

Couches Minces Photoconductrices de WSe₂ Obtenues par Réaction entre Constituants en Présence d'une Fine Couche de Nickel

N. Guettari⁽¹⁾, A. Khelil⁽¹⁾, J. Ouerfelli⁽²⁾, N. Hamdadou⁽¹⁾, J.C. Bernède⁽²⁾, A. Conan⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Physique des Matériaux et Composants pour l'Electronique
Université d'Oran Es-Sénia, BP 1642, Oran, Algérie

⁽²⁾ Groupe de Physique du Solide pour l'Electronique
Equipe Couches Minces et Matériaux Nouveaux. FST de Nantes
2, Rue de la Houssinière, BP 92208, 44322 Nantes cedex 3, France

(Accepté le 20.06.1998)

Résumé - Des couches minces photoconductrices de WSe₂ ont été obtenues par la technique des feuillets superposés de tungstène (W) et de sélénium (Se), dite aussi réaction à l'état solide entre constituants, sur une fine couche de nickel déposée au préalable sur du mica. Cette structure est soumise à un traitement thermique à 1093 K pendant demi-heure sous flux d'argon. A l'issue des premières caractérisations de diffraction de rayons X, les couches obtenues étaient partiellement oxydées et déficitaires en sélénium, cela nécessite un recuit sous atmosphère de sélénium. Les couches en fin d'élaboration, cristallisent dans la structure attendue du 2H-MoS₂, avec une meilleure texturation et une orientation préférentielle des cristallites à ce que leur axe c soit perpendiculaire au plan du substrat. Ces couches ont été caractérisées ensuite par microscopie électronique à balayage, microsonde électronique, spectroscopie de photoélectrons (XPS), ainsi que par mesure de conductivité et de photoconductivité. La conductivité à température ambiante est de 0,5 (Ω.cm)⁻¹, le photocourant mesuré est de l'ordre de 0,1 μA.

Summary - Wse₂ films have been obtained by solid state reaction between the constituents sequentially deposited in thin film form, onto a thin Ni layer. The samples were post annealed at 1093 K for half an hour under an argon flow. The films obtained were crystallized in the hexagonal structure expected, they were partly oxidized and there is a tungsten excess. Therefore the films were reduced in selenium atmosphere, and were post-annealed under vacuum. At the end of process, the films are stoichiometric and textured with c axis of the crystallites perpendicular to the plane of the substrate. The films are photoconductive with a photocurrent of about 0,1 μA.

Mots clés: Couches minces - Réaction à l'état solide - F(001) - Couche de nickel - Photoconductivité.

1. INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude de couches minces pour la réalisation de photopiles. Les dichalcogénures des métaux de transition, sont des semi-conducteurs qui ne cessent de susciter, un intérêt croissant pour la conversion de l'énergie photovoltaïque. Des rendements de 17 % ont été obtenus pour le diséléniure de tungstène WSe₂ en monocristal [1]. Pour des raisons économiques, il est intéressant d'obtenir ce semi-conducteur en couches minces. Si les couches minces réalisées sont généralement stoechiométriques et cristallisent dans la structure hexagonale attendue du polytype 2H-MoS₂, elles ne sont pas photoconductrices [2, 4]. Récemment, Salitra et al. [5] ont montré que des couches aux propriétés photoconductrices sont obtenues, lorsqu'ils introduisent du nickel entre le substrat et la couche mince.

Dans cette étude, nous montrons que la couche de nickel est aussi active lorsqu'on réalise une structure de multi-feuillets de WSe₂ par réaction entre constituants sous atmosphère neutre. La méthode d'obtention utilisée est une technique simple et peu coûteuse, elle a été dénommée 'réaction à l'état solide entre les constituants déposés séquentiellement'.

2. PREPARATION DES COUCHES

2.1 Méthode de dépôt

Avant tout dépôt de tungstène et de sélénium, les substrats de mica sont nettoyés, et une fine couche de nickel (10 à 15 nm) est déposée par canon à électrons électromagnétique. La technique des feuillets superposés, consiste en la superposition successive de feuillets de tungstène (10 nm) déposés par pulvérisation radiofréquence sous pression d'argon de $4,5 \cdot 10^{-2}$ torr avec une vitesse de l'ordre de $0,6 \text{ \AA/s}$, et de feuillets de sélénium (40 nm) évaporés thermiquement avec une vitesse de l'ordre de 15 \AA/s de façon à obtenir la séquence W/Se/W/Se..... W/Se. Ces couches sont déposées dans le rapport W/Se = 1/3, typiquement 4 à 6 feuillets de W/Se, ce qui amène à des couches d'épaisseur de l'ordre de 200 à 250 nm à la fin du processus de cristallisation. La dernière couche de sélénium est de l'ordre de 500 à 1000 nm afin de protéger le tungstène contre l'oxydation en surface, lors du transfert des échantillons de l'enceinte de dépôt vers le dispositif de cristallisation.

2.2 Cristallisation des couches dans un réacteur ouvert

Les échantillons sont introduits dans un réacteur ouvert. Avant le recuit, le tube en silice est mis sous vide. On chauffe ensuite l'échantillon à 373 K pour éliminer toute vapeur d'eau. Un flux d'argon est introduit dans le tube en silice 20 l/h et on chauffe enfin l'échantillon à une température variant entre 1073 K et 1123 K pendant une demi-heure.

3. CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DES COUCHES

La température de recuit optimum permettant d'obtenir des couches bien cristallisées est de l'ordre de 1093 K. La figure 1a montre le diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de WSe₂ recuite à 1093 K pendant 1/2 h. Comme on peut le constater, les couches cristallisent dans le système hexagonal du polytype 2H-MoS₂. Par la présence des pics (001), l'orientation des cristallites présentant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est prédominante. Nous regroupons dans le tableau 1, les valeurs de la taille des grains (D_{002}) suivant la direction principale (002), leur orientation $F(001)$ suivant la direction (001) et les paramètres a et c de la maille hexagonale.

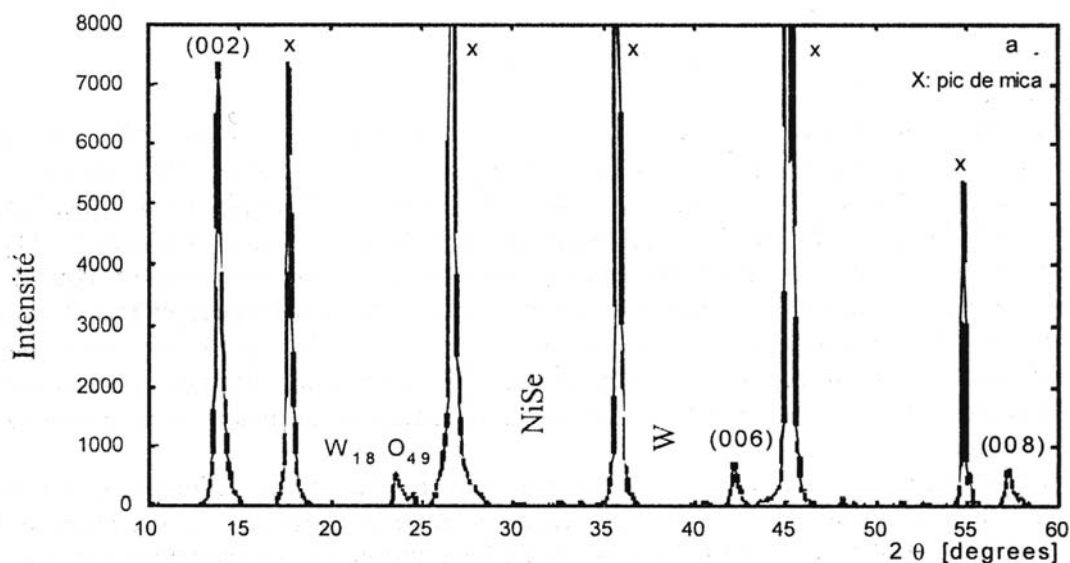


Fig. 1a: Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de WSe₂ recuite sous flux d'argon à 1093 K pendant ½ heure

Tableau 1: Orientation préférentielle et taille des grains

Température de recuit (K)	D ₀₀₂ (nm)	F(001) (%)	FWHM (deg)	D ₀₀₂ (nm)	a (nm)	B (nm)
1093	0,6390	0,91	0,2504	114,28	0,3253	1,2780

La texturation de la couche est meilleure, l'orientation suivant le plan est nettement améliorée, comparée avec les couches élaborées sans présence de nickel (sans nickel, F(001) = 64 %) [6, 7]. On repère tout de même sur la figure 1a des pics attribuables à un oxyde de tungstène et au tungstène, dus à la migration du Se durant le recuit avant la fin de la cristallisation.

Les figures 2 et 3 et le tableau 2 résument les résultats de l'étude de la composition des couches élaborées et la contamination en oxygène par l'analyse de spectroscopie de photoélectrons (XPS). Les figures 2 et 3a représentent respectivement la raie de sélénium Se 3d attribuée au composé WSe₂ et la raie du tungstène W4f qui se décompose en deux doublets, le premier doublet de W lié au WSe₂, ceci montre que le composé WSe₂ s'est formé, et le deuxième celui du W lié à l'oxygène. L'intensité de ce dernier diminue lorsqu'on réalise un décapage d'une minute (Fig. 3b), ce qui montre que l'oxydation n'est localisée qu'en surface de la couche. Cela est confirmé aussi par la photo de microscopie électronique à balayage (Fig. 4a), deux types de structures coexistent ensemble, une structure granulaire et des cristallites sous forme d'aiguilles correspondant à l'oxyde de tungstène localisés en surface de la couche.

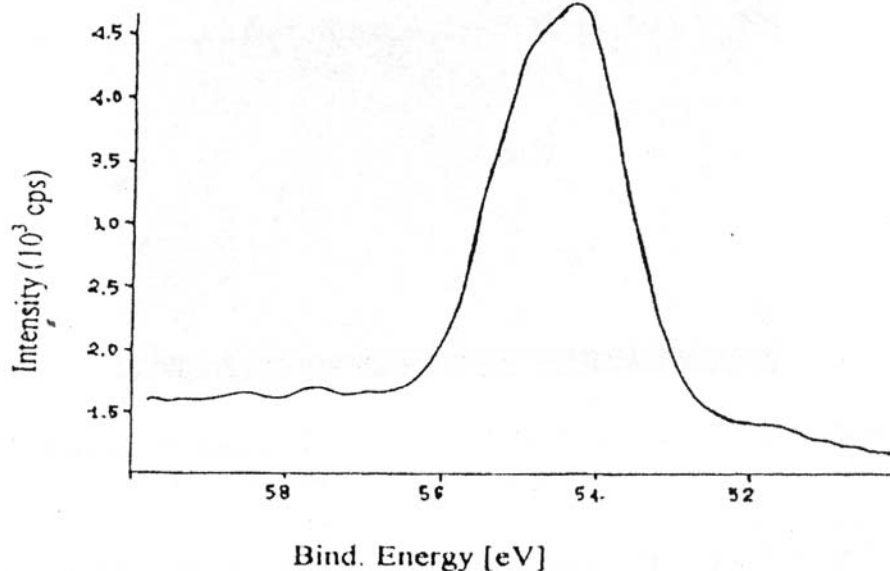


Fig. 2: Spectre d'XPS de la raie de sélénium (Se3d) d'une couche mince de WSe₂ après recuit sous flux d'argon à 1093 K pendant ½ heure

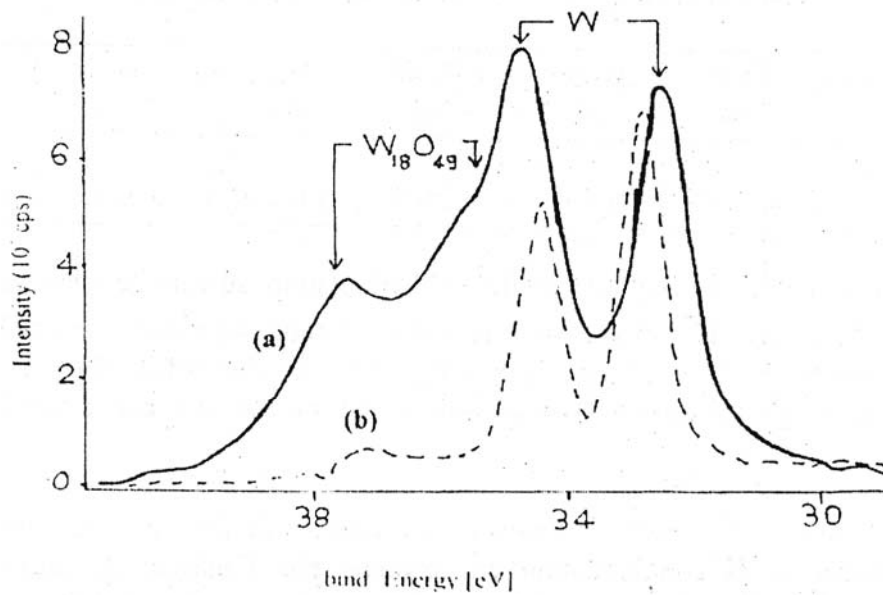


Fig. 3: Spectre d'XPS de la raie de tungstène (W4f) d'une couche mince de WSe_2
 a) recuite sous flux d'argon à 1093 K pendant $\frac{1}{2}$ heure
 b) recuite sous flux d'argon à 1093 K pendant $\frac{1}{2}$ heure, après une minute de décapage ionique

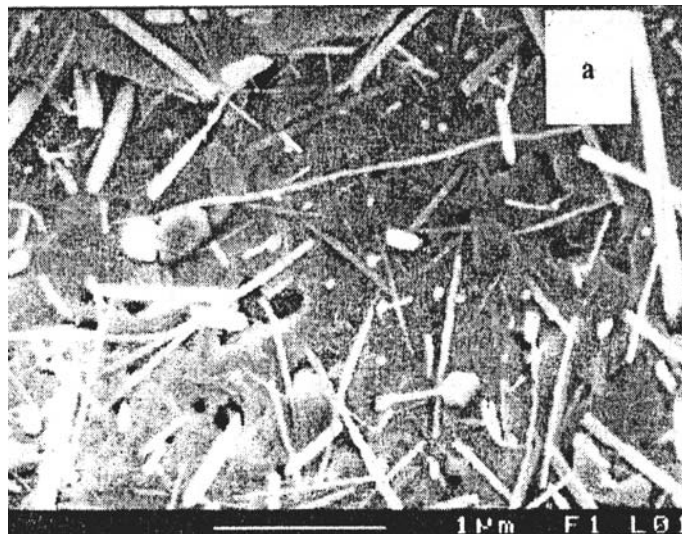


Fig. 4a: Visualisation au MEB de la surface de la couche mince de WSe_2 après recuit sous flux d'argon

Dans le but d'avoir des couches stœchiométriques et non oxydées, nous avons effectué un 2^{ème} recuit sous atmosphère de Se à 823 K pendant 16 h. Ce procédé permet la substitution de l'oxygène par le sélénium. Un recuit sous vide dynamique s'avère nécessaire pour sublimer l'excès de Se condensé à la surface des couches lors du refroidissement du tube du 2^{ème} recuit (Tab. 2).

En fin de traitement thermique d'autres analyses sont réalisées. La figure 1b, montre que la couche est bien texturée et que l'oxydation est pratiquement réduite, le rapport des intensités respectives de la raie de diffraction de l'oxyde de tungstène $W_{18}O_{49}$ et de celle de WSe_2 -002 a été ramené de 0,07 avant recuit sous atmosphère de Se à 0,01 après ce recuit, ce qui confirme

Tableau 2: Analyse quantitative et qualitative par XPS des couches minces de WSe₂ en fin de traitement thermique

Couche obtenue Avec nickel	Composition chimique et. %		Energie de liaison (eV)			
	Se	W	Se3d	W4f _{7/2}	W4f _{5/2}	ΔE Se3d-W4f _{7/2}
Après recuit sous flux d'Ar (1093 K - ½ h)	48 50*	52 50*	54,6	34,55	32,40	20,05
Après recuit sous atmosphère de Se (823 K - 16 h)	75	25	54,8	34,45	32,20	20,30
Après recuit sous vide dynamique (723 K - 4 h)	66 67*	34 33*	54,6	34,45	32,25	20,10
Couche de WSe ₂ Obtenue sans nickel [4, 6]	68	32	54,5	34,40	32,25	20,10
Poudre de référence	68	32	54,5	34,35	32,2	20,15

* Résultats de la microanalyse

par ailleurs, que l'oxyde n'existait qu'à la surface de la couche. Le spectre XPS (Fig. 3c) confirme les résultats de diffraction de rayons X, la majorité des cristallites d'oxyde ont disparu, les grains apparent sont typiquement ceux des dichalcogénures de métaux de transition [8] (Fig. 4b). Les couches obtenues à la fin sont stoechiométriques aux incertitudes de mesure près en se référant à la composition de la poudre de WSe₂.

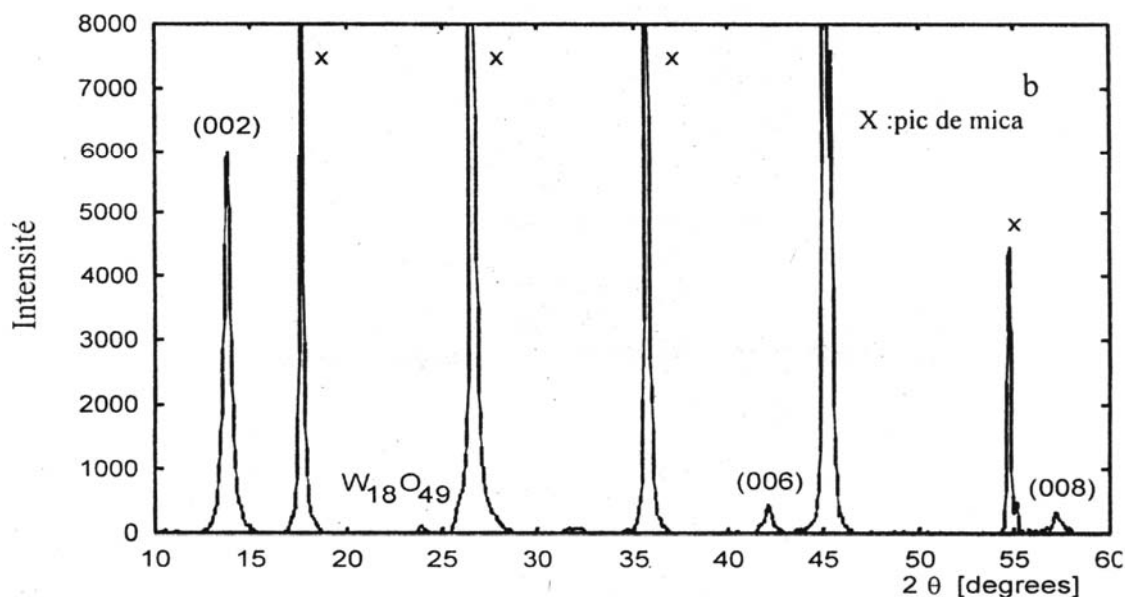


Fig. 1b: Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de WSe₂ Rechargée en sélénium (recuite sous flux d'Argon à 1093 K pendant ½ heure + recuite sous vapeur de Se 823 K pendant 16 heures + recuite sous vide dynamique 723 K pendant 4 heures)

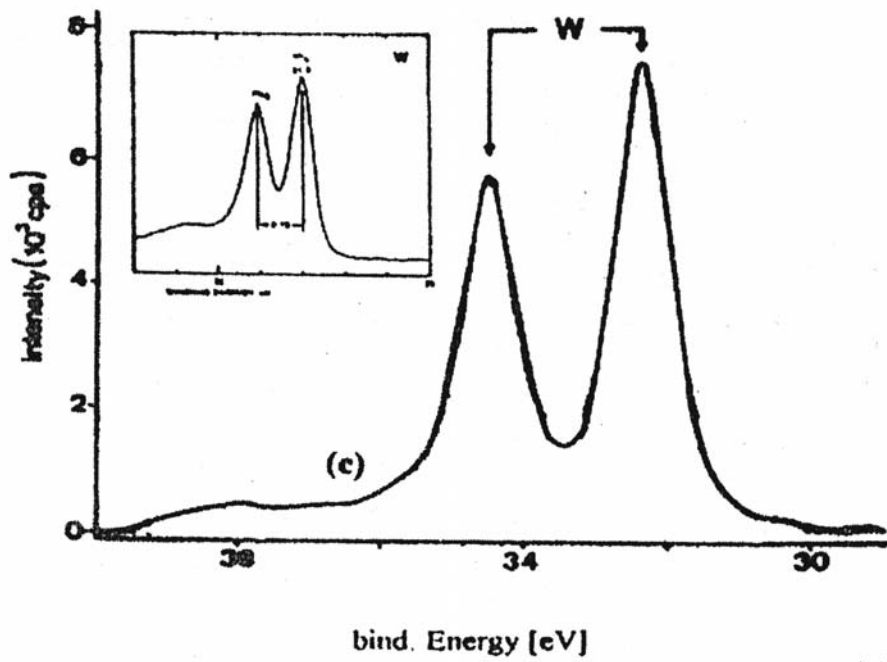


Fig. 3c: Spectre d'XPS de la raie de tungstène (W4f) d'une couche mince de WSe_2 (recuite sous flux d'argon 1093 K pendant $\frac{1}{2}$ heure + recuite sous vapeur de Se 823 K pendant 16 heures + recuite sous vide dynamique 723 K pendant 4 heures)

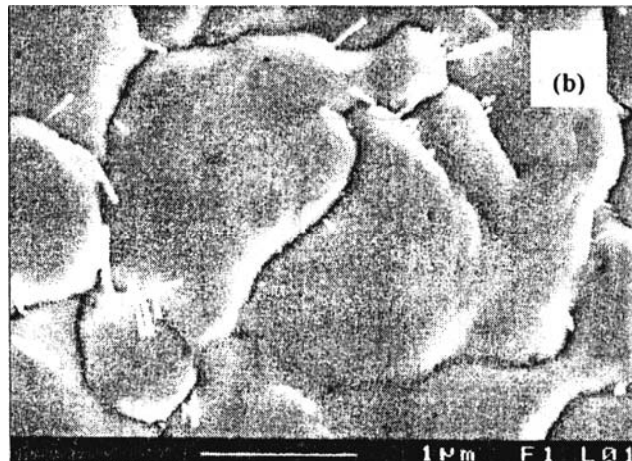


Fig. 4: Visualisation au MEB de la surface de la couche mince de WSe_2 A la fin du traitement thermique (recuite sous flux d'argon 1093 K pendant $\frac{1}{2}$ heure + recuite sous vapeur de Se 823 K pendant 16 heures + recuite sous vide dynamique 723 K pendant 4 heures)

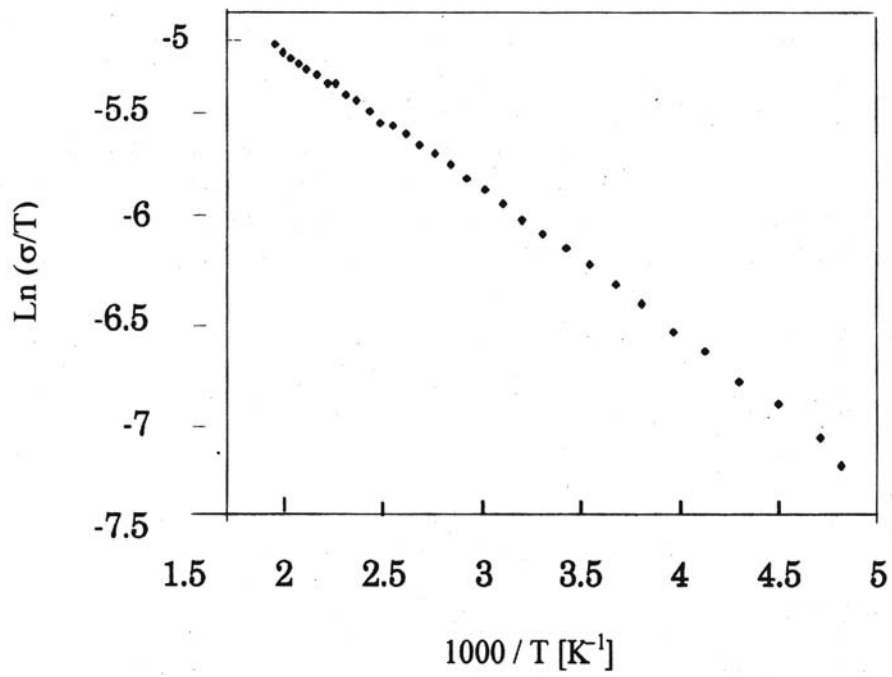


Fig. 5: Evolution de la conduction électrique en fonction de la température d'une couche mince de WSe_2

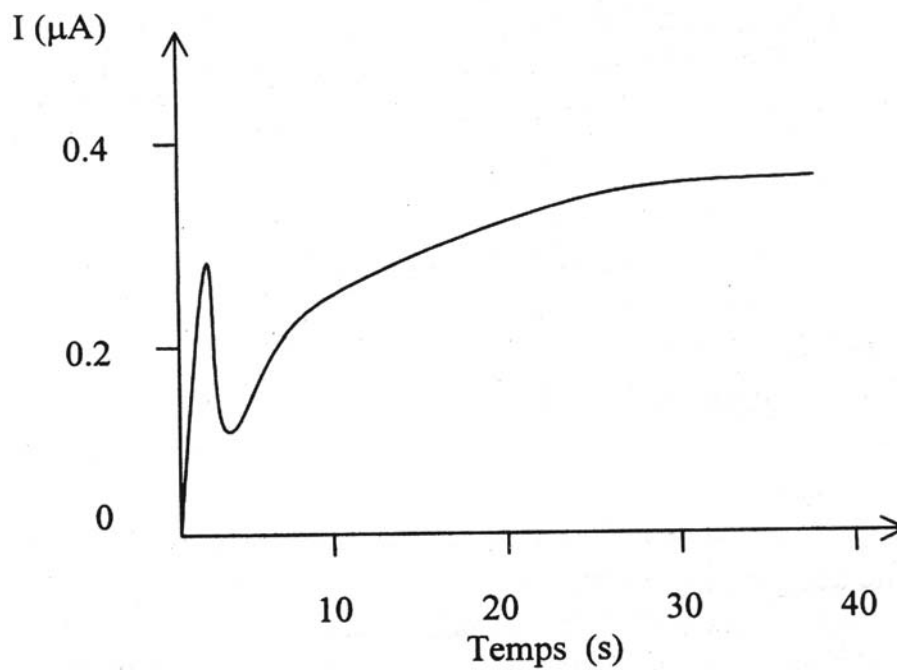


Fig. 6: Spectre de photocourant d'une couche mince de WSe_2

4. CARACTERISATION ELECTRIQUE ET PHOTOELECTRIQUE

Les mesures électriques des couches minces de WSe_2 , ont été réalisées, à l'aide d'un électromètre à haute impédance d'entrée (Keithley). Des contacts d'or ont été utilisés pour leur ohmicité. La courbe représentée en figure 5 donne l'évolution de la conductivité en fonction de la température, qui se manifeste sous forme d'une droite. Cette évolution est interprétée par le modèle de Seto [9], ce qui est témoin de l'homogénéité des couches. La conductivité à l'ambiante est de l'ordre de $0,5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, valeur inférieure de quatre ordre de grandeur à celle des monocristaux ($2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) [10]. La hauteur de barrière de potentiel est de l'ordre de 0,14 eV.

Les mesures de photoconductivité ont été effectuées au sein du LEMME de l'Université de Bordeaux I. par un laser (He/Ne) d'une longueur d'onde de 623,8 nm et d'une puissance de 850 watt. La variation du photocourant avec le temps est donnée en figure 6. Le photocourant moyen enregistré est de l'ordre de 0,1 μA .

5. DISCUSSION ET CONCLUSION

Tenne [5] a observé la formation de liaisons faisant intervenir le nickel déposé au niveau de l'interface substrat/couche. La formation d'une phase liquide (Ni_xSe_y) jouera le rôle d'un substrat liquide qui initiera la croissance de la couche. Nous avons remarqué l'apparition de pics qui correspondent à un composé se formant avec le nickel (Ni-Se) dans les diagrammes de rayons X. Ainsi la phase de Ni-Se a été effectivement mise en évidence.

Nos résultats ne semblent pas contredire ceux de Terme, les couches minces de WSe_2 obtenues par la technique des feuillets superposés déposés sur une fine couche de nickel sont de qualité cristalline nettement supérieure à celles obtenues sans nickel [4, 6]. Ainsi, on obtient une meilleure orientation préférentielle (90 %), des grains de grande taille de l'ordre de 500 nm; une composition stoechiométrique, une conductivité électrique plus importante que celle obtenue antérieurement sans nickel [4, 6] et enfin les couches sont photoconductrices.

NOMENCLATURE

WSe_2	: Le diséléniure de tungstène
D_{001}	: Distance inter-réticulaire (nm)
$F(001)$: Orientation préférentielle des grains dans la direction (001), c'est-à-dire l'axe c perpendiculaire au plan du substrat
FWHM	: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de Rayons X (degré)
D_{001}	: Taille des grains dans la direction (001)
A, c	: Paramètres de la maille hexagonale (nm)
Se3d, $\text{W}4f_{7/2}$ et $\text{W}4f_{5/2}$: respectivement la raie 3d de Se, la raie $\text{W}4f_{7/2}$ du W et la raie $\text{W}4f_{5/2}$ du W
$\Delta E (\text{Se}3d\text{-W}4f_{7/2})$: variation de l'énergie de liaison entre les raies Se3d et $\text{W}4f_{7/2}$

REFERENCES

- [1] G. Prasad and O.N. Srivastava, J. Phys. D: Appl. Phys., 21, 1028, 1988.
- [2] M. Regula, C. Ballif, J.M. Moser and F. Lévy, Thin Solid Films, 280, 67, 1996.
- [3] E.A. Ponomarev, M. Neumarui-Spallart, O. Hodes, C. Lévy-Clément, Thin Solid Films 280, 86, 1996.

- [4] H. Essaïdi, J. C. Bernède, J. Pouzet and M. Zoeter, *Materials Science and Engineering*, B 26, 67, 1996.
- [5] G. Salitra, G. Hodes, E. Klein and R. Tenne, *Thin Solid Films*, 245, 180, 1994.
- [6] S. Benhida, J.C. Bernède, J. Pouzet and A. Barreau, *Thin Solid Films*, 224, 39, 1993.
- [7] M. Janda and A. Kubovy, *Phys. Stat. Solidi (a)*, N°35, 311, 1976.
- [8] J. Rouxel, '*Des solides à Moins de Trois Dimensions*', *Pour la Science*, N°165, 64, 1991.
- [9] J.W. Selo, *J. Appl. Phys.*, 46, 5247, 1975.
- [10] S.H. El-Malawy and B.I. Evans, *J. Appl. Crystallogr.*, 94, 1976.