogénure de molybdène

J.C. Bernede, N. Manai, M. Kettaf, M. Spiesser, G. Goureaux

► To cite this version:

J.C. Bernede, N. Manai, M. Kettaf, M. Spiesser, G. Goureaux. Réalisation et caractérisation de couches minces de dichalcogénure de molybdène. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (4), pp.339-346. 10.1051/rphysap:01990002504033900 . jpa-00246192

HAL Id: jpa-00246192

<https://hal.science/jpa-00246192>

Submitted on 1 Jan 1990

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
68.55 — 73.60F

Réalisation et caractérisation de couches minces de dichalcogénure de molybdène

J. C. Bernede ⁽¹⁾, N. Manai ⁽¹⁾, M. Kettaf ⁽¹⁾, M. Spiesser ⁽²⁾ et G. Goureaux ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Physique des Matériaux et Composants de l'Electronique, Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 3, France

⁽²⁾ Laboratoire de Physique Cristalline UM CNRS 110, IPCM, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 3, France

(Reçu le 30 août 1989, révisé le 28 novembre 1989, accepté le 19 décembre 1989)

Résumé. — L'influence des conditions de pulvérisation et des traitements thermiques ultérieurs sur les propriétés structurales de couches minces de MoTe_2 a été étudiée par microscopie électronique à balayage et à transmission, microsonde électronique, spectroscopie d'électrons (X.P.S.), analyse aux rayons X et absorption optique. On montre que des couches stœchiométriques peuvent être obtenues après un traitement thermique adéquat. L'axe c des cristallites de MoTe_2 est perpendiculaire au plan du substrat. La largeur de bande interdite ($0,9 \text{ eV} \leq E_0 \leq 0,93 \text{ eV}$) déterminée par absorption optique est proche de celle admise pour les monocristaux. Les énergies de liaisons des raies X.P.S. sont en bon accord avec celles des monocristaux de référence.

Abstract. — The influence of sputtering and annealing on the properties of MoTe_2 films was investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, electron microprobe analysis, electron spectroscopy (X.P.S.), X ray analysis and optical absorption. It was found that stoichiometric thin films are obtained after appropriate annealing. The c -axis of the crystallites is perpendicular to the plane of the substrate. The optical gap ($0.9 \text{ eV} \leq E_0 \leq 0.93 \text{ eV}$) was determined to be almost equal to that of MoTe_2 single crystal. The chemical shifts of the X.P.S. lines were found to be in good agreement with those of a single crystal reference.

1. Introduction.

L'intérêt croissant porté aux dichalcogénures de molybdène, quant à d'éventuelles applications dans les domaines de la lubrification [1] ou de la photoélectrochimie [2], nous a conduit à nous intéresser à la réalisation de couches minces de MoTe_2 , de telles couches n'ayant jamais été réalisées.

Une première tentative de dépôt de couches minces, par pulvérisation diode continue, a montré que, quelle que soit la température du substrat lors du dépôt, les couches sont quasi-amorphes et déficitaires en tellure [3].

Ces couches nécessitent donc un traitement ultérieur, de façon à obtenir une amélioration de leur structure cristalline et de leur composition. Dans cet article, nous décrivons l'optimisation de la technique d'obtention de couches minces de MoTe_2 exposée précédemment [3]. Ensuite, l'étude de la structure,

la composition, la morphologie et l'absorption optique des couches est présentée. Nous montrons qu'il est possible d'obtenir des couches minces stœchiométriques de MoTe_2 , dont l'axe c est perpendiculaire au substrat.

2. Procédure expérimentale.

Les couches minces sont déposées par pulvérisation cathodique, à l'aide d'un système diode continu [3].

La cible est fixée sur la cathode, refroidie par circulation d'eau (Fig. 1). Il s'agit de poudre de MoTe_2 , pressée à froid, sur un support en cuivre, sa surface active est de 7 cm^2 . Avant pulvérisation, la cible est nettoyée et dégazée par pulvérisation, jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte de travail se stabilise. Alors l'écran de protection du substrat est retiré et le dépôt commence.

La pression d'argon, durant la pulvérisation, est

Fig. 1. — Coupe schématique de la cathode.

[Schematic diagram of the cathode.]

de 10 Pa et la distance cible/substrat de 4 cm. La cible est portée à une tension négative de 1,2 kV. Le porte-substrat, qui est relié à la masse, peut être maintenu à une température comprise entre 150 K et 600 K. La température est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple cuivre constantan, fixé par de la laque d'argent sur un échantillon témoin.

Les couches sont déposées sur des lames de verre, de mica, de molybdène ou de silice, préalablement nettoyée chimiquement.

La caractérisation des couches a été effectuée à l'aide de plusieurs appareils : un microscope électronique à balayage (M.E.B.) muni d'une microsonde électronique, un microscope électronique à transmission (M.E.T.) par spectroscopie électronique (X.P.S.) et par analyse aux rayons X. Des mesures d'absorption optique ont été effectuées sur des couches déposées sur silice. L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur mécanique et d'un interféromètre.

3. Résultats.

Tous les résultats ci-dessous, en dehors de ceux ayant trait au M.E.T., concernent des couches de 500 à 3 000 nm d'épaisseur. Dans ce domaine les propriétés des couches ne dépendent pas de façon sensible de l'épaisseur.

3.1 OPTIMISATION DU TRAITEMENT POST DÉPÔT. —

Il a été montré par ailleurs [3], qu'après dépôt par pulvérisation, les couches sont amorphes et déficitaires en tellure, quelle que soit la température du substrat lors du dépôt (entre 320 K et 580 K). La meilleure composition (# 50 % atomique de tellure) étant obtenue pour une température de 400 K les couches étudiées ici ont systématiquement été déposées à 400 K.

Pour obtenir des couches stœchiométriques cristallisées, il est nécessaire de les traiter thermiquement après dépôt. Pour cela, comme décrit précédemment [3], les couches sont placées dans un tube de

silice scellé sous vide, contenant quelques mg de poudre de tellure. Ces tubes sont alors placés dans un four et portés pendant 24 h à 840 K. Nous avons constaté que seules les couches obtenues sur molybdène sont stœchiométriques directement après le traitement thermique. Aussi, face à la difficulté d'obtenir des couches de bonne composition, dans le cas des autres substrats (verre, silice, mica), à la poudre de tellure, nous avons ajouté un morceau de molybdène ($5 \times 5 \times 0,25$ mm) avant de sceller le tube de silice où le vide a été fait. Dans ces conditions expérimentales, il a été possible d'obtenir des couches stœchiométriques. Cependant un pourcentage élevé de déchets subsiste, quelles que soient la durée (1 h à 3 j) et la température (820 K à 890 K) du recuit. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de recuit de 840 K pendant 20 à 24 h. Nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent les résultats obtenus concernant les couches stœchiométriques.

3.2 ETUDE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE PAR SPECTROMÉTRIE D'ÉLECTRONS (X.P.S.) ⁽¹⁾. — Les mesures ESCA ont été réalisées à l'aide d'une source de rayons X en magnésium (1 253,6 eV) opérant dans les conditions suivantes : 10 kV et 10 mA.

L'acquisition des données, et leur traitement, sont réalisés à l'aide d'un ordinateur et d'un logiciel standard. La résolution en énergie est de 1 eV. Quand le substrat est isolant, la couche de MoTe_2 est reliée à la masse par un contact pris à la laque d'argent, pour permettre l'écoulement des charges électriques.

L'étude quantitative a été basée sur la détermination de l'aire des raies $\text{Mo}3d$ et $\text{Te}3d_{5/2}$ avec 2,5 et 5,4 comme facteurs de sensibilité respectifs (donnés par le constructeur - Leybold Heraeus).

L'évolution de l'état de liaison des constituants des échantillons, analysée en fonction de la profondeur, a été réalisée par enregistrement des spectres X.P.S. successifs obtenus après chaque décapage ionique. Le décapage est réalisé à des pressions de l'ordre de 5×10^{-4} Pa, avec un courant d'émission de 10 mA et une tension d'accélération de 4 kV. La totalité de la surface des échantillons est soumise au faisceau d'ions Ar^+ .

Des spectres de référence, pour les éléments Mo et Te et pour le MoTe_2 , ont été réalisés à partir d'une plaque de molybdène, de cristaux de tellure et d'un monocristal de MoTe_2 . Ces derniers ont été obtenus par Spiesser suivant la technique de tirage en bain de tellure décrite par ailleurs [4].

L'étude ESCA proprement dite, a été réalisée sur la poudre utilisée comme cible, avant et après

⁽¹⁾ L'étude X.P.S. a été effectuée à Nantes (Université de Nantes-CNRS).

utilisation, et sur les couches minces à chaque stade du processus d'élaboration.

Pour l'étude qualitative, nous avons comparé les déplacements des raies 3d du molybdène et du tellure par rapport aux références. De plus, pour éviter toute interprétation erronée due à un effet de charge éventuel, nous avons comparé l'écartement des raies Te_{3/2} et Mo3d_{3/2} des divers échantillons à celui obtenu pour la référence monocristalline.

Dans le cas d'une plaque de molybdène, comme le montre la figure 2a, avant décapage, le doublet Mo3d est constitué en fait de 3 pics, le pic central,

fortement anisotrope, étant un double pic. De fait, cette structure à trois pics correspond à la superposition de deux doublets : le pic 3d_{5/2} du doublet de l'énergie de liaison la plus élevée, chevauche le pic 3d_{3/2} du doublet d'énergie de liaison la plus faible. Cette superposition de doublets correspond à deux états de liaisons différents du molybdène. Il est connu (5), que la position de la raie 3d_{5/2} du molybdène pur est située à 227,9 eV, alors que cette même raie est située à 232,6 eV pour le MoO₃. On peut donc en conclure que le molybdène est oxydé en surface (Tab. I).

Tableau I. — Valeur des énergies de liaison et de la différence d'énergie des raies Te3d et Mo3d
[Binding energy location and separation of Mo3d and Te3d lines.]

Echantillon	Energies de liaison (eV)				Ecart entre les raies Mo3d _{3/2} et Te3d _{5/2} (eV)
	Mo3d _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Te3d _{3/2}	Te3d _{5/2}	
Mo avant décapage (oxydé)	235,8	232,6			341,6
Mo après décapage (non oxydé)	231,1	227,9			
Te avant décapage (oxydé)			586,3	575	
Te après décapage (non oxydé)			583	572,7	
Monocristal MoTe ₂	231	227,8	583	572,6	
Poudre cible MoTe ₂ non décapée	235,8	232,6	586,8	576,3	
Poudre cible MoTe ₂ décapée	230,9	227,7	583	572,6	341,7
Couche déposée par pulvérisation	235	231,8	582,8	572,5	337,5
diode DC, TS = 400 K			586,3	576 faible	341,3
Couche rechargée en tellure					
substrat verre	230,8	227,5	582,8	572,5	341,7
Couche rechargée puis décapée					
Substrat Mo	231,1	227,9	583	572,6	341,5

De même, dans le cas des cristaux de tellure, deux doublets apparaissent figure 2b. Ceci correspond, ici aussi, à deux états de liaisons différents du tellure. La position de la raie 3d_{5/2} du tellure est située à 572,7 eV, alors que, cette même raie est située à 576 eV pour le TeO₂ [5]. Le tellure est donc oxydé en surface (Tab. I). Ceci est confirmé par les analyses après décapage ionique de la plaque de molybdène et des cristaux de tellure. Dans les deux cas, seul le doublet correspondant à l'élément non oxydé persiste (Fig. 2, Tab. I).

L'analyse du monocristal de MoTe₂ (Fig. 2, Tab. I) montre que des raies de faible intensité sont visibles, avant décapage, aux énergies correspondant aux oxydes du Mo et du Te. Ce qui implique la présence d'une légère oxydation, en surface, du monocristal. Après décapage du monocristal, la raie Mo3d_{5/2} est située à 227,8 eV, tandis que la raie Te3d_{3/2} se situe à 572,6 eV (Fig. 2). Ceci conduit à un écart de 341,6 eV, entre Mo3d_{3/2} et Te3d_{5/2}, lorsqu'ils sont liés pour donner du MoTe₂.

Il y a superposition de 2 doublets aussi bien pour Mo3d que pour Te3d en surface de la poudre après son utilisation comme cible pour la pulvérisation (Fig. 3, Tab. I). On peut donc en conclure que, lors de la pulvérisation, il y a décomposition du MoTe₂ au niveau même de la cible. Le Mo et le Te non liés dans la structure MoTe₂ s'oxydent lors de la mise à l'air ambiant. Ceci justifie, *a posteriori*, la période de prépulvérisation avant tout dépôt, puisqu'il suffit d'un décapage de 5 min pour que disparaisse toute trace d'oxydation (Fig. 3).

Pour ce qui est des couches minces proprement dites, on constate qu'après le dépôt par pulvérisation en continu, le molybdène est essentiellement en position de molybdène oxydé, quoiqu'un renflement du spectre vers 227,8 eV témoigne de la présence de molybdène lié au tellure (Fig. 4a). Le diagramme de tellure met en évidence la coexistence de deux doublets (Fig. 4b), l'un correspondant au tellure lié au molybdène, l'autre au tellure oxydé (Tab. I). Ainsi, une partie du MoTe₂ se décompose, au cours

Fig. 2. — Diagrammes de références X.P.S. : a) Mo3d, b) Te3d. (1) Élément de référence avant décapage. (2) Élément de référence après 5 min de décapage. (3) Monocristal MoTe_2 avant décapage. (4) Monocristal MoTe_2 après décapage.

[X.P.S. reference spectrum of : a) Mo3d, b) Te3d. (1) Reference element before etching. (2) Reference element after 5 min of etching. (3) MoTe_2 single crystal before etching. (4) MoTe_2 single crystal after etching.]

du dépôt, d'où l'oxydation en surface de Mo et Te lors de la mise à l'air ambiant. Ceci confirme que les couches déposées sont constituées de 3 phases : tellure, molybdène et MoTe_2 .

Après recuit, les doublets du Mo et du Te se sont déplacés (Fig. 4) de façon à se situer à une énergie de liaison égale à celle attendue dans le cas où ils sont liés dans la structure MoTe_2 . Cependant des structures, correspondant aux états oxydés du Mo et du Te persistent. Après un décapage de 1 min, les figures 4a et b montrent que, le spectre X.P.S. est semblable à celui de la référence monocristalline (Tab. I).

Fig. 3. — Diagrammes X.P.S. de la poudre : a) Mo3d, b) Te3d. (1) Surface d'une cible utilisée en pulvérisation avant décapage. (2) Surface d'une cible utilisée en pulvérisation après décapage ionique.

[X.P.S. spectrum of the powder : a) Mo3d, b) Te3d. (1) Surface of the target after sputtering but before etching. (2) Surface of the target after sputtering but after etching.]

L'épaisseur d , de la couche d'oxyde de tellure, qui subsiste en surface des couches recuites, peut être estimée à partir de la formule suivante [6] :

$$d = \lambda \cos \theta \cdot \ln [(1 + (P_M/P_{\text{ox}})) \cdot (I_{\text{ox}}/I_M)] \quad (1)$$

où λ est la profondeur d'échappement moyenne des électrons dans le TeO_2 ($\approx 20 \pm 5$ Å pour les électrons $\text{Te}3d_{5/2}$), θ l'angle d'incidence soit 0° dans le montage utilisé. P_M et P_{ox} sont les densités atomiques de Te et TeO_2 qui sont $2,3$ et $2,2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ respectivement. I_{ox} et I_M est le rapport d'intensité du signal du tellure oxydé sur celui dû au tellure métallique. On peut ainsi estimer à $0,5 \text{ nm}$ l'épaisseur d'oxyde de tellure. De même dans le cas d'un monocristal on obtient $0,25 \text{ nm}$ soit une épaisseur du même ordre de grandeur que celle obtenue dans une couche mince ce qui est un critère de la bonne qualité de ces dernières.

Le tableau II résume les analyses quantitatives effectuées, avant tout décapage, sur le monocristal, sur la poudre, et sur un échantillonnage de couches minces considérées comme représentatives de l'ensemble des échantillons stœchiométriques.

L'analyse X.P.S. étant une technique d'analyse de surface, nous avons cherché à vérifier la composition

Fig. 4. — Diagrammes X.P.S. des couches minces : a) Mo3d , b) Te3d , c) O1s . (—●—) 1. Couche Mince pulvérisée non décapée. (—) 2. Couche Mince pulvérisée après recuit et avant décapage. (—) 3. Couche Mince pulvérisée après recuit et décapage.

[X.P.S. Spectrum of : a) Mo3d , b) Te3d , c) O1s . (—●—) 1. DC diode sputtered thin film before etching. (—) 2. DC diode sputtered thin film after annealing and before etching. (—) 3. DC diode sputtered thin film after annealing and after an etching of 3 min.]

en volume des échantillons. Une première méthode a consisté en la comparaison des résultats d'estimation de composition des couches par X.P.S. avec ceux obtenus à la microsonde électronique, cette dernière technique mettant à contribution de l'ordre de $1\ \mu\text{m}^3$ du matériau à analyser. Une bonne corrélation a été obtenue, pour tous les échantillons qu'ils soient stœchiométriques ou non, entre les deux

techniques de mesure ([3] et Tab. II). La deuxième méthode a consisté à analyser en profondeur, par X.P.S., les échantillons après des décapages successifs. Cependant, les résultats obtenus, sur un monocristal de référence, montrent que la vitesse de décapage du tellure est très supérieure à celle du molybdène (Fig. 5). La courbe de l'évolution de la composition du monocristal en fonction du temps de décapage nous sert de référence pour étudier la composition en profondeur des couches minces. L'expérience montre (Fig. 5) que pour une couche stœchiométrique en surface, les points de mesures obtenus au fur et à mesure du décapage ionique se

Tableau II. — *Etude de la composition des couches minces en surface par analyse X.P.S.*

[Thin film composition by X.P.S. quantitative analysis.]

Nature de l'échantillon	Nature du substrat	Mo % atomique	Te % atomique
Monocristal MoTe_2	—	32	68
Poudre MoTe_2	—	35	65
Couche pulvérisée	verre	48	52
		46*	54*
Couche pulvérisée et recuite	molybdène	35	65
	silice	33,3	66,6
	verre	36	64
	mica	34*	66*
		35	65

* analyse par microsonde.

Fig. 5. — Composition atomique en tellure obtenue au fur et à mesure du décapage. (—) Monocristal. (●) Couche mince sur verre. (■) Couche mince sur molybdène.

[Depth profiling in % at Te. (—) Single crystal. (●) Thin film growth on a glass substrate. (■) Thin film growth on a Mo slide substrate.]

situent sur la courbe d'étalonnage du monocristal aux erreurs expérimentales près.

On peut noter que, même après décapage, une certaine quantité (< 10 %) d'oxygène est présente dans les couches (Fig. 4c) cette pollution peut être attribuée à la nature polycristalline des couches obtenues, les joints de grains facilitent la diffusion de l'oxygène. La technique d'obtention des couches, elle-même, comportant un passage dans l'air ambiant des échantillons avant le recuit, peut expliquer cette présence d'oxygène.

3.3 ETUDE DE LA STRUCTURE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X, MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION ET À BALAYAGE. — L'étude par diffraction de rayons X, à l'aide d'un goniomètre équipé d'un compteur, nous a permis de déterminer l'orientation préférentielle des cristallites, et, lorsque cela a été possible, leur taille dans les couches minces de MoTe₂. L'orientation préférentielle a été établie à l'aide de spectres tous réalisés dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme le montre la figure 6, où les raies ont été indexées, les couches cristallisent dans la structure hexagonale du MoTe₂. Les raies (00 ℓ) sont les plus intenses quand elles ne sont pas les seules visibles. Ces spectres montrent que les cristallites sont essentiellement tels que leur axe *c* soit perpendiculaire au substrat (Tab. III). Le degré d'orientation préférentielle (00 ℓ), *F*(00 ℓ), a été calculé suivant la méthode décrite par Janda et Kubovy [7].

Les résultats sont exposés dans le tableau III. Nous y voyons, qu'après traitement thermique, les couches présentent une forte orientation. Exception faite du cas du substrat en molybdène (Fig. 6b) pour lequel seulement 86 % des cristallites sont orientés de telle façon que leur grand axe *c* soit perpendiculaire au plan du substrat, dans tous les autres cas, la totalité des cristallites a cette orientation. Les couches obtenues sont donc lamellaires à l'image des monocristaux. Ceci est directement visible sur le spectre a de la figure 6. Dans le cas d'un dépôt sur silice ou sur mica des spectres identiques au précé-

Fig. 6. — Spectre de rayons X de couches recuites 24 h à 840 K : a) déposée sur verre, b) déposée sur molybdène.

[X ray diffraction pattern after annealing (24 h-840 K) : a) thin film deposited onto a glass substrate, b) thin film deposited onto a molybdenum substrate.]

Tableau III. — Orientation préférentielle *F*_(00 ℓ) en fonction de la nature du substrat.
[Preferred orientation versus substrate.]

Nature du substrat	<i>F</i> _{00ℓ}
Verre	1
Silica	1
Mica	1
Molybdène	0,85

dent sont obtenus. La taille des grains est telle que la méthode de mesure dérivée des spectres de rayons X est imprécise [8] : le faible élargissement des raies de diffraction indique que la taille des grains est supérieure à quelques dizaines de nanomètres. Une mesure statistique, à partir des photos réalisées par microscopie à balayage (Fig. 7a), donne, sur les substrats en verre, des grains de l'ordre de 300 nm. La couche obtenue sur un substrat de molybdène (Fig. 7b) est beaucoup moins homogène que celle déposée sur verre, ce qui confirme la moindre orientation préférentielle dans le cas du dépôt sur molybdène.

L'étude des diagrammes de diffraction électronique, obtenus par transmission (M.E.T.) (Fig. 8), confirme la structure hexagonale des cristallites. De plus le diagramme obtenu, avec des taches de diffraction bien résolues, montre la bonne cristallisation des échantillons, l'analyse étant effectuée sur une surface de 0,25 μm². Le diagramme de diffraction de la figure 8 montre la présence de deux cristallites dont l'axe *c* est perpendiculaire au plan du substrat et ayant entre eux une désorientation de 10°.

3.4 ETUDE PAR ABSORPTION OPTIQUE. — L'absorption optique des couches minces de MoTe₂ a été mesurée à température ambiante, dans le domaine d'énergie 0,7-2,5 eV, pour des couches déposées sur des lames de silice.

Le coefficient d'absorption, α , a été calculé à partir de la mesure de la transmission *T*, de deux couches, réalisées dans des conditions identiques, d'épaisseurs, *e*, différentes suivant la formule :

$$\alpha = \frac{1}{e_2 - e_1} \text{Log} \frac{T_1}{T_2} . \tag{2}$$

Les approximations utilisées pour l'obtention de cette formule sont respectées dans le cas de couches minces de dichalcogénure de molybdène [9].

La bande interdite *E*₀ peut alors être extrapolée à partir de la courbe :

$$\alpha = (h\nu - E_0)^n \tag{3}$$

hν énergie incidente.

Fig. 7. — Photographies réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage d'une couche de MoTe₂ après un recuit de 24 h à 840 K : a) substrat en verre, b) substrat en molybdène.

[Scanning electron micrographs showing the surface morphology for the annealed MoTe₂ layers (24 h-840 K) : a) glass substrate, b) molybdenum substrate.]

Fig. 8. — Spectre de diffraction électronique d'une couche mince de MoTe₂.

[Electron diffraction pattern from MoTe₂ thin film.]

Fig. 9. — Absorption optique du MoTe₂ $\alpha^{1/n} = (h\nu - E_0)$: a) $n = 1$, b) $n = 2$.

[Variation of the optical absorption with photon energy : a) $n = 1$, b) $n = 2$.]

Le MoTe₂ étant un semiconducteur lamellaire à bande interdite indirecte, la valeur de n dépend du profil de la répartition de la densité d'états. Les deux cas extrêmes $n = 2$ et $n = 1$, correspondent, respectivement, à une répartition de densité d'états isotrope

ou à deux dimensions [10]. Pratiquement n est généralement compris entre 1 et 2.

Ainsi, si l'on trace la courbe d'absorption (Fig. 9) en fonction de l'énergie pour $n = 1$ et $n = 2$ les valeurs obtenues par extrapolation à partir de la droite obtenue pour la zone de forte absorption, sont : $0,9 \text{ eV} \leq E_0 \leq 0,93 \text{ eV}$ pour $2 \geq n \geq 1$ respectivement (Fig. 9). Ces valeurs sont proches de celles (0,98 eV) obtenues avec un monocristal [11].

4. Discussion. Conclusion.

L'étude présentée ici montre que nous avons mis au point un processus qui permet l'obtention de couches minces cristallisées de MoTe_2 stœchiométrique. Celui-ci se découpe en deux étapes :

— dépôt des couches par pulvérisation diode continue à partir d'une cible de poudre pressée de MoTe_2 sur substrats chauffés à 400 K ;

— recharge en tellure par recuit dans une ampoule de silice scellée sous vide contenant un grain de tellure et une plaque de molybdène.

La durée du recuit, au-delà de 20 h, et ces quantités de tellure et de molybdène placées dans l'ampoule, ne sont pas critiques. Par contre la température de recuit (840 K) a été délicate à déterminer.

Pour des recuits à 840 K, si les couches cristallisent effectivement dans la structure de MoTe_2 , les couches sont rarement stœchiométriques : elles sont déficitaires en tellure [3].

Au-delà de 870 K, non seulement les substrats en verre sont inutilisables, mais souvent la couche est détruite lors du traitement thermique. La température de 840 K est un bon compromis entre la température minimum nécessaire pour l'obtention de la stœchiométrie et la température maximum au-delà de laquelle les couches sont détruites. Excepté

le cas du substrat en molybdène, où l'on peut penser que la texture même de celui-ci s'oppose à une orientation préférentielle trop systématique, l'ensemble des microcristaux croît avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Cette parfaite orientation des cristallites conduit à une grande homogénéité de la surface des couches et à une croissance préférentielle des cristallites suivant l'axe c .

La bande interdite obtenue par mesure d'absorption optique, ainsi que les énergies de liaison des raies $\text{Mo}3d$ et $\text{Te}3d$ en X.P.S. sont en bon accord avec les valeurs connues pour les monocristaux. On peut donc en conclure que les couches obtenues ont la structure de MoTe_2 stœchiométrique. La très forte orientation préférentielle des couches, leur bon état de surface, ainsi que la croissance préférentielle des cristallites suivant l'axe c permettent d'envisager leur utilisation dans le domaine des cellules photoélectrochimiques.

Cependant si la taille des cristallites et leur bonne orientation sont très prometteuses, il est difficile d'obtenir de façon reproductible des couches de composition correcte. Par ailleurs la valeur de la bande interdite du MoTe_2 est un peu faible pour les applications dans le domaine photovoltaïque. Nous savons [12] qu'il est très facile d'obtenir des couches de MoSe_2 stœchiométriques de structure hexagonale dont la bande interdite est de l'ordre de 1,1 eV. Cependant ces dernières couches présentent le désavantage d'être constituées de cristallites de petites tailles et faiblement orientées, d'où la grande influence des joints de grains sur la conductivité [13]. C'est pourquoi nous envisageons de réaliser des couches de $\text{MoTe}_{2-x}\text{Se}_x$ pour chercher à optimiser la valeur de la bande interdite et à faciliter l'obtention de couches « stœchiométriques », tout en gardant la taille des cristallites du MoTe_2 et leur bonne orientation.

Bibliographie

- [1] BERGMAN E., MELET G., MULIER C. et SIMON-VERMOT A., *Tribol. Int.* **14** (1981) 329.
- [2] LEWERENZ H. J., TRIBUSCH H., SPIESSER M., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 700.
- [3] KETTAF M., CONAN A., BONNET A., BERNEDE J. C., à paraître dans *J. Phys. Chem. Solids*.
- [4] SPIESSER M., ROUXEL J., *C.R. Hebdo Sean. Acad. Sci. II* (1983) 328.
- [5] WAGNER C. D., RIGGS W. M., DAVIS L. M., MOULDER F. et MUILENBERG G. E., *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronic Eden Prairie M.N. (1979).
- [6] WEN-YAUNG LEE and GREISS R. H., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 1351.
- [7] JANDA M., KUBOVY A., *Phys. Status Solidi a* **35** (1976) 391.
- [8] KAEBLE E. F., *Hand Book of X rays* (New York, McGraw-Hill) 1967.
- [9] BICHSEL R., LEVY F., *Thin Solid Films* **124** (1985) 75.
- [10] GOLDBERG A. M., BEAL A. R., LEVY F. A., DAVIS E. A., *Philos. Mag.* **32** (1975) 367.
- [11] BONNET A., Thèse d'Etat, Nantes (1986).
- [12] BERNEDE J. C., MALLOUKY A., POUZET J., *Mater. Chem. Phys.* **20** (1988) 571.
- [13] BERNEDE J. C., MALLOUKY A., POUZET J., *Phys. Status Solidi A* **111** (1989) 181.