N° d'ordre NNT : 2016LYSE1075

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

effectuée à

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale de Chimie (N°206)

Spécialité Chimie

Soutenue publiquement le 31 mai 2016 par

Stéphane Cadot

Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie, Physique et Électronique de Lyon

Élaboration de monocouches de dichalcogénures de métaux de transition du groupe (VI) par chimie organométallique de surface

Devant le jury composé de

M. Julien BACHMANN, Professeur à l'Université Friedrich-Alexander d'Erlangen-Nürnberg : Rapporteur

M. Daniel LINCOT, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP), Paris : Rapporteur

M. Stéphane DANIELE, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL) : Examinateur

M. Andy ZAUNER, Ingénieur de recherche chez Air Liquide, Paris : Examinateur

Mme Elsje Alessandra QUADRELLI, Directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés (C2P2), Lyon : Directrice de thèse

M. François MARTIN, Ingénieur de recherche au CEA LETI, Grenoble : Co-directeur de thèse

Mme Chloé THIEULEUX, Chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés (C2P2), Lyon : Invitée

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est - Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directrice : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directrice : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directrice : Mme Caroline FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. Jean-Claude PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y. VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E. PERRIN
École Supérieure de Chimie Physique Électronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
École Supérieure du Professorat et de l'Éducation	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à la plateforme nanochimie du laboratoire C2P2 (à Lyon), dans le cadre de sa collaboration avec le CEA de Grenoble.

Je tiens en premier lieu à remercier les membres du jury, M. Julien Bachmann, M. Stéphane Danièle, M. Daniel Lincot et M. Andy Zauner pour avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi que Mme Chloé Thieuleux, qui a accompagné ce projet et accepté de faire partie du jury en qualité d'invitée.

Je remercie également mes encadrants, Alessandra Quadrelli et François Martin, pour m'avoir proposé ce sujet, pour leurs conseils et leur aide, mais surtout pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Merci à Alessandra pour toutes les discussions scientifiques mais aussi pour son enthousiasme et son soutien dans les moments difficiles, et merci à François pour sa disponibilité, sa passion pour la chimie, et pour tout ce qu'il m'a fait découvrir en m'ouvrant les portes du CEA.

Je tiens aussi à remercier Laurent Vandroux et Cécile Moulin du Service des procédés de Dépôts du Département des Technologies Silicium du CEA (DTSI/SDEP) pour leur soutien, ainsi que toutes les personnes qui se sont impliquées dans la caractérisation des échantillons au cours de ma thèse. Merci à François Bertin, pour la coordination des analyses à la Plateforme de Nanocaractérisation du CEA (PFNC), à Denis Rouchon pour la spectroscopie Raman, à Denis Mariolle pour l'AFM, à Olivier Renault et Mathieu Frégnaux pour l'XPS, et à Marc Veillerot pour la SIMS. Merci également à Emmanuel Nolot et Agathe André (DTSI) pour la fluorescence X, l'ellipsométrie et la XRR, ainsi qu'à Céline Ribière pour la MEB, et enfin à Hanako Okuno et Yannick Martin (INAC) pour la TEM. J'adresse aussi mes remerciements à Liliane Perroud, qui s'est toujours arrangée pour que mes commandes de wafer soient prêtes lors de mes passages à Grenoble, à Aurélie Rouxel, pour avoir réussi à valider tous mes ordres de mission envoyés à la dernière minute, et à Jean-Sébastien Caron pour l'approvisionnement des pièces du réacteur. Enfin, merci à Rémy Gassilloud, pour nos discussions pendant la semaine de conférences à l'ALD 2015, pour la petite excursion aux chutes de Multnomah, et pour la visite des équipements ALD en salle blanche.

Mes remerciements s'adressent d'autre part à l'équipe du C2P2, en particulier à Laurent Veyre pour ses nombreux conseils techniques, et sans qui je ne me serais certainement jamais lancé dans le montage du réacteur, mais aussi à tous les étudiants ou chercheurs avec qui j'ai pu échanger autant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. Merci à Kai, toujours disponible pour venir en aide aux thésards dans l'ignorance, à Frédéric pour les discussions non scientifiques vitales pour la santé du cerveau, à Henri et Thibault, qui ont partagé ma passion pour les thiols, et enfin à Delphine et Audrey, pour leur dynamisme et pour nos petits footings pas du tout assidus, mais qui permettaient de s'évader un peu de la routine.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Thierry Tizon, Gérard Privat et tout le personnel du service technique de CPE Lyon, pour m'avoir permis de réaliser certaines pièces du réacteur dans leur atelier, dont les panneaux en inox et en polycarbonate, ainsi que l'insert en aluminium de la cartouche chauffante, qui a été usiné par Fabrice Campoli.

Enfin, ces remerciements ne pourraient s'achever sans une pensée pour mes parents et pour tous ceux qui me sont chers, qui m'ont soutenu pendant ces trois dernières années et à qui je n'ai accordé en retour que trop peu d'attention.

Résumé

Le disulfure de molybdène (MoS_2) est un composé lamellaire de la famille des dichalcogénures de métaux de transition utilisé depuis près d'un siècle comme lubrifiant solide et catalyseur d'hydrotraitement. Depuis la découverte en 2010 de ses propriétés de photoluminescence et de conduction (semiconducteur possédant un gap direct) lorsqu'il est isolé à l'état d'une seule monocouche, ce nouveau matériau 2D a suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique et permis d'envisager de nombreuses applications dans le domaine de l'énergie ou pour la réalisation de composants électroniques. Au-delà du disulfure de molybdène, cette découverte s'étend également à d'autres dichalcogénures (WS_2, NbS_2, $MoSe_2$, WSe_2,…) dont la combinaison des propriétés avec celles d'autres matériaux 2D déjà connus (graphène, h-BN,…) offre davantage de possibilités. Aujourd'hui, la réalisation de nombreux prototypes en laboratoire, principalement assemblés à partir de monocouches exfoliées, a pu démontrer le potentiel applicatif de ces matériaux, justifiant la nécessité de mettre au point des méthodes de synthèse qui permettront l'élaboration de dichalcogénures 2D à une échelle industrielle.

Dans ce contexte, où semble actuellement être privilégié le développement de procédés de CVD à très haute température nécessitant des temps de croissance élevés et l'utilisation de substrats épitaxiés, nous avons décidé d'évaluer le potentiel d'une approche à basse température par des méthodes de dépôt en phase vapeur sur silice amorphe. Ce travail nous a ainsi permis d'identifier plusieurs couples de précurseurs pouvant se prêter au dépôt par CVD ou par ALD de couches minces amorphes de sulfure de molybdène ou de tungstène à moins de 250°C, puis de démontrer leur capacité à se réorganiser en monocouches de MoS_2 et WS_2 cristallines par un simple recuit thermique sous atmosphère inerte.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 - ÉTAT DE L'ART, PROBLEMATIQUES ET STRATEGIE D'ETUDE 3

INTRODUCTION 4

I. MoS_2 : STRUCTURE, PROPRIETES ET APPLICATIONS 5

I. 1. Propriétés physicochimiques 5

I. 1. a. Structure et changements de phases 5

I. 1. b. Propriétés optiques et électroniques 9

I. 1. c. Réactivité chimique 10

I. 2. Domaines d'application principaux 11

I. 2. a. Tribologie 11

I. 2. b. Catalyse 11

I. 3. 2010 : Naissance des dichalcogénures 2D 17

I. 3. a. Propriétés optiques du MoS_2 en monocouche 17

I. 3. b. Perspectives d'application 18

II. METHODES D'ELABORATION DE MONOCOUCHES DE MoS_2 19

II. 1. Méthodes physiques 19

II. 1. a. Exfoliation 19

II. 1. b. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) 20

II. 2. Méthodes chimiques 21

II. 2. a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 21

II. 2. b. Dépôt par couche atomique (ALD) 24

PROBLEMATIQUES ET STRATEGIE D'ETUDE 27

CHAPITRE 2 - ÉLABORATION DE COUCHES MINCES DE MoS_2 ET WS_2 PAR CVD 29

INTRODUCTION 30

ANALYSE DE LA LITTERATURE ET MISE EN PLACE DE LA STRATEGIE D'ETUDE 31

I. PRECURSEURS POUR LE DEPOT DE MoS_2 PAR CVD 31

I. 1. Dépôt de MoS_2 par décomposition thermique d'un complexe de molybdène soufré 31

I. 2. Dépôt de MoS_2 par réaction de H_2S avec un halogénure de molybdène 32

I. 3. Dépôt de MoS_2 par réaction de H_2S avec l'hexacarbonylmolybdène 33

I. 4. Propriétés physicochimiques de l'hexacarbonylmolybdène 33

II. ALTERNATIVES A H_2S POUR LA SULFURATION DE L'HEXACARBONYLMOLYBDENE 35

II. 1. Soufre élémentaire 35

II. 2. Précurseurs pouvant extruder du soufre à température modérée 35

II. 3. Disulfures et thiols aliphatiques 36

RESULTATS ET DISCUSSION 37

III. FORMATION DE MoS_2 A PARTIR DE L'HEXACARBONYLMOLYBDENE ET DU DISULFURE DE DIMETHYLE 37

III. 1. Réaction du DMDS avec $Mo(CO)_6$ et caractérisation du produit obtenu 37

III. 2. Décomposition thermique du thiolate $[Mo(SCH_3)_3]$ 39

III. 3. Dépôt par CVD 41

IV. TEST DE PLUSIEURS PRECURSEURS SOUFRES ET SELECTION DU 1,2-ETHANEDITHIOL 46

IV. 1. Influence de la nature du précurseur soufré sur la composition du dépôt 46

IV. 2. Étude de la réactivité du 1,2-éthanedithiol avec l'hexacarbonylmolybdène 49

V. UTILISATION DU COUPLE $Mo(CO)_6/HS(CH_2)_2SH$ POUR L'OBTENTION DE MONOCOUCHES DE MoS_2 50

V. 1. Adaptation des conditions expérimentales 50

V. 1. a. Choix d'un substrat adapté à la visualisation de monocouches 51

V. 1. b. Passage en CVD pulsée 52

V. 1. c. Augmentation de la température de recuit 52

V. 2. Obtention des couches minces de MoS_2 53

V. 2. a. Analyse du dépôt avant recuit 53

V. 2. b. Analyse du dépôt après recuit sous argon à 800°C 55

VI. EXTENSION DU PROCEDE AU DEPOT DE WS_2 62

VI. 1. Analyse du dépôt avant recuit 62

VI. 2. Analyse du dépôt après recuit sous argon à 800°C 64

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 70

CHAPITRE 3 - ÉLABORATION DE MONOCOUCHES DE MoS_2 PAR ALD 73

INTRODUCTION 74

ANALYSE DE LA LITTERATURE ET MISE EN PLACE DE LA STRATEGIE D'ETUDE 75

I. L'IMPORTANCE DE LA CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DE SURFACE EN ALD 75

I. 1. Les symptômes d'une réactivité de surface mal maitrisée 75

I. 2. Description d'une surface de silice et de sa réactivité 77

I. 3. Choix des substrats et légitimité du transfert 3D → 2D 79

II. CHOIX DES PRECURSEURS POUR LE DEPOT DE MoS_2 PAR ALD 81

II. 1. Précurseur du molybdène 81

II. 1. a. Halogénures de molybdène 82

II. 1. b. Hexacarbonylmolybdène 84

II. 1. c. Bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI) 84

II. 1. d. Sélection d'un complexe volatil du molybdène(IV) 84

II. 2. Précurseur du soufre 87

RESULTATS ET DISCUSSION 89

III. CONDITIONS EXPERIMENTALES 89

III. 1. Synthèse et stabilité thermique du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) 89

III. 2. Température de dépôt 91

III. 3. Conditions de recuit 92

IV. ÉTUDE DES MECANISMES DE DEPOT SUR NANOBILLES DE SILICE 93

IV. 1. Caractérisation des espèces de surface après chaque pulse 93

IV. 1. a. Méthode de dépôt 93

IV. 1. b. Suivi du dépôt par spectroscopie infrarouge et analyses élémentaires 94

IV. 2. Étude de l'étape de recuit 102

IV. 2. a. Mise en évidence de la formation de MoS_2 102

IV. 2. b. Suivi in situ de la thermolyse du précurseur 104

V. DEPOT PAR ALD SUR WAFER : OBTENTION D'UNE MONOCOUCHE DE MoS_2 110

V. 1. Conditions expérimentales 110

V. 2. Caractérisation du dépôt obtenu 111

V. 2. a. Échantillon recuit à 800°C sous argon 111

V. 2. b. Échantillon recuit à 450°C sous hydrogène 116

V. 3. Nature de l'interface SiO_2-MoS_2 121

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 124

CONCLUSIONS GENERALES 126

CHAPITRE 4 - PARTIE EXPERIMENTALE 129

I. METHODES DE SYNTHESE DES PRECURSEURS ET PREPARATION DES SUBSTRATS 130

I. 1. Généralités 130

I. 2. Procédures de synthèse des précurseurs 131

I. 2. a. Synthèse du tetrakis(diméthylamino)molybdène(IV) : $Mo(NMe_2)_4$ 131

I. 2. b. Synthèse de la 1,4-dithiine 132

I. 2. c. Synthèse de thiolates de molybdène à partir de $Mo(CO)_6$ 132

I. 3. Préparation et caractéristiques des substrats 133

I. 3. a. Nanobilles de silice 133

I. 3. b. Wafers de silicium 133

II. REACTEURS ET PROTOCOLES DE DEPOTS 134

II. 1. Réacteur de CVD à flux convectif (génération 1) 134

II. 1. a. Fonctionnement du réacteur 134

II. 1. b. Procédure standard de dépôt 135

II. 2. Réacteur mixte CVD/ALD à flux continu (génération 2) 136

II. 2. a. Fonctionnement du réacteur 136

II. 2. b. Procédure de chargement-déchargement de l'échantillon dans le réacteur 142

II. 2. c. Procédure de dépôt par CVD 143

II. 2. d. Procédure de dépôt par ALD 144

II. 3. Procédure de dépôt par ALD sur silice en poudre 145

II. 4. Procédures de recuit 146

III. OUTILS ANALYTIQUES 147

III. 1. Suivi *in situ* de la décomposition thermique d'un thiolate de molybdène 147

III. 2. Suivi *in situ* de la cristallisation du sulfure de molybdène sous hydrogène 147

III. 3. Analyse des gaz 147

III. 4. Analyse des liquides et poudres 148

III. 4. a. Résonnance magnétique nucléaire (RMN) en milieu liquide 148

III. 4. b. Microanalyse élémentaire 148

III. 4. c. Analyse thermogravimétrique 148

III. 4. d. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (DRIFT) 148

III. 4. e. Diffractométrie de rayons X (XRD) 148

III. 4. f. Microscopie électronique en transmission (TEM) 149

III. 5. Analyse des surfaces (dépôts sur wafers) 149

III. 5. a. Spectroscopie Raman 149

III. 5. b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 149

III. 5. c. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) 149

III. 5. d. Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDXRF) 150

III. 5. e. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et réaction nucléaire (NRA) 150

III. 5. f. Réflectométrie de rayons X (XRR) 150

III. 5. g. Ellipsométrie spectroscopique (SE) 150

III. 5. h. Microscopie à force atomique (AFM) 151

III. 5. i. Microscopie électronique à balayage (MEB) 151

III. 5. j. Microscopie électronique en transmission (TEM) 151

ANNEXES 153

I. LISTE DES PRODUITS ET DONNEES ANALYTIQUES 154

I. 1. Liste des réactifs et produits utilisés 154

I. 2. Données analytiques 155

I. 2. a. Décomposition thermique du méthanethiolate de molybdène(III) 155

I. 2. b. Décomposition thermique du produit obtenu par réaction du 1,2-éthanedithiol avec l'hexacarbonylmolybdène à 150°C. 157

I. 2. c. Analyse quantitative du dépôt de MoS_2 réalisé par CVD ($Mo(CO)_6$ + DMDS) 158

I. 2. d. Suivi in situ de la cristallisation du sulfure de molybdène sous hydrogène 159

I. 2. e. Spectres XPS généraux 160

I. 2. f. Spectres RMN du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) 162

I. 2. g. Spectres RMN de la 1,4-dithiine 163

II. PLAN DETAILLE ET COTES DE LA CHAMBRE DE REACTION DU REACTEUR CVD/ALD (GENERATION 2) 164

III. IDENTIFICATION ET PROPRIETES DES COMPOSES VOLATILS NON-HALOGENES DU MOLYBDENE 165

III. 1. Composés du molybdène(0) 165

III. 1. a. Hexacarbonylmolybdène(0) 165

III. 1. b. 1-méthylbutylisonitrilepentacarbonylmolybdène(0) 166

III. 1. c. Tétracarbonyl(norbornadiène)molybdène(0) 167

III. 1. d. Tricarbonyl(cycloheptatriène)molybdène(0) 168

III. 1. e. Bis(toluène)molybdène(0) 169

III. 1. f. Tris(butadiène)molybdène(0) 170

III. 2. Précurseurs de type alkylmolybdène 171

III. 2. a. Hydrure de cyclopentadiényltricarbonylmolybdène(II) 171

III. 2. b. Dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV) 172

III. 2. c. Tétraallylmolybdène(IV) 173

III. 2. d. Tris(néopentyl)néopentylidynemolybdène(VI) 174

III. 3. β-dicétonates de molybdène 175

III. 3. a. Acétylacétonate de molybdène(III) 175

III. 4. Alcoolates homoleptiques de molybdène 176

III. 4. a. Hexakis(isopropoxy)dimolybdène(III) 176

III. 4. b. Tétrakis(tert-butoxy)molybdène(IV) 177

III. 5. Thiolates homoleptiques de molybdène 178

III. 5. a. Tétrakis(tert-butylthiolato)molybdène(IV) 178

III. 6. Amidures homoleptiques de molybdène 179

III. 6. a. Hexakis(diméthylamino)dimolybdène(III) 179

III. 6. b. Tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) 180

III. 7. Précurseurs de type iminomolybdène 181

III. 7. a. Bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI) 181

III. 7. b. Bis(tert-butylimino)bis(N,N'-diisopropylacétimidamido)molybdène(VI) 182

REFERENCES 183

Notations et abréviations

2D : Réfère dans le contexte de cette étude à un cristal pour lequel l'une des trois dimensions est réduite à une seule maille élémentaire.

acac : Ligand **ac**étyl**ac**étonate.

AEROSIL® : Nanobilles de silice obtenues par hydrolyse de vapeurs de $SiCl_4$ dans une flamme ou un arc électrique (marque déposée par Evonik).

AFM : Microscopie à force atomique (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy).

ALD : Dépôt en phase vapeur par couche atomique (**A**tomic **L**ayer **D**eposition).

CAS : Système d'authentification unique (**C**entral **A**uthentification **S**ervice).

CoMoS : Catalyseur contenant un mélange de MoS_2 et de différents sulfures de cobalt. Cette appellation ne tient pas compte des quantités relatives de chaque élément.

COMS : **C**himie **O**rgano**m**étallique de **S**urface.

Cp : Ligand **c**yclo**p**entadiénure.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (**C**hemical **V**apor **D**eposition).

DEDS : Disulfure de diéthyle (**Die**thyl**dis**ulfide).

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (**D**ensity **F**unctional **T**heory).

DMDS : Disulfure de diméthyle (**Dim**ethyl**dis**ulfide).

DME : **Dim**éthoxy**é**thane (appelé également glyme ou monoglyme).

DMF : **Dim**éthyl**f**ormamide.

DRIFT : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (**D**iffuse **R**eflectance **I**nfrared **F**ourier **T**ransform).

Et : Groupement **ét**hyle.

EXAFS : Méthode de spectrométrie d'absorption de rayons X utilisant un rayonnement synchrotron et permettant de résoudre la structure chimique de solides non cristallins (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure).

FFT : Transformation de Fourier Rapide (**F**ast **F**ourier **T**ransform). Fait ici référence à la représentation du motif de diffraction électronique dans l'espace réciproque, reconstruit par FFT à partir d'une image TEM.

FIB : Sonde ionique focalisée (**F**ocused **I**on **B**eam).

Formvar® : Résines thermoplastiques obtenues par saponification de l'acétate de polyvinyle puis réaction avec du formaldéhyde (marque déposée par Monsanto).

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (**G**as **C**hromatography - **F**lame **I**onization **D**etector).

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (**G**as **C**hromatography - **M**ass **S**pectrometry).

GC-TCD : Chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur de conductivité thermique (**G**as **C**hromatography - **T**hermal **C**onductivity **D**etector).

HDN : Réaction d'**h**ydro**d**é**n**itrogénation.

HDO : Réaction d'**h**ydro**d**és**o**xygénation.

HDS : Réaction d'**h**ydro**dé**sulfuration.

HPLC : Chromatographie en phase liquide (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography).

HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution (**H**igh-**R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy).

ICP-AES : Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (**I**nductively **C**oupled **P**lasma - **A**tomic **E**mission **S**pectroscopy).

iPr : Groupement **i**so**pr**opyle.

MBE : Épitaxie par jet moléculaire (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy).

Me : Groupement **mé**thyle.

MEB : **M**icroscopie **É**lectronique à **B**alayage.

MEMS : Microsystème électromécanique (**M**icro**e**lectro**m**echanical **S**ystem).

NACA : Comité consultatif américain pour l'aéronautique, prédécesseur de la NASA de 1915 à 1958 (**N**ational **A**dvisory **C**ommittee for **A**eronautics).

NmL/min : Millilitres par minute dans les conditions normales de pression et de température.

NMR : Résonance magnétique nucléaire (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance).

NRA : Analyse par réaction nucléaire (**N**uclear **R**eaction **A**nalysis).

OLED : Diode électroluminescente organique (**O**rganic **L**ight-**E**mitting **D**iode).

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle) (**P**oly(**M**ethyl **M**eth**a**crylate))

PTFE : **P**oly**t**étra**f**luoro**é**thylène (polymère fluoré commercialisé par la société DuPont sous le nom de Téflon®).

PVD : Ensemble des techniques de dépôt en phase vapeur sous ultravide (**P**hysical **V**apor **D**eposition) regroupant l'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau d'électrons ou par ablation laser, la pulvérisation cathodique, et l'épitaxie par jet moléculaire.

RBS : Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (**R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry).

rGO : Feuillets de graphène obtenus par réduction d'oxyde de graphène (**R**educed **G**raphene **O**xide).

RMN : **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire.

SE : Ellipsométrie spectroscopique (**S**pectroscopic **E**llipsometry).

SIMS : Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (**S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry).

t-Bu : Groupement **t**ert-**bu**tyle.

TEM : Microscopie électronique en transmission (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy).

TGA : Analyse thermogravimétrique (**T**hermo**g**ravimetric **A**nalysis).

THF : **T**étra**h**ydro**f**urane.

WDXRF : Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (**W**avelength **D**ispersive **X**-**R**ay **F**luorescence).

XANES : Méthode de spectrométrie d'absorption de rayons X (au seuil de l'absorption côté basses énergies) utilisant un rayonnement synchrotron et permettant de résoudre la structure chimique de solides non cristallins (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure).

XPS : Spectroscopie photoélectronique X (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy).

XRR : Réflectométrie de rayons X (**X**-**R**ay **R**eflectivity).

Introduction générale

En 1965, Gordon Earl Moore, co-fondateur de l'entreprise Intel, avait estimé que la taille des circuits intégrés devrait à peu près doubler chaque année, présageant l'arrivée des technologies portables et l'importance qu'elles allaient prendre dans l'économie mondiale.[1] Cette prédiction, revue à la baisse en 1975[2] avait conduit en 1991 à la mise en place de l'ITRS, une feuille de route visant à coordonner toute l'industrie des semi-conducteurs vers l'objectif commun de doubler la puissance des puces électroniques tous les deux ans, ce qui s'est effectivement produit, de manière remarquable, entrainant l'apparition dans les deux dernières décennies de tous les objets *hi-tech* de notre quotidien (ordinateurs portables, puis smartphones et tablettes), bénéficiant de performances toujours plus élevées tout en maintenant leur prix et leur consommation électrique globalement constants.

Après la barrière technologique des 20 nm de finesse de gravure, qui a pu être levée en 2010 grâce au développement du « double patterning »,[3] la loi de Moore se heurte aujourd'hui aux limites de la physique, avec l'apparition de phénomènes quantiques (fuites de courant par effet tunnel) qui rendent les objectifs fixés par l'ITRS de plus en plus difficiles à atteindre. Si les idées ne manquent pas pour pousser la course à la miniaturisation dans ses derniers retranchements,[4] c'est au final une réalité économique qui risque d'y mettre un terme prématurément : celle d'un rapport « coût de fabrication / gain en performances » qui n'est plus rentable.[5] Dans ce contexte, il est donc important d'explorer les propriétés de matériaux alternatifs, qui ne seront peut-être pas aussi polyvalents que le silicium mais pourront donner de meilleures performances pour des applications spécifiques, permettant ainsi de rester dans une dynamique d'innovation continue. Derrière l'appellation « *More than Moore* », cette nouvelle dynamique irait dans le sens d'une diversification des fonctions, en synergie avec de nouveaux marchés liés à la santé, à l'automobile, au secteur militaire,[6] et à toutes les applications nécessitant plus d'inter-connectivité, en déplaçant le curseur vers la RF, les capteurs, les MEMS, la photonique sur silicium, la récupération d'énergie[7] ou encore l'électronique souple.

Depuis la découverte du graphène en 2004,[8] les matériaux 2D ont ainsi émergés en tant que candidats à fort potentiel pour l'électronique flexible. Bien que la difficulté d'ouvrir un gap avec le graphène soit un frein majeur à son utilisation en tant que semi-conducteur,[9] il a su trouver des applications pertinentes, avec notamment la réalisation d'électrodes transparentes pour les cellules photovoltaïques ou les écrans à OLEDs.[10] Plus récemment, le disulfure de molybdène (MoS_2) à l'état de monocouche a été identifié comme un matériau 2D analogue au graphène, mais possédant un gap direct (1,9 eV) ainsi que des propriétés de photoluminescence[11] qui ont permis la réalisation de transistors à effet de champ[12] ou encore de photodétecteurs.[13-14] De manière plus générale, l'existence d'un large panel de dichalcogénures 2D isomorphes à MoS_2 et possédant diverses propriétés électriques et optiques ouvre le champ à de nombreuses applications, dont certaines sont déjà à l'état de prototypes.[15]

La réalisation de ces preuves de concept étant encore principalement basée sur des monocouches obtenues à partir de cristaux naturels[12-14] (par exfoliation mécanique), leur transfert à l'industrie requiert le développement de méthodes reproductibles permettant la synthèse de monocouches de dichalcogénures 2D à l'échelle de plusieurs cm². Depuis 2011, de nombreux groupes de recherches académiques et industriels ont ainsi mis au point des méthodes visant à synthétiser ces monocouches, principalement via des procédés de dépôt en phase vapeur à très haute température.[16-17]

Ce travail de recherche, démarré en octobre 2012 dans le cadre de la collaboration entre le CEA LETI à Grenoble et la plateforme nanochimie du laboratoire C2P2 à Lyon, a pour objectif d'identifier les problématiques liées à la synthèse de monocouches de dichalcogénures de métaux de transition du groupe (VI), puis d'apporter un complément aux méthodes proposées dans la littérature en évaluant le potentiel d'une approche à basse température par des techniques de dépôt en phase vapeur.

Le premier chapitre de ce manuscrit permettra d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet, avec dans un premier temps une présentation générale du sulfure de molybdène, de ses propriétés physicochimiques, ainsi que des principales applications qui en découlent. La suite du chapitre se focalisera sur le récent intérêt pour les monocouches de MoS_2, et à travers une analyse des méthodes de synthèse décrites dans la littérature et des problématiques qu'elles soulèvent, permettra de fixer la stratégie d'étude. Les résultats seront ensuite présentés dans les chapitres 2 et 3, avec dans un premier temps une approche par CVD, choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et la possibilité d'effectuer des dépôts sur n'importe quel type de substrat, et dans un second temps une approche par ALD, justifiée par sa capacité à permettre un contrôle de l'épaisseur déposée à une échelle atomique. Après une conclusion générale permettant de synthétiser les résultats obtenus et d'identifier les avantages et limitations de notre approche par rapport aux méthodes déjà existantes, le dernier chapitre décrira en détails toutes les méthodes et procédures utilisées, ainsi que la fabrication des réacteurs de dépôt.

Chapitre 1 - État de l'art, problématiques et stratégie d'étude

Introduction

Depuis la découverte en 2010 des propriétés de photoluminescence et de la présence d'un gap direct dans les monocouches de MoS_2,[11] ce matériau, puis rapidement l'ensemble de tous les dichalcogénures de métaux de transition possédant une structure lamellaire, ont suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique.[18] Si l'exfoliation mécanique à partir de monocristaux naturels ou synthétiques, à l'instar du graphène, a permis d'évaluer le potentiel de ces nouveaux matériaux pour la réalisation de composants électroniques, le développement de méthodes d'élaboration reproductibles et transférables à une production industrielle reste toutefois une barrière à lever pour leur insertion dans les technologies de demain.

L'objectif de ce premier chapitre sera de donner au lecteur les outils nécessaires à la compréhension du sujet, de ses enjeux, ainsi que de la stratégie adoptée, mais également de fournir une description suffisamment exhaustive des propriétés physicochimiques et de la relation structure/comportement du matériau d'intérêt afin d'appréhender de manière critique les stratégies d'élaboration qui seront proposées par la suite. La présentation de l'ensemble des dichalcogénures de métaux de transition étant bien trop vaste, le disulfure de molybdène (MoS_2) sera utilisé comme cas d'étude, sachant qu'il a été plus largement étudié que ses homologues $MoSe_2$, WS_2 et WSe_2 en raison de son faible coût et de sa grande disponibilité. De plus, ces quatre composés sont isomorphes et leurs propriétés physicochimiques peuvent être considérées comme étant très proches.

Ce chapitre présentera dans une première partie les propriétés structurelles, optiques et électroniques du disulfure de molybdène, sa réactivité chimique, puis les différents domaines d'application dans lesquels il est sollicité. Ses propriétés en tant que semiconducteur 2D seront également développées, ainsi que les perspectives d'application qui ont émergées entre 2010 et aujourd'hui. La seconde partie du chapitre décrira les différentes méthodes d'élaboration mises en œuvre pour l'isolation ou la synthèse de monocouches de MoS_2 ainsi que les problématiques qui s'en dégagent, puis justifiera le choix d'une stratégie « basse température » dans le contexte de cette étude.

I. MoS_2 : Structure, propriétés et applications

Le disulfure de molybdène (MoS_2), connu sous le nom de molybdénite, est un minéral gris-argenté naturellement présent sur terre et constituant la source de molybdène la plus importante. En raison de sa nature hydrophobe, il est extrait après broyage de sa gangue granitique soit par séparation électrostatique, soit par flottation en utilisant des huiles (végétales ou issues du pétrole) ou des tensioactifs soufrés (xanthates ou thiocarbonates alcalins) comme agents collecteurs. En cas de contamination au cuivre, l'ajout de ferrocyanures alcalins permet sa séparation par flottation différentielle.[19]

Les principales ressources en molybdénite se trouvent en Amérique du nord,[20] l'exploitation la plus connue étant probablement celle de Climax dans le Colorado (États-Unis).

I. 1. Propriétés physicochimiques

I. 1. a. Structure et changements de phases

Le disulfure de molybdène possède une structure lamellaire dans laquelle chaque feuillet, composé d'un plan de molybdène pris en sandwich entre deux plans de soufre, est lié à son voisin seulement par des interactions électrostatiques (forces de Van der Waals).

La molybdénite naturelle est presque exclusivement constituée de MoS_2 hexagonal (2H-MoS_2). Dans cette structure, chaque atome de molybdène se situe au centre d'un prisme droit à base triangulaire dont les six sommets sont des atomes de soufre, la distance Mo–S étant de 2,37 Å, et les distances S–S de 3,16 Å (bords des bases triangulaires) et 3,01 Å (hauteur des prismes). La distance séparant chaque feuillet est de 3,14 Å (cf. Figure 1.1).[21] La notation 2H fait référence au nombre de feuillets présents dans une maille élémentaire hexagonale, la périodicité de deux étant liée au fait que chaque feuillet est pivoté de 60° par rapport à son voisin (cf. Figure 1.1-**C**).

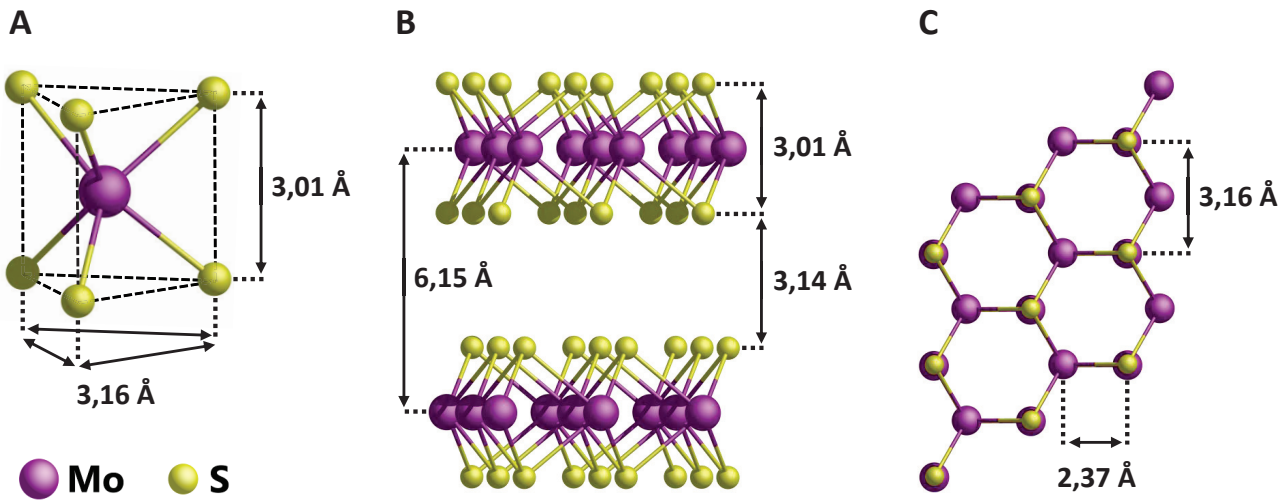


*Figure 1.1 : Structure de la molybdénite (2H-MoS_2) d'après les données cristallographiques publiées par Wyckoff.[21] **A** : Coordination prismatique trigonale du molybdène dans un feuillet de MoS_2 ; **B** : Vue de côté de deux feuillets de MoS_2 ; **C** : Vue de dessus de deux feuillets de MoS_2.*

Les principales caractéristiques physiques de la molybdénite sont indiquées dans le Tableau 1.1. La différence de dureté observée entre la surface et la bordure des cristaux est liée à la faible interaction des feuillets entre eux, ce qui leur permet de coulisser les uns sur les autres lorsqu'une contrainte mécanique est exercée.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques de la molybdénite.[22-24]

Masse moléculaire	Densité	Dureté (sur l'échelle de Mohs)	Sublimation	Dislocation	Fusion
160,08 g/mol	4,8 - 5	Plans de base : 1 - 1,5 Bordures des cristaux : 7 - 8	930°C	1090°C	1185°C

Bien que la phase hexagonale du MoS_2 soit la plus répandue, deux autres formes allotropiques ont été décrites, les phases rhomboédrique (3R-MoS_2) et tétragonale (1T-MoS_2), qui ont en commun avec la phase 2H une structure lamellaire et des distances inter-feuillets identiques (cf. Figure 1.2). Ces phases ne sont observées que très rarement dans la nature, mais peuvent être formées dans des conditions particulières.

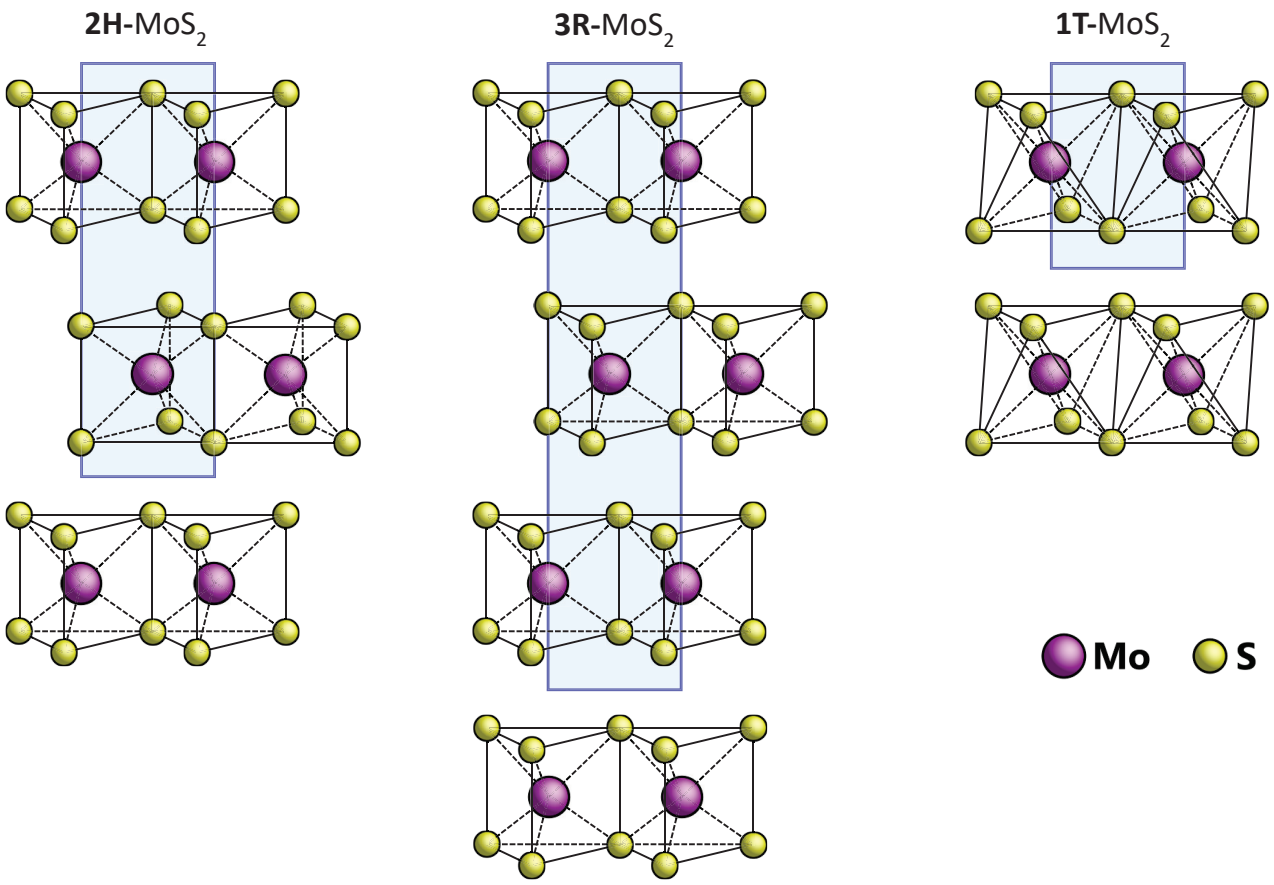


Figure 1.2 : Structures des formes hexagonale (2H-MoS_2), rhomboédrique (3R-MoS_2) et tétragonale (1T-MoS_2) du disulfure de molybdène.

La phase rhomboédrique ne diffère de la phase hexagonale que par l'empilement des feuillets (séquence ABA-ABA-… pour la phase rhomboédrique et AB-AB-… pour la phase hexagonale). Elle peut être synthétisée en milieu alcalin à haute température par réaction de l'anhydride molybdique (MoO_3) à 900°C dans du polysulfure de potassium fondu.[25] Une fois isolée de la matrice alcaline, un traitement thermique à 1000°C provoque sa conversion en MoS_2 hexagonal, qui est la forme la plus stable à pression atmosphérique.[26] La transition de la phase hexagonale vers la phase rhomboédrique a été décrite mais n'est possible qu'à des températures et pressions très élevées (1900°C ; 5 GPa) en présence de soufre élémentaire.[27]

La phase tétragonale possède également une structure très similaire à celle du MoS_2 hexagonal, mais présente une coordination octaédrique du molybdène. Il s'agit d'une déformation de la phase hexagonale qui peut être provoquée notamment par l'intercalation de métaux alcalins entre les feuillets de MoS_2.[28-29] La phase 1T est peu stable en température et reprend sa forme hexagonale dès qu'elle est chauffée au-delà de 100°C.[30] Récemment, la transition 2H⟶1T a également pu être induite par un traitement au CO_2 supercritique.[31]

Par ailleurs, des sulfures de molybdène plus riches en soufre ont été décrits dans la littérature. Il sont par exemple obtenus par acidification de solutions de thiomolybdates[32] ou par réaction de l'hexacarbonylmolybdène avec le soufre élémentaire[33] (cf. Équation 1.1).

A $MoS_4^{2-} + 2\,H^+ \xrightarrow{H_2O\ ;\ 20°C} MoS_3 + H_2S$

B $Mo(CO)_6 + 4\,S \xrightarrow[1,2\text{-dichlorobenzène}]{180°C} MoS_4 + 6\,CO$

*Équation 1.1 : **A** : Précipitation de MoS_3 par acidification d'une solution aqueuse contenant des ions thiomolybdate[32] ; **B** : Obtention de MoS_4 par réaction entre $Mo(CO)_6$ et le soufre élémentaire.[33]*

Ces sulfures, de formule générale MoS_{2+x}, ne forment pas de phases définies et sont constitués de chaines dans lesquelles les atomes de molybdène, formellement au degré d'oxydation (IV) sont reliés par des anions S^{2-} et S_2^{2-} (dont la quantité relative varie selon la valeur de x).[34-35] Ils sont modérément stables en température et libèrent du soufre élémentaire entre 250°C et 500°C pour former du disulfure de molybdène, qui cristallise dans sa phase hexagonale à partir de 400-500°C.[26]

Du fait de sa structure, la cristallisation du disulfure de molybdène s'effectue en plusieurs étapes qui ont pu être mises en évidence par diffraction des rayons X au cours du recuit d'un échantillon de MoS_3 (cf. Figure 1.3 page 8).

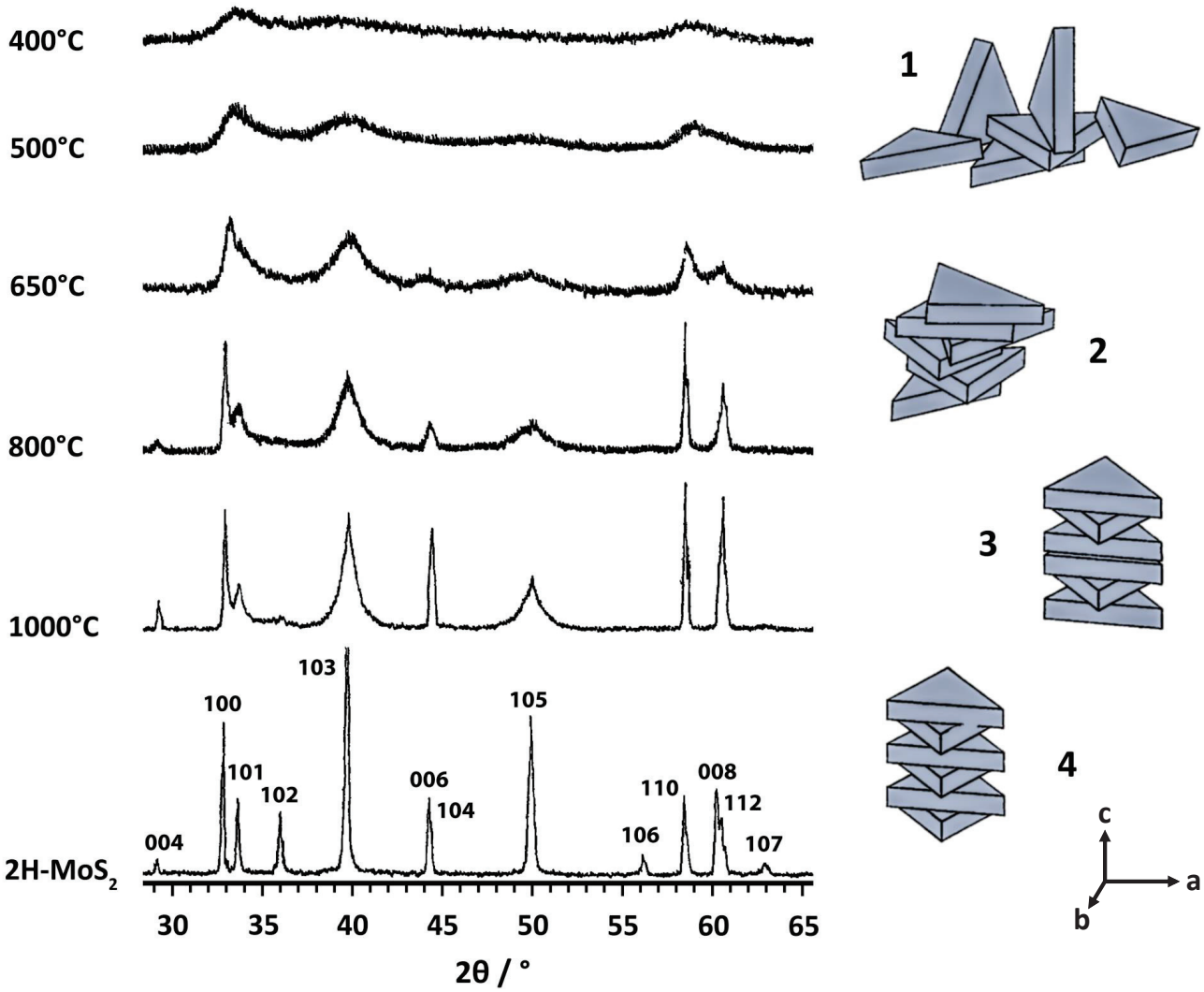


Figure 1.3 : Spectres de diffraction des rayons X d'échantillons de MoS_2 obtenus par recuit sous vide du composé MoS_3 à différentes températures, et représentation schématique (à droite) de l'évolution progressive du système cristallin vers la phase 2H (figure adaptée à partir de la référence [26]). Les spectres étant tronqués à bas angles, le pic (002) correspondant à la distance entre deux feuillets (0,62 nm ; 2ϑ = 14,3°) n'est pas visible. D'après les auteurs, il n'apparait qu'à partir de 500°C.

À 400°C, le produit de décomposition de MoS_3 est encore riche en soufre ($MoS_{2,4}$) et son spectre de diffraction des rayons X présente des bandes très larges et peu intenses correspondant aux plans (hk0) (plans (100) et (110)), en accord avec des nano-feuillets orientés dans toutes les directions (cf. Figure 1.3, structure **1**). Entre 500°C et 650°C, les feuillets commencent à se superposer, avec l'apparition des plans (002), (103) et (105), mais sont encore orientés aléatoirement autour de l'axe c (cf. Figure 1.3, structure **2**). Entre 650°C et 1000°C, les pics s'affinent progressivement, indiquant à la fois l'augmentation de la taille des cristaux et l'alignement des feuillets selon l'axe c (cf. Figure 1.3, structure **3**). Toutefois, même à 1000°C, de nombreux défauts d'empilement subsistent et seul un recuit prolongé à 1100°C permet l'obtention d'un MoS_2 possédant un degré de cristallinité comparable à celui de la molybdénite naturelle (cf. Figure 1.3, structure **4**). Au-delà de 1100°C, du soufre élémentaire est à nouveau libéré et la phase Mo_2S_3 (monoclinique) est formée.[26]

I. 1. b. Propriétés optiques et électroniques

Les propriétés optiques et électroniques de MoS_2 ainsi que d'autres dichalcogénures de métaux de transition ont été décrites de manière exhaustive par J. A. Wilson et A. D. Yoffe dans un article de revue publiée en 1969.[36]

Le spectre d'absorption d'un monocristal très fin de MoS_2 présente deux maxima d'absorption dans le visible (1,88 eV et 2,06 eV), correspondant respectivement aux excitons A et B.[37] L'analyse du photocourant généré en fonction de la longueur d'onde d'irradiation a permis d'identifier une transition indirecte à 1,23 eV et deux transitions directes à 1,69 et 1,74 eV[38] qui plus tard ont pu être corrélées avec la structure de bande du MoS_2,[39-40] situant le gap indirect de 1,23 eV entre le point Γ de la zone de Brillouin (plus haute énergie de la bande de valence) et le centre des points Γ et K (plus basse énergie de la bande de conduction), et le gap direct de 1,69 eV au point K, associé aux excitons A et B (cf. structure de bande d'un cristal MoS_2 en Figure 1.11-**A** page 17).

À l'état naturel, la molybdénite est majoritairement un semiconducteur de type P, avec des conductivités dans le plan allant de 1 à 500 S/m et une mobilité moyenne des porteurs de charges de 240 $cm^2/V/s$ (déterminée par effet Hall).[41] La conductivité de la molybdénite mesurée selon un axe perpendiculaire à ses plans de base étant environ 2000 fois inférieure à celle mesurée dans le plan des feuillets,[42] la grande variabilité des valeurs de conductivité peut s'expliquer par la présence de dislocations dont la quantité varie d'un cristal à un autre.[43] Par ailleurs, la nature des porteurs de charge (électrons ou trous) semble considérablement dépendre de l'origine de la molybdénite ou de son mode de préparation : des cristaux de disulfure de molybdène obtenus en laboratoire par transport chimique en présence de brome sont des semiconducteurs de type N,[44] alors que ceux dopés au niobium sont de type P.[45] La conduction de type P dans la molybdénite naturelle pourrait donc provenir de ses impuretés métalliques (Cu, Fe, Mg, Ca,…), mais aucune corrélation n'a toutefois été établie entre la composition des cristaux et le type de conduction qu'ils présentent.

Plus récemment, des études ont pu mettre en évidence que la conduction de type N dans le sulfure de molybdène synthétique était probablement liée à des lacunes en soufre agissant comme donneurs d'électrons.[46] L'ajout de niobium permet à l'inverse d'introduire des lacunes électronique dans la bande de valence normalement saturée du MoS_2 (dopage de type P).[47] Du fait de l'isomorphisme entre MoS_2 et NbS_2,[48] le dopage au niobium permet l'obtention d'un alliage $Mo(Nb)S_2$ chimiquement robuste et semble actuellement être la stratégie la plus fiable pour la création de jonctions P-MoS_2/N-MoS_2 pérennes.[49]

I. 1. c. Réactivité chimique

La molybdénite est très robuste d'un point de vue chimique. Elle est insensible aux acides halogénés à température ambiante, quelle que soit leur concentration, et ne peut être attaquée que par des acides oxydants (acide nitrique, persulfurique, …) pour former l'acide molybdique (H_2MoO_4), dont la faible solubilité dans l'eau (1,5 g/L à 20°C) conduit à la précipitation de MoO_3. Elle est également insensible à l'action de bases diluées mais s'oxyde lentement en molybdates en milieu oxygéné et fortement alcalin (pH > 10).[50]

De manière générale, la réactivité de la molybdénite est liée à sa structure. La saturation de la sphère de coordination du molybdène et la formation d'une couche compacte d'atomes de soufre de part et d'autre de chaque feuillet rendent les plans de base particulièrement hydrophobes et chimiquement inertes. En revanche, les bordures des feuillets présentent des sites coordinativement insaturés et sont de fait beaucoup plus réactifs (cf. Figure 1.4). L'adsorption d'oxygène à température ambiante permet notamment de doser sélectivement ces sites et ainsi de déterminer le ratio « atomes de molybdène de bords / atomes de molybdène constituant les plans de base ».[51]

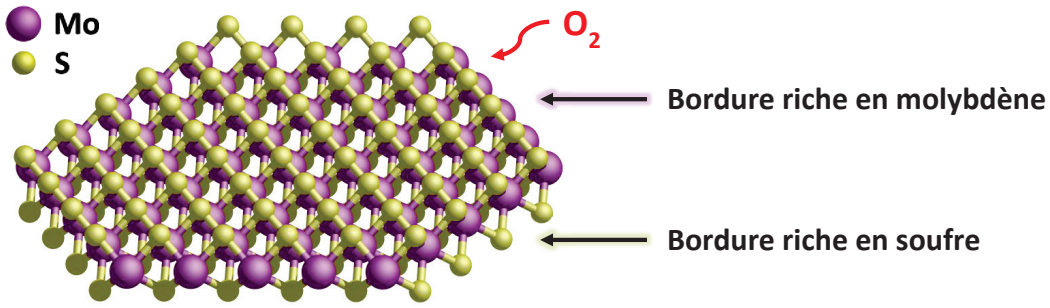


Figure 1.4 : Représentation d'un feuillet de MoS_2 dans un nano-cristal hexagonal.

L'oxydation de la molybdénite à l'air est extrêmement lente. L'étude du vieillissement de monocouches de MoS_2 en conditions atmosphériques a mis en évidence une altération significative de la structure seulement au bout de 6 mois.[52] Au-delà de 400°C, l'oxygène provoque toutefois une corrosion rapide du MoS_2 qui se propage à partir des bordures des cristaux.[53]

L'action de l'hydrogène sur la molybdénite est assez similaire. À température ambiante, l'hydrogène s'adsorbe de manière dissociative au niveau des bordures des feuillets de MoS_2 pour créer des liaisons Mo–SH et Mo–H.[54] Entre 100°C et 300°C, de l'hydrogène sulfuré est libéré, permettant la création de sites lacunaires extrêmement réactifs, à l'origine des propriétés catalytiques du disulfure de molybdène.[55] En dehors de cette réactivité de bords, la structure de la molybdénite ne subit aucune détérioration sous hydrogène jusqu'à 500°C.[56] Au-delà, le processus de désulfuration s'étend, conduisant à la formation de molybdène métallique.

I. 2. Domaines d'application principaux

I. 2. a. Tribologie

Du fait de sa structure lamellaire et de l'absence de liaisons covalentes ou ioniques entre les feuillets, le disulfure de molybdène possède d'excellentes propriétés lubrifiantes. De plus, sa stabilité thermique ainsi que sa résistance à l'oxydation et à la corrosion en font un matériau de choix pour les applications nécessitant des températures élevées, là où les lubrifiants liquides à base d'hydrocarbures ou de silicones ne peuvent plus assurer leur rôle. Ce type de lubrification, basé sur la capacité des feuillets de MoS_2 à adhérer plus fortement avec la plupart des surfaces métalliques qu'ils n'adhèrent entre eux, permet de maintenir un coefficient de friction sensiblement constant à des pressions de contact extrêmes (> 10 GPa) qui excèdent de loin la portance maximale des huiles lubrifiantes. La température de travail ne doit toutefois pas excéder 400°C car au-delà, l'oxydation à l'air du disulfure de molybdène provoque une détérioration rapide de ses propriétés.[22]

La première utilisation du MoS_2 en tant que lubrifiant est difficile à dater précisément, mais en 1764, il était déjà connu sous le nom de molybdæna ou plus communément « black lead » (plomb noir), un minéral dont la texture « savonneuse » permettait de le différencier de la galène (sulfure de plomb) et qui était utilisé pour la lubrification et la protection des outils contre l'oxydation.[57] Ce n'est cependant qu'au milieu du 20ème siècle que l'utilisation du MoS_2 pour ses propriétés tribologiques prend son envol avec le développement du secteur aéronautique. Identifié par la NACA en 1948 comme lubrifiant adapté aux pressions et températures extrêmes, le disulfure de molybdène se retrouve rapidement sur les chaines de production des usines Boeing.[22, 58] À partir de 1960, son utilisation deviendra déterminante avec le lancement du programme Apollo,[59] le disulfure de molybdène pouvant conserver d'excellentes propriétés lubrifiantes sous ultravide jusqu'à sa température de dislocation (1090°C).[24]

I. 2. b. Catalyse

- ***Hydrotraitement du pétrole brut***

Comme expliqué en partie I. 1. b (page 9), le disulfure de molybdène, en présence d'hydrogène, a tendance à former des hydrures ainsi que des lacunes extrêmement électrophiles au niveau des bordures des cristaux.[54-55] Dans ces conditions, n'importe quelle molécule possédant des sites riches en électrons (hétéroatomes ou insaturations) et arrivant au voisinage de ces sites lacunaires va se retrouver fortement adsorbée de manière à compléter la sphère de coordination du molybdène. La présence d'hydrures, renouvelée en permanence sous hydrogène, va ensuite permettre l'hydrogénation de ces molécules, et l'élimination des hétéroatomes qu'elles contiennent. Ce processus, permettant à la fois d'hydrogéner les oléfines et de convertir des molécules organiques soufrées, oxygénées ou azotés en hydrocarbures, est une étape importante du procédé d'hydrotraitement utilisé depuis la seconde guerre mondiale pour le raffinage du pétrole.[60]

Parmi les nombreuses réactions impliquées dans le procédé d'hydrotraitement, la réaction d'hydrodésulfuration (HDS) a fait l'objet d'une attention particulière, le soufre étant le contaminant majeur des bruts de pétrole (0,1 à 5% massique), et son élimination des carburants, soumise à des réglementations très strictes, étant indispensable au bon fonctionnement des pots catalytiques (le soufre étant un puissant inhibiteur des catalyseurs qu'ils contiennent).[61] La réaction d'hydrodésulfuration est généralement effectuée à 300 - 400°C sous flux d'hydrogène dans un réacteur à lit fixe. La pression de travail varie entre 10 et 150 bar selon la viscosité de la fraction pétrolière et le type de contaminants à traiter.[60]

Bien que la labilité du soufre et la présence d'une grande diversité de site réactifs rendent le processus d'hydrodésulfuration extrêmement complexe, l'étude de l'hydrodésulfuration du thiophène[62-64] et de l'hydrogénation des oléfines[65-66] sur MoS_2 permet de proposer des mécanismes possibles (cf. Figure 1.5).

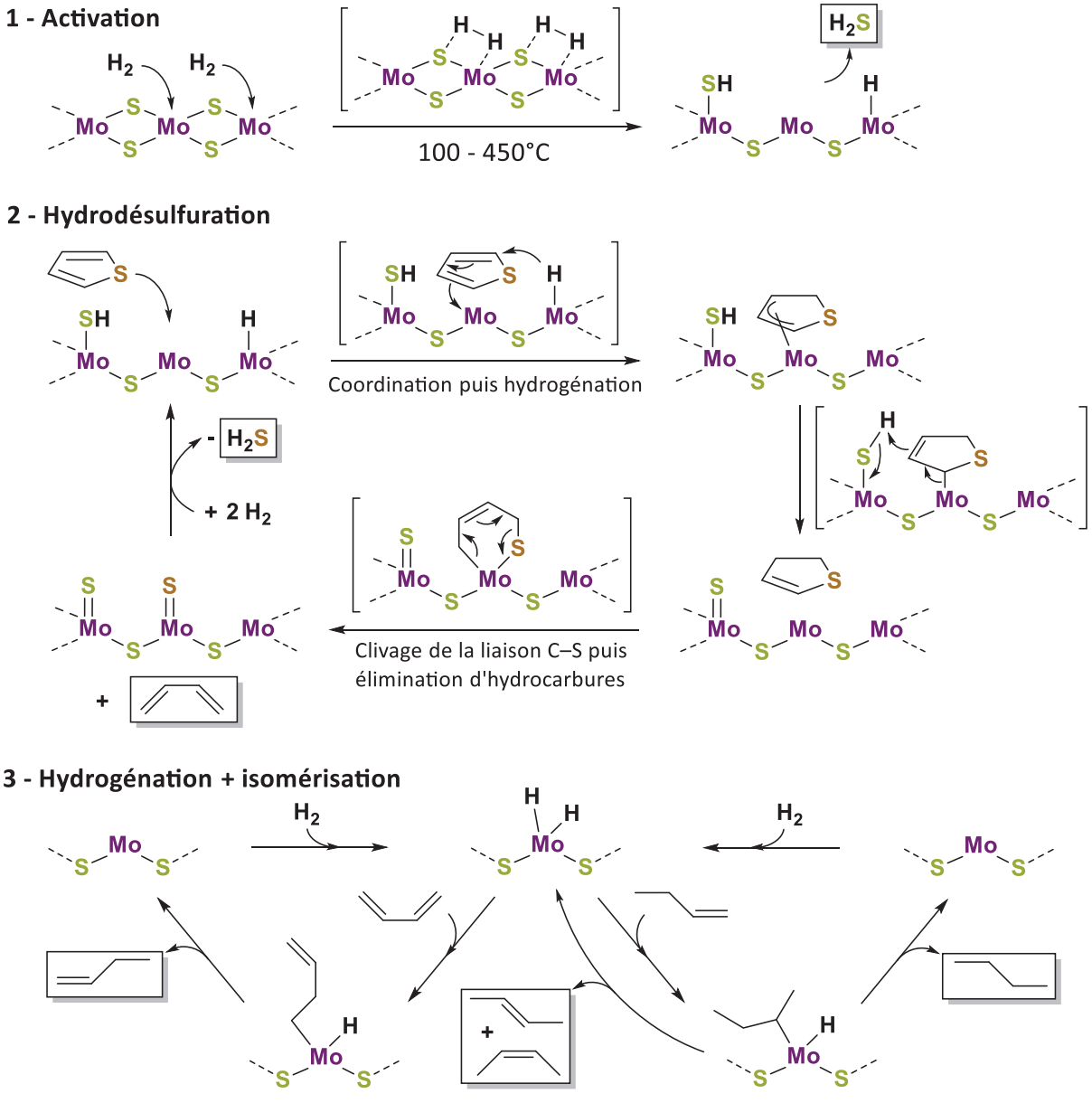


Figure 1.5 : Exemple de réactions pouvant se produire sur les sites actifs du MoS_2 au cours de l'hydrodésulfuration du thiophène.[54, 62-66]

La nature des mécanismes et l'ordre dans lequel ils interviennent peuvent varier selon la température de réaction et la pression d'hydrogène. Au-delà de 350°C, l'hydrodésulfuration du thiophène produit très peu de butadiène car son hydrogénation en tétrahydrothiophène se produit majoritairement avant le clivage de la liaison C–S.[67] Dans la Figure 1.5 (page 12), les étapes finales d'hydrogénation et d'isomérisation ont toutefois été dissociées du mécanisme d'hydrodésulfuration afin de simplifier le système.

De manière générale, les nombreuses études réalisées sur la réaction d'hydrodésulfuration semblent s'accorder sur le fait que l'étape de désulfuration par clivage de la liaison C–S peut se produire sur n'importe quel atome de molybdène situé sur les bordures des feuillets, alors que les réactions d'hydrogénation sont majoritairement localisées sur les arêtes et les angles des cristaux de MoS_2 (cf. Figure 1.6).[68-69]

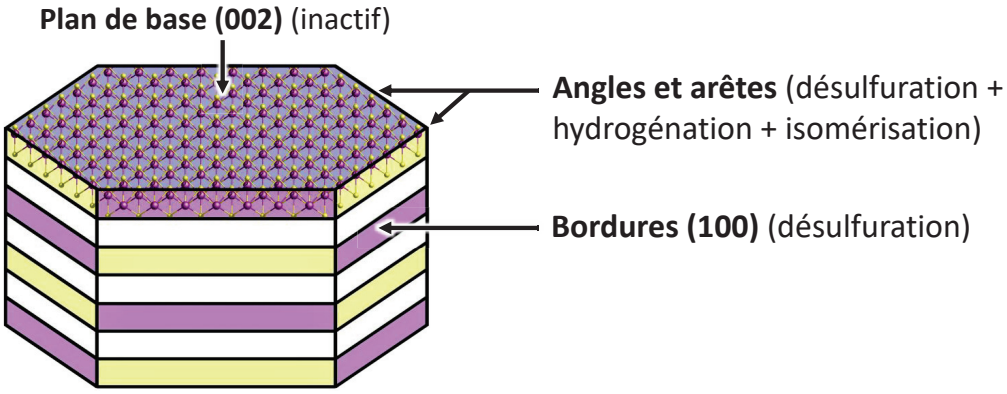


Figure 1.6 : Localisation des sites actifs en hydrodésulfuration sur un cristal de MoS_2 d'après le modèle décrit par R. R. Chianelli et al. (rim-edge model).[68]

L'activité catalytique du MoS_2 étant d'autant plus élevée que le ratio « nombre d'atomes constituant les bordures / nombre d'atomes constituant les plans de base » est élevé, les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont souvent supportés sur alumine mésoporeuse. La présence du support permet d'une part la tenue mécanique du catalyseur dans le réacteur, et d'autre part de faciliter l'obtention d'un sulfure de molybdène finement dispersé, qui peut être obtenu à faible coût par imprégnation de l'alumine avec une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, calcination sous air à 500°C, puis sulfuration à 400°C dans un flux d'hydrogène contenant 2% à 10% volumique d'hydrogène sulfuré (cf. Équation 1.2). Les nanocristaux de MoS_2 étant modérément stables à l'air, l'étape de sulfuration est en général effectuée directement dans le réacteur d'hydrotraitement. Industriellement, l'hydrogène sulfuré est généré *in situ* par hydrogénation du disulfure de diméthyle (DMDS).[60]

$$\mathbf{(NH_4)_6Mo_7O_{24}} \ / \ \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow[\textbf{Calcination}]{500°C} 7\ \mathbf{MoO_3} \ / \ \gamma\text{-}Al_2O_3 \ (+\ 6\ NH_3\ +\ 3\ H_2O) \xrightarrow[\textbf{Sulfuration}]{H_2 \,/\, H_2S\ ;\ 400°C} 7\ \mathbf{MoS_2} \ / \ \gamma\text{-}Al_2O_3 \ (+\ 21\ H_2O)$$

Équation 1.2 : Préparation de MoS_2 supporté sur alumine par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium, calcination puis sulfuration.

Afin d'augmenter l'activité catalytique du sulfure de molybdène, du cobalt ou du nickel est ajouté sous forme de nitrates lors de l'étape d'imprégnation afin de former des mélanges $MoS_2/Co_3S_4/Co_9S_8$ ou $MoS_2/NiS/Ni_3S_2$ après sulfuration. La présence de cobalt ou de nickel au niveau des bordures des feuillets de MoS_2 permet d'augmenter la densité électronique des atomes de molybdène voisins, affaiblissant ainsi les liaisons Mo–S et facilitant la formation de sites lacunaires (effet promoteur). À l'inverse, certain métaux comme le cuivre diminuent la densité électronique du molybdène et empoisonnent le catalyseur (cf. Figure 1.7).[70]

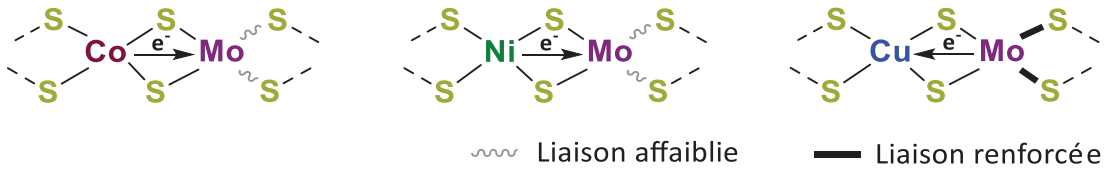


Figure 1.7 : Effets promoteurs du cobalt et du nickel, et inhibiteur du cuivre sur la formation de sites lacunaires au niveau des atomes de molybdène situés sur les bordures des feuillets de MoS_2.[70]

De la même manière qu'avec les composés soufrés, le disulfure de molybdène permet de catalyser l'hydrodénitrogénation (HDN) et l'hydrodésoxygénation (HDO) de molécules organiques contenant des atomes d'azote ou d'oxygène (cf. Figure 1.8).

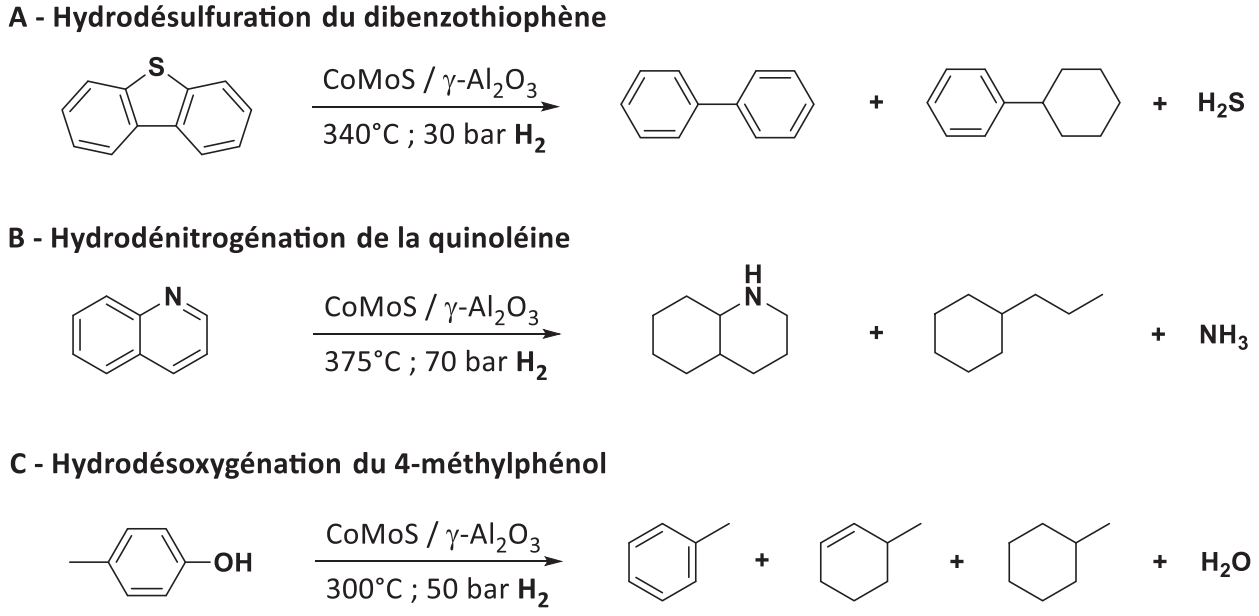


*Figure 1.8 : Exemple de réactions d'hydrotraitement sur un catalyseur CoMoS (MoS_2 dopé au cobalt) supporté sur alumine : **A** : Hydrodésulfuration du dibenzothiophène[71] ; **B** : Hydrodénitrogénation de la quinoléine[72] ; **C** : Hydrodésoxygénation du 4-méthylphénol.[73]*

L'hydrogénation de cycles aromatiques nécessitant des températures et pressions particulièrement élevées (T > 350°C ; $P(H_2)$ > 50 bars), de même que la désulfuration ou la dénitrogénation des dérivés polyaromatiques du thiophène ou d'hétérocycles azotés, ces composés sont souvent qualifiés de « réfractaires ».

▪ *Synthèse d'alcools par hydrogénation du monoxyde de carbone*

Avec le développement des énergies renouvelables, la valorisation des déchets issus de la biomasse a suscité un intérêt croissant au cours des dernières années. En particulier, la synthèse d'alcools à partir des produits de gazéification de la biomasse (CO + H_2) est aujourd'hui au centre de l'industrie du bioéthanol et du biodiésel (esters méthyliques obtenus par réaction du méthanol avec des acides gras issus d'huiles végétales).[74]

La réaction du gaz de synthèse en présence de MoS_2 dans les conditions standard du procédé Fischer-Tropsch (225°C ; 35 bar) produit majoritairement du méthane et du CO_2, ainsi que des hydrocarbures plus lourds (C_2-C_5) en moindres quantités.[75] En revanche, l'utilisation d'un catalyseur MoS_2/K_2CO_3 dans des conditions similaires permet d'obtenir des alcools (principalement du méthanol et de l'éthanol) avec une sélectivité supérieure à 60% (cf. Figure 1.9).[75-76] L'effet promoteur du potassium pour cette réaction proviendrait en partie de sa capacité à interagir avec l'oxygène, inhibant ainsi le clivage de la liaison C–O sur le molybdène et stabilisant la formation d'intermédiaires alcoolates et formates.[77] Comme pour l'hydrodésulfuration, l'ajout de cobalt, de nickel ou d'un mélange nickel-manganèse (en plus du potassium) permet d'améliorer la productivité ainsi que la sélectivité en alcools.[78]

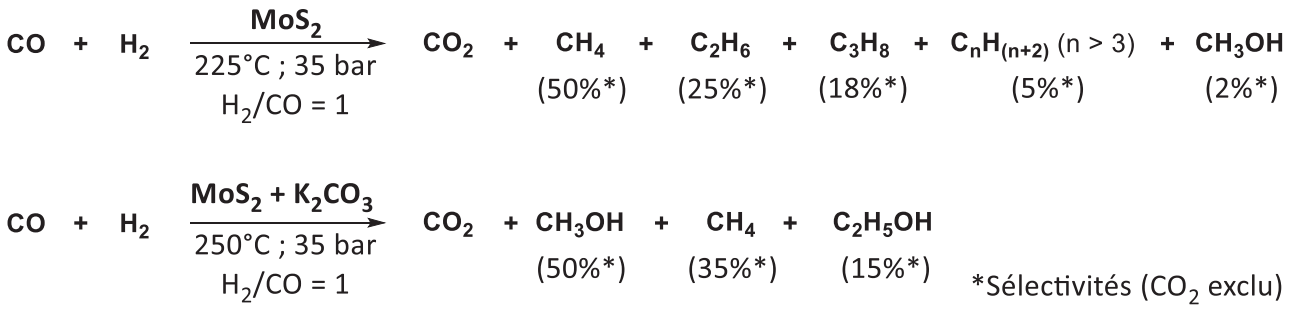


Figure 1.9 : Comparaison des produits d'hydrogénation du monoxyde de carbone obtenus en présence de MoS_2 seul ou d'un mélange MoS_2/K_2CO_3 dans des conditions similaires.[75]

Si les catalyseurs industriels $Cu/ZnO/Al_2O_3$ permettent d'atteindre des sélectivités en méthanol supérieures à 99%, ceux à base de MoS_2 n'en restent donc pas moins intéressants pour la production d'alcools supérieurs, ainsi que pour leur tolérance au soufre.[79]

- ***Production photocatalytique d'hydrogène***

Les propriétés photocatalytiques du disulfure de molybdène pour la production d'hydrogène ont été décrites pour la première fois en 1976 par H. Tributsch et J. C. Bennett, qui ont observé que, lorsqu'un cristal de molybdénite était utilisé comme anode ou cathode pour l'électrolyse de l'eau, son irradiation avec de la lumière visible permettait de réduire considérablement le potentiel qu'il était nécessaire d'appliquer entre le cristal de MoS_2 et la contre-électrode pour produire un dégagement d'oxygène ou d'hydrogène.[42]

Si la paire électron-trou générée par le MoS_2 ne possède pas un potentiel adapté pour la photo-électrolyse de l'eau, son association à d'autres semiconducteurs peut en revanche permettre la création d'une cellule photo-électrochimique efficace pour cet objectif.[80] Récemment, la photoréduction de l'eau a pu être réalisée par des nanostructures hybrides TiO_2/MoS_2/graphène avec un rendement quantique proche de 10% (à 365 nm) en utilisant de l'éthanol comme réducteur sacrificiel.[81] Cette association est particulièrement intéressante en raison de la robustesse électrochimique des matériaux utilisés et de la conductivité spectaculaire du graphène[8] qui permet d'évacuer les charges avant leur recombinaison. Le mécanisme proposé par les auteurs implique la création d'une paire électron-trou au niveau des nanoparticules de TiO_2 provoquant d'une part l'oxydation de l'éthanol, et d'autre part la réduction des protons par les électrons transportés vers le MoS_2 grâce au graphène. Le rôle catalytique du MoS_2 dans la production d'hydrogène n'est toutefois pas explicité.

Compte tenu **1** - d'études qui ont pu mettre en évidence que la réduction des molécules d'eau était exclusivement localisée sur les bordures des feuillets de MoS_2,[82] **2** - de la réactivité des atomes de molybdène situés au niveau de ces bordures vis-à-vis d'espèces nucléophiles et **3 -** de la capacité d'un complexe oxo-molybdène (possédant une coordination similaire à celle des atomes de molybdène présents au niveau des bordures des feuillets de MoS_2) à provoquer la réduction électrocatalytique de l'eau,[83-84] il nous a semblé intéressant de combiner ces observations dans un unique schéma réactionnel (cf. Figure 1.10).

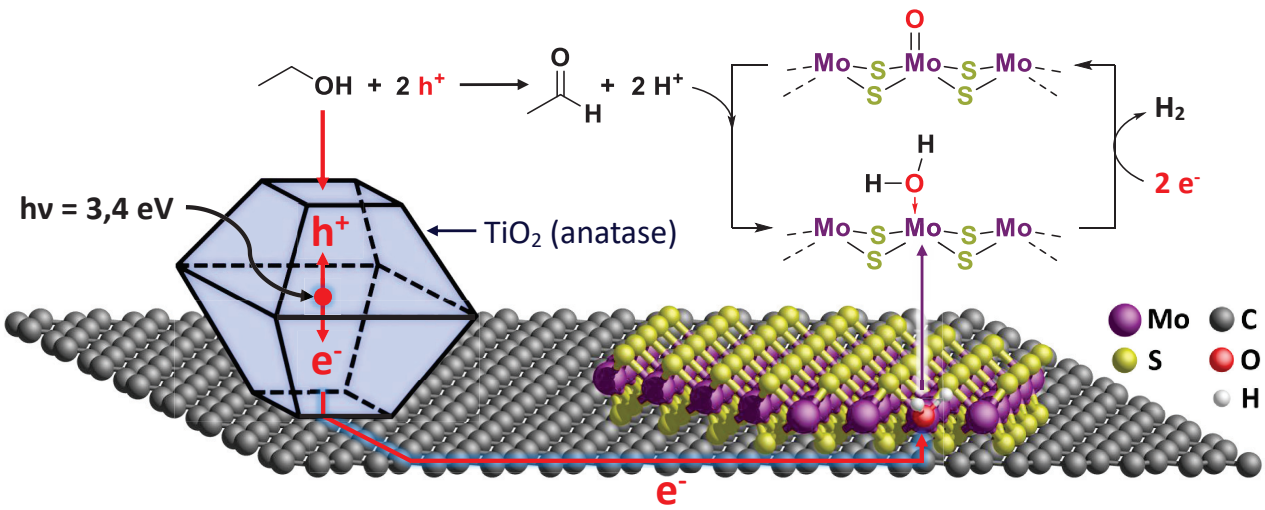


Figure 1.10 : Mécanisme proposé pour la photoréduction de l'eau en présence de nanostructures hybrides TiO_2/MoS_2/graphène d'après les références [81-84].

I. 3. 2010 : Naissance des dichalcogénures 2D

I. 3. a. Propriétés optiques du MoS_2 en monocouche

En mars 2010, des chercheurs de l'université de Berkeley décrivaient pour la première fois le changement de propriétés optiques du MoS_2 lorsqu'il est isolé à l'état d'un unique feuillet.[11] En effet, si le disulfure de molybdène est un semiconducteur possédant un gap indirect de 1,2 eV depuis le point Γ et un gap direct de 1,7 eV au point K, une monocouche de MoS_2 isolée ne présente plus qu'un gap direct de 1,9 eV au point K (cf. Figure 1.11). Ce changement de comportement est principalement lié à la suppression des interactions entre les atomes de soufres d'un feuillet à l'autre, permettant de réduire suffisamment le maximum de la bande de valence au point Γ (présentant une contribution importante des orbitales $3p_z$ du soufre) pour que l'énergie de la transition indirecte devienne supérieure à celle de la transition directe.[85-86]

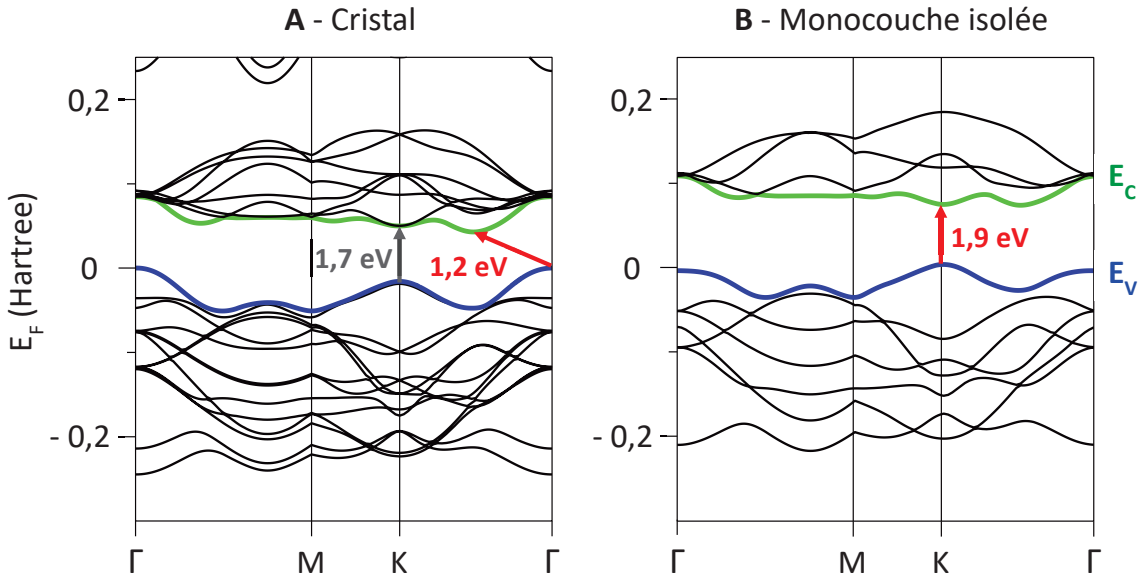


*Figure 1.11 : **A** : Structure de bande calculée par DFT pour un cristal de MoS_2 ; **B** : Structure de bande calculée par DFT pour une monocouche de MoS_2 isolée (les bandes bleues et vertes indiquent respectivement les niveaux supérieurs de la bande de valence et les niveaux inférieurs de la bande de conduction, et les flèches rouges le gap optique de plus faible énergie.[85]*

Cette modification de la structure de bande induit également une forte luminescence des monocouches liée aux excitons A et B à 1,85 eV (670 nm) et 1,98 eV (627 nm) respectivement, dont le rendement est environ 10000 fois supérieur à celle observée pour des cristaux de MoS_2 d'épaisseurs micrométriques.[28] De surcroit, le traitement de monocouches de MoS_2 par une solution de bis(trifluorométhane)sulfonimide ($HN(SO_2CF_3)_2$) permet de gagner un facteur 200 et d'atteindre un rendement de photoluminescence proche de 100%, vraisemblablement en venant combler les lacunes en soufre (présentes au niveau des bordures des feuillets ou d'éventuels défauts structuraux).[87]

I. 3. b. Perspectives d'application

En raison de leur solidité et de leur flexibilité (résistance à la rupture jusqu'à des pression de 16 GPa),[88] les monocouches de MoS_2 sont particulièrement adaptées pour l'électronique flexible et la réalisation de dispositifs optoélectroniques transparents. La première preuve de concept, réalisée en 2011 par des chercheurs de l'école polytechnique de Lausanne, a été la conception d'un transistor à effet de champ possédant une mobilité d'environ 200 $cm^2/V/s$ et un ratio ON/OFF de 10^8 à température ambiante.[12] La mobilité des porteurs de charge, qui est considérablement réduite lorsque le MoS_2 est isolé à l'état de monocouches (0,1 – 10 $cm^2/V/s$) en raison des interactions environnementales (interaction avec le substrat ou les contacts, présence de molécules adsorbées…), a pu être restaurée grâce à l'utilisation de HfO_2 comme isolant de grille. Quelques mois plus tard, Z. Yin et al reportaient la fabrication d'un phototransistor à base de MoS_2 permettant la production et l'extinction d'un photocourant de 7,5 mA/W avec un temps de réponse de seulement 50 ms.[89]

Depuis, la réalisation de ces dispositifs a largement progressée (allant jusqu'à la fabrication de circuits logiques), notamment grâce à une meilleure compréhension de l'influence de la prise de contacts, des diélectriques utilisés ou encore de l'environnement chimique sur la qualité du transport de charge.[90-91] D'autres dispositifs expérimentaux ont également pu être réalisés, tels que des capteurs piézoélectriques,[92] des détecteurs chimiques ou biochimiques,[93-94] ou des résonateurs nanomécaniques.[95]

Par ailleurs, il existe de nombreux autres dichalcogénures isomorphes à MoS_2 pouvant être isolés à l'état de monocouches (cf. Tableau 1.2). Ces matériaux possédant une grande variété de comportements optiques et électriques, leur combinaison ouvre de nouvelles perspectives pour la réalisation de dispositifs originaux et modulables selon le besoin. La superposition de monocouches de MoS_2 et de WSe_2 permet par exemple la création d'une jonction P-N électroluminescente.[96]

Tableau 1.2 : Propriétés électroniques de différents dichalcogénures de métaux de transition des groupes 5 et 6 à l'état de monocouches isolées.[97]

	X = S	X = Se	X = Te
1H-MoX_2*	Semiconducteur Gap : 1,9 eV (direct)	Semiconducteur Gap : 1,5 eV (direct)	Semiconducteur Gap : 1,1 eV (direct)
1H-WX_2*	Semiconducteur Gap : 2,1 eV (direct)	Semiconducteur Gap : 1,7 eV (direct)	Semiconducteur Gap : 1,1 eV (direct)
1H-NbX_2*	Métal / Supraconducteur		Métal
1H-TaX_2*			

**La notation 1H réfère à la phase hexagonale lorsque le matériau est à l'état d'une monocouche isolée.*

Par ailleurs il est également possible de moduler les propriétés de ces dichalcogénures en induisant des changements de phases (induction locale d'une transition 1H⟶1T pour la création de contacts métalliques),[98] ou encore d'améliorer l'efficacité des dispositifs en utilisant du graphène comme collecteur de charge.[99]

Tous ces dichalcogénures à structure lamellaire viennent ainsi compléter le panel des matériaux 2D déjà connus (graphène, h-BN,…), offrant une boite à outils complète pour l'élaboration de dispositifs originaux et miniaturisés à l'extrême.[100]

II. Méthodes d'élaboration de monocouches de MoS_2

Étant donnée la grande diversité de dichalcogénures de métaux de transition et la quasi-infinité des méthodes de préparation envisageables, cette partie se focalisera uniquement sur les méthodes d'élaboration qui ont été utilisées ou mises au point depuis 2010 pour l'obtention de monocouches de MoS_2.

Si l'utilisation de MoS_2 en catalyse ou dans les batteries au lithium nécessite des structures poreuses et désordonnées pouvant être obtenues à relativement basses températures par des synthèses solvothermales,[101-103] les exigences requises pour l'élaboration de dispositifs électroniques sont radicalement opposées. En effet, l'exploitation des propriétés optiques et du transport de charge dans les feuillets de MoS_2 nécessite que ces derniers soient rigoureusement parallèles au substrat afin de permettre la mise en place des contacts. De plus, la réalisation de circuits intégrés à l'échelle industrielle ne peut être envisagée qu'à partir de couches parfaitement continues et uniformes, l'idéal étant bien entendu l'obtention d'une monocouche monocristalline sur plusieurs dizaines de cm^2.

Depuis la réalisation des premiers dispositifs en 2011,[12, 89] de nombreuses méthodes d'élaboration physiques ou chimiques ont ainsi été développées en vue d'atteindre cet objectif.

II. 1. Méthodes physiques

II. 1. a. Exfoliation

L'exfoliation mécanique par la méthode de report multiple à l'aide de ruban adhésif, développée dans le contexte du graphène,[8] est actuellement la méthode la plus fiable et la plus utilisée pour la réalisation de prototypes[12, 89] car elle permet l'isolation de monocouches idéales à partir d'un monocristal dont la structure et la composition sont parfaitement connus.

Ce procédé n'étant pas viable industriellement, des méthodes d'exfoliation chimiquement assistées ont été envisagées. La première consiste à utiliser la capacité des métaux alcalins à intercaler le disulfure de molybdène[104] pour provoquer la séparation de ses feuillets. Techniquement, des cristaux de MoS_2 sont traités par une solution de n-butyllithium pendant 48h, puis les feuillets intercalés sont mis en suspension dans de l'hexane et hydrolysés sous agitation ultrasonique. L'hydrogène libéré lors de la réaction d'hydrolyse provoque alors la séparation des feuillets composant les cristaux de MoS_2, permettant l'obtention de monocouches en suspension (cf. Figure 1.12 page 20).[105-106]

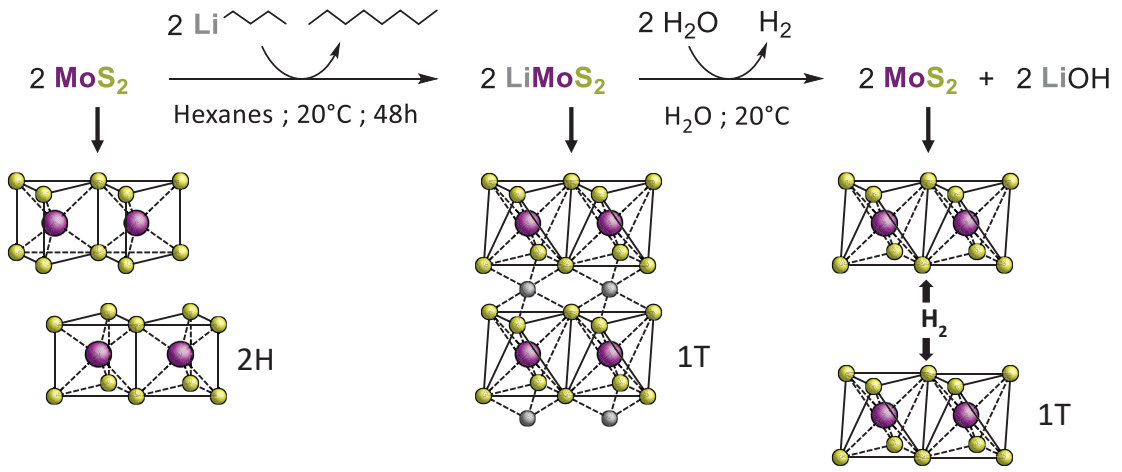


Figure 1.12 : Schéma réactionnel du procédé d'exfoliation de MoS_2 par intercalation au lithium puis hydrolyse.[28, 105-106]

La technique d'exfoliation par intercalation n'est pas sans conséquences puisque l'insertion des atomes de lithium entre les feuillets de MoS_2 provoque une déformation de leur structure conduisant à l'obtention de la phase 1T (cf. Figure 1.12). Cette transition est toutefois réversible, et un traitement thermique à 300°C permet une relaxation rapide vers la phase hexagonale.[28]

L'exfoliation du disulfure de molybdène a également pu être réalisée par simple agitation ultrasonique dans différents solvants[107] ou même dans l'eau en présence de tensioactifs.[108] Quelle que soit la méthode utilisée, le problème de l'exfoliation en milieu liquide réside dans le fait qu'elle conduise à un mélange de feuillets possédant diverses épaisseurs (typiquement 3 à 12 nm), l'obtention de monocouches restant très minoritaire. De plus, la présence de résidus de lithium, de tensioactifs ou de solvant peut altérer les propriétés des feuillets ainsi isolés.

II. 1. b. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur ont été assez peu utilisées pour le dépôt de monocouches de MoS_2, sans doute en raison de la difficulté d'obtenir des couches uniformes à l'échelle du nanomètre. De plus, l'étude du dépôt de MoS_2 par pulvérisation cathodique, largement développé dans les années 1980 pour le secteur aérospatial, avait mis en évidence que les couches ainsi obtenues étaient sévèrement déficientes en soufre (ratios S/Mo compris entre 1,1 et 1,8 pour des dépôts de 0,5 à 2 µm d'épaisseur).[109] Des tentatives plus récentes d'obtenir des monocouches de MoS_2 par cette approche ont conduit à l'obtention de dépôts toujours déficients en soufre et composés de nanoparticules.[110]

Par ailleurs, des couches minces de MoS_2 parfaitement uniformes d'environ 4 à 5 nm d'épaisseur ont pu être obtenues par transport physique de molybdène métallique sur saphir monocristallin (évaporation par faisceau d'électron), puis réaction à 900°C avec du soufre élémentaire. L'accord de maille entre les plans (001) du saphir et du MoS_2 a permis de favoriser une orientation des feuillets de MoS_2 dans le plan du substrat.[111]

II. 2. Méthodes chimiques

Si l'obtention de monocouches par des méthodes physiques est principalement limitée par la précision des instruments, le recours à des méthodes chimiques offre une plus grande flexibilité, avec un meilleur contrôle des interactions précurseurs-substrat. Les objectifs d'épaisseur et d'uniformité visés dans le contexte des dichalcogénures 2D étant toutefois difficilement accessibles via des méthodes d'imprégnation ou des procédés sol-gel, les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ont naturellement été privilégiées.

II. 2. a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

- ***Généralités***

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) consiste de manière générale à envoyer un flux gazeux contenant un ou plusieurs précurseurs chimiques vers un substrat afin de former un dépôt solide. Dans le cas d'un flux gazeux à haute température envoyé vers un substrat plus froid afin de provoquer un dépôt par condensation, on parle de CVD à mur froid. Si la température du substrat est supérieure à la température du flux, de manière à activer une réaction chimique entre les précurseurs ou à initier leur décomposition thermique pour former un dépôt solide, on parle alors de CVD thermique (ou à murs chauds). Dans ce dernier cas, la réaction ou la décomposition des précurseurs peut être assistée par plasma ou activation photochimique.

- ***Utilisation pour le dépôt de MoS_2***

Le disulfure de molybdène ne s'évaporant qu'à partir de 930°C sous ultravide et se décomposant à 1090°C,[24] son dépôt par sublimation directe n'est pas très attractif et n'a à notre connaissance jamais été décrit. En revanche, divers précurseurs ont été utilisés avant 2010 pour la CVD thermique de MoS_2 en couches épaisses (> 10 nm), point qui sera détaillé dans la partie I du chapitre 2 (page 31).

Pour répondre au récent objectif de synthétiser des monocouches de MoS_2, seuls des procédés de CVD thermique à haute température (550-800°C) ont été développés. Après une première tentative de CVD à partir du soufre élémentaire et de l'anhydride molybdique (MoO_3) à 750°C (cf. Équation 1.3-**A** page 22), qui avait permis d'obtenir des nanocristaux de MoS_2 de seulement quelques feuillets d'épaisseur sur des plaques de quartz,[112] il a rapidement été mis en évidence que l'utilisation de ce même procédé sur des substrats épitaxiés favorisait la croissance de monocouches dans le plan du substrat et l'obtention de domaines cristallins beaucoup plus larges. Ainsi, des cristaux de plusieurs micromètres de largeur pour seulement une à trois monocouches d'épaisseur ont pu être obtenu à 650°C par cette même méthode en utilisant un substrat de silice recouvert de promoteurs de nucléation polyaromatiques (oxyde de graphène réduit (rGO), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de potassium ou le dianhydride correspondant, cf. Figure 1.14-**A** page 23).[16] Cette méthode a par la suite été appliquée à de nombreux substrats présentant un accord de maille avec les plans basaux du MoS_2, tels que le saphir,[113] le mica (de type fluorophlogopite),[114] le graphène[115] ou encore les nitrures h-BN[116] et h-GaN.[117]

Le problème majeur de cette méthode réside toutefois dans la volatilité très faible et non reproductible des précurseurs utilisés. Le soufre élémentaire possède une tension de vapeur quasi-inexistante à température ambiante (< 10^{-6} Torr) et il doit être chauffé au moins à 100°C pour générer une vapeur appréciable (10^{-2} Torr).[118] L'anhydride molybdique s'évapore quant à lui sous forme de clusters de différentes tailles[119] et sa volatilité est fortement liée à son mode de préparation.[120] À titre d'indication, des échantillons de MoO_3 cristallisés par sublimation ne s'évaporent qu'à partir de 500°C et génèrent une tension de vapeur de 10^{-2} Torr à 620°C.[121] De telles températures d'évaporation n'étant pas accessibles dans un réacteur de CVD conventionnel, les auteurs ont opté pour un simple four tubulaire dans lequel sont simultanément introduits des creusets contenant les précurseurs d'une part, et l'échantillon d'autre part, la position des précurseurs par rapport au gradient thermique du four permettant de contrôler leurs tensions de vapeur respectives (cf. Figure 1.13).

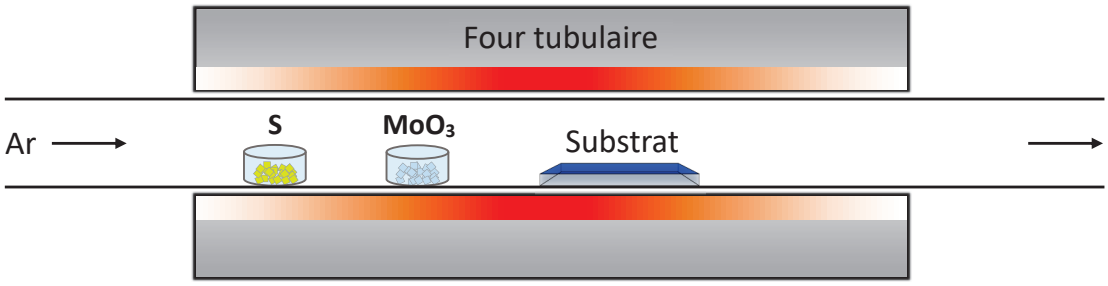


Figure 1.13 : Schéma du réacteur utilisé pour la CVD de MoS_2 à partir du soufre élémentaire et de l'anhydride molybdique.[16, 112-117]

La CVD de monocouches de MoS_2 a également été réalisée par réaction de $MoCl_5$ avec le soufre élémentaire à 850°C (Équation 1.3-**B**),[122-123] ou encore par réaction de $Mo(CO)_6$ avec le sulfure de diéthyle ($S(C_2H_5)_2$) en présence d'hydrogène à 550°C (Équation 1.3-**C**).[124] Dans ce dernier exemple, où les précurseurs utilisés sont beaucoup plus réactifs, l'obtention de monocouches n'a été possible que grâce à une croissance particulièrement lente (26 h pour obtenir une monocouche), un très faible débit du précurseur de molybdène (0,01 NmL/min à 8 Torr), et un ratio $S(C_2H_5)_2/Mo(CO)_6$ très élevé, de manière à favoriser la diffusion des espèces adsorbées à la surface du substrat dans un régime de sous-saturation, favorisant ainsi un profil de croissance en couche-par-couche.

A $2\ MoO_3 + 7\ S \xrightarrow{750°C} 2\ \mathbf{MoS_2} + 3\ SO_2$

B $2\ MoCl_5 + 14\ S \xrightarrow{850°C} 2\ \mathbf{MoS_2} + 5\ S_2Cl_2$

C $Mo(CO)_6 + 2\ S(C_2H_5)_2 + 2\ H_2 \xrightarrow{550°C} \mathbf{MoS_2} + 2\ C_2H_6 + 6\ CO$

*Équation 1.3 : Équations bilan du dépôt en phase vapeur de MoS_2 par réaction entre: **A** : l'anhydride molybdique et le soufre élémentaire[112] ; **B** : le pentachlorure de molybdène et le soufre élémentaire[122] ; **C** : l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diéthyle en présence d'hydrogène.[124]*

Ce type de croissance dans le plan du substrat est très semblable au modèle de Frank van der Merwe,[125] sauf que dans le cas de MoS_2, ce n'est pas uniquement la différence des forces d'interaction précurseurs/substrat et précurseurs/« cristaux de MoS_2 préformés » qui régit le profil de croissance de la couche, mais aussi l'adsorption préférentielle des précurseurs sur les bordures des cristaux de MoS_2 (relativement à leur faible adsorption sur les plans de base des cristaux). Ce phénomène est particulièrement visible lorsque les cristallites formés aux premiers stades de la nucléation sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat, comme c'est le cas lors de la CVD de MoF_6 et H_2S à 500°C sur silice, qui conduit à la croissance de pétales de MoS_2 (cf. Figure 1.14-**B**).[126]

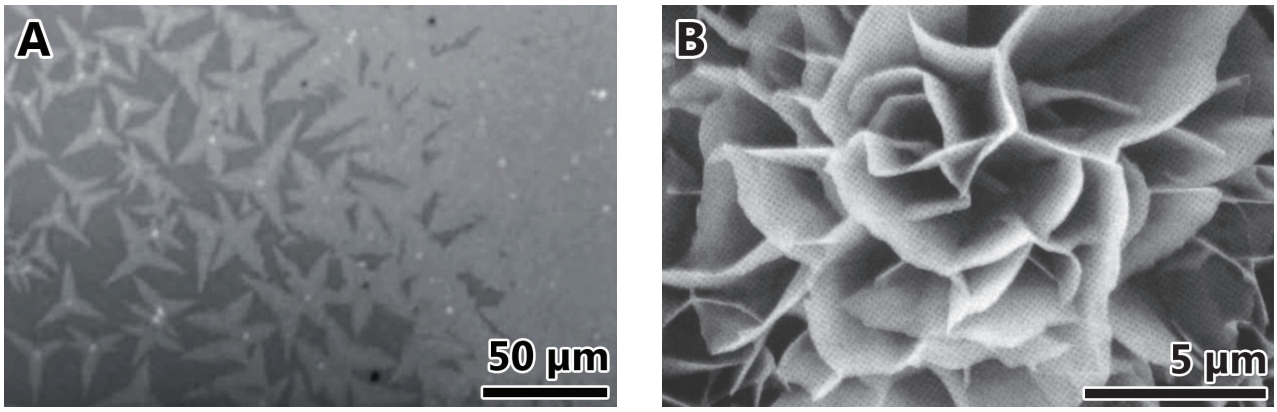


*Figure 1.14 : **A** : Image optique d'un dépôt de MoS_2 obtenu par CVD (MoO_3 + soufre élémentaire) à 650°C sur silice prétraitée avec une solution de rGO (croissance lente)[16] ; **B** : Image MEB d'un dépôt de MoS_2 sur silice obtenu par CVD (MoF_6 + H_2S) à 500°C (croissance rapide).[126]*

En résumé, la synthèse de monocouches de MoS_2 par cette approche de CVD à haute température requiert :

- Des températures suffisamment élevées pour permettre la formation de cristaux de MoS_2 exempts de défauts structuraux (> 550-650°C).
- L'utilisation d'un substrat ou d'un promoteur de nucléation favorisant l'orientation des feuillets de MoS_2 dans le plan.
- Des débits et vitesses de croissance suffisamment faibles pour que les précurseurs adsorbés aient le temps de diffuser vers les bordures des feuillets de MoS_2 préexistants avant de réagir, évitant ainsi la formation de points de nucléation secondaires qui conduiraient à l'obtention de plusieurs feuillets superposés.

Dans la pratique, la nucléation secondaire est rarement inhibée totalement et les domaines cristallins obtenus présentent généralement des empilements de 2 à 3 feuillets de MoS_2 possédant de nombreuses lignes de fractures (joints de grains).[127] De plus, la configuration du réacteur utilisé (cf. Figure 1.13 page 22) génère un gradient d'épaisseur et de taux de couverture le long du substrat (cf. Figure 1.14-**A)**, la zone recouverte par une monocouche uniforme étant finalement assez restreinte.

II. 2. b. Dépôt par couche atomique (ALD)

▪ *Généralités*

Le dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition) est un procédé de dépôt en phase vapeur dérivé de la CVD, mais dans lequel deux précurseurs au minimum sont envoyés séquentiellement à la surface du substrat de manière à forcer chimiquement un mode de croissance en couche-par-couche. Contrairement à la CVD où les précurseurs sont en général peu réactifs à la température du système (afin d'éviter qu'ils ne réagissent entre eux avant d'atteindre le substrat), les précurseurs d'ALD doivent être extrêmement réactifs, de manière à garantir une réaction rapide et totale avec les fonctionnalités présentes à la surface du substrat. Ainsi, lors d'un procédé ALD à deux précurseurs (A et B), la surface est dans un premier temps exposée à une vapeur du composé A jusqu'à saturation (1er pulse), puis les molécules adsorbées (c'est-à-dire le précurseur A n'ayant pas réagi ainsi que les produits de réaction du précurseur A avec les fonctionnalités de surface) sont éliminées sous vide ou par balayage du réacteur avec un gaz inerte à basse pression (purge). Cette séquence pulse/purge est alors réitérée avec le précurseur B, puis à nouveau avec le précurseur A, etc… afin de former un dépôt uniforme correspondant au produit de réaction solide du précurseur A avec le précurseur B, et dont l'épaisseur est contrôlée par le nombre de cycles ALD avec une précision atomique (cf. Figure 1.15).

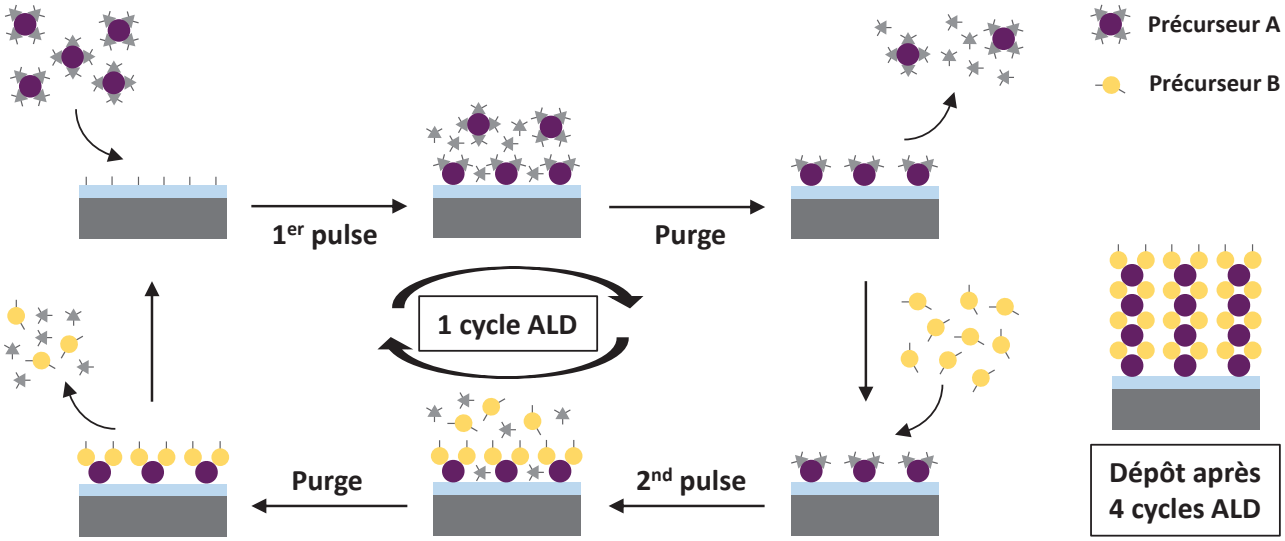


Figure 1.15 : Représentation schématique d'un procédé de dépôt par ALD.

Afin de garantir le bon fonctionnement du procédé, les précurseurs utilisés en ALD doivent donc répondre aux exigences suivantes :

- Être suffisamment volatils pour permettre une saturation rapide de la surface (pression de vapeur supérieure à 0,1 Torr à la température du système) et la désorption lors du cycle de purge de l'excès n'ayant pas réagi.

- Réagir de manière rapide et totale l'un avec l'autre, et au moins l'un d'entre eux avec la surface du substrat.
- Être thermiquement stables à la température de dépôt.
- Générer exclusivement des sous-produits de réaction volatils qui pourront être éliminés au cours du cycle de purge, et ne provoqueront pas de réactions secondaires avec le substrat ou le dépôt en formation.

Pour un temps de pulse déterminé, la gamme de température permettant le bon déroulement du procédé ALD, c'est-à-dire l'intervalle entre d'une part la température minimale nécessaire pour garantir une réaction totale des précurseurs avec les fonctionnalités de surface et d'autre part la température de décomposition du précurseur le moins stable thermiquement, est appelée « fenêtre ALD ».

L'avantage d'un procédé ALD par rapport à un procédé CVD réside dans sa précision et sa grande polyvalence (possibilité de déposer des couches mixtes, composites ou des alliages en envoyant alternativement une multitude de précurseurs différents dans un même réacteur), mais également dans la possibilité de recouvrir des architectures 3D complexes de manière parfaitement uniforme. En effet, lors d'un procédé de CVD (qui la plupart du temps se déroule en régime de sursaturation), l'accumulation des précurseurs dans la couche de diffusion du substrat ne leur laisse pas le temps de diffuser dans des nano-pores avant de réagir entre eux. En ALD, l'introduction séquentielle des précurseurs leur permet de saturer la surface du substrat et d'y réagir totalement avant que le précurseur suivant ne soit introduit, garantissant la formation d'un dépôt uniforme et d'épaisseur constante, quelle que soit la topographie de la surface à recouvrir (cf. Figure 1.16).

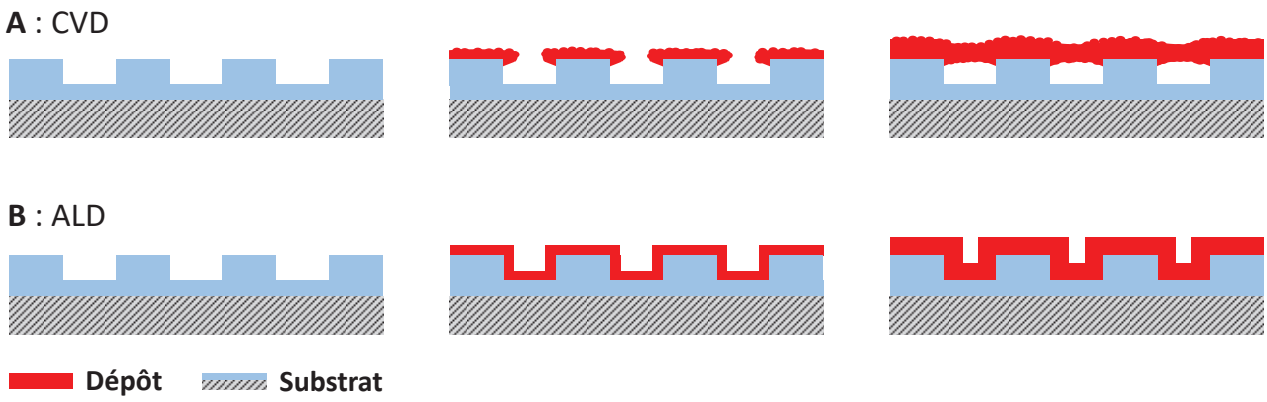


*Figure 1.16 : Représentation schématique des profils de croissance de couches minces en CVD (figure **A**) et en ALD (figure **B**) sur un substrat présentant des tranchées nanométriques.*

Pour toutes ces raisons, le procédé d'ALD est souvent privilégié lorsqu'il s'agit de déposer des couches de moins de 10 nm d'épaisseur, et s'avère indispensable dans les technologies récentes de lithographie utilisées pour la fabrication des circuits intégrés.[3]

- ***Utilisation pour le dépôt de MoS_2***

Le premier dépôt de couches minces de MoS_2 par ALD a été décrit par L. K. Tan et al. en 2014. Un sulfure de molybdène amorphe a dans un premier temps été déposé par réaction du pentachlorure de molybdène ($MoCl_5$) avec l'hydrogène sulfuré (H_2S) sur saphir orienté (001) à 300°C, puis un recuit à 800°C sous vapeur de soufre a permis l'obtention de cristaux de MoS_2.[128] Des monocouches continues n'ont toutefois pas pu être obtenues, et la vitesse de croissance plus lente lors des premiers cycles laisse penser que les précurseurs ne réagissent pas correctement avec le substrat, conduisant à une croissance en îlots. Les dépôts plus épais (> 3 monocouches) sont en revanche assez uniformes et composés de domaines cristallins contiguës.

Le seul autre exemple de dépôt de MoS_2 par ALD, également publié en 2014, consiste à faire réagir séquentiellement l'hexacarbonylmolybdène ($Mo(CO)_6$) et le disulfure de diméthyle ($H_3C–S–S–CH_3$) sur silice à 100°C.[129] Le dépôt obtenu dans ces conditions est amorphe, et a pu être cristallisé par un recuit rapide (5 min) à 900°C sous atmosphère inerte. Les auteurs ont ainsi démontré la formation d'une couche uniforme d'environ 10 nm d'épaisseur après 100 cycles ALD, et sa cristallisation après recuit pour former des feuillets de MoS_2 rigoureusement parallèles au substrat.

La méthode de dépôt par ALD semble donc intéressante pour la réalisation de procédés à basse température. La possibilité de cristalliser les dépôts amorphes ainsi obtenus via un recuit rapide représente également un gain considérable sur le budget thermique global par rapport aux procédés de CVD précédemment décrits, qui nécessitent des croissances très lentes avec un maintien des hautes températures pendant toute la durée du dépôt. En outre l'ALD appliquée à la synthèse de dichalcogénures 2D est encore très récente et nécessite le développement de précurseurs mieux adaptés à un recouvrement total du substrat dès les premiers cycles de dépôt.

Problématiques et stratégie d'étude

Alors que seuls les méthodes d'exfoliation et les dépôts par CVD à partir de l'anhydride molybdique et du soufre élémentaire avaient été utilisés pour l'élaboration de monocouches de MoS_2 lorsque cette thèse a débutée en 2012, des preuves de concept commençaient à émerger en vue d'applications futures et il apparaissait déjà la nécessité d'établir des stratégies d'élaboration reproductibles et industrialisables. Ce besoin est toujours d'actualité, et l'analyse des données publiées entre 2010 et 2016 pour la synthèse de monocouches de MoS_2 fait notamment ressortir les points suivants :

- L'exfoliation mécanique est uniquement viable pour la fabrication de prototypes.
- L'exfoliation liquide produit des suspensions colloïdales inadaptée à la réalisation de circuits intégrés, mais néanmoins intéressantes pour des applications dans le domaine de l'énergie (batteries au lithium ou au sodium, supercondensateurs, ou catalyseurs pour la production d'hydrogène).[130-131]
- Les méthodes de pulvérisation cathodique ou d'évaporation par faisceau d'électrons ne permettent pas un contrôle de l'uniformité à l'échelle de la monocouche.
- Le dépôt par CVD à haute température permet l'obtention de monocouches continues au laboratoire, mais est très consommateur en énergie thermique et implique des temps de croissance élevés ainsi que l'utilisation de précurseurs souvent inadaptés à des réacteurs industriels (en particulier l'anhydride molybdique et le soufre élémentaire).
- Le dépôt par ALD permet un contrôle de l'épaisseur à l'échelle de la monocouche à basse température, mais requiert une étape de recuit post-dépôt ainsi que le développement de nouveaux précurseurs plus réactifs vis-à-vis du substrat.
- En CVD comme en ALD, le recours à des hautes températures est indispensable à l'obtention de dépôts cristallins, la température minimale étant à priori de 550°C pour une croissance cristalline très lente, et 800°C pour la cristallisation rapide d'une couche mince amorphe.

Avec pour objectif la réalisation de monocouches de MoS_2, et éventuellement d'autres dichalcogénures de métaux de transition du groupe VI pour des applications en électronique, nous avons choisi de poursuivre le développement des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD et ALD) en privilégiant l'utilisation de précurseurs compatibles avec des réacteurs industriels. Les procédés de dépôt par CVD à haute température étant déjà bien développés et difficilement industrialisables pour les raisons précédemment évoquées, nous avons privilégié une approche à basse température et l'identification de précurseurs permettant l'obtention par CVD ou ALD de dépôts amorphes de sulfure de molybdène suffisamment fins uniformes pour former une monocouche de MoS_2 après recuit thermique.

Cette dissociation des étapes de dépôt et de cristallisation a non seulement pour but de réduire le budget thermique global du procédé, mais nous pensons qu'elle permettrait également d'imposer lors du recuit une croissance des feuillets de MoS_2 dans le plan du substrat par confinement spatial (cf. Figure 1.17 page 28). De plus, cette stratégie offre la possibilité d'étudier de manière distincte les étapes de dépôt et de cristallisation, rendant le système plus simple à optimiser.

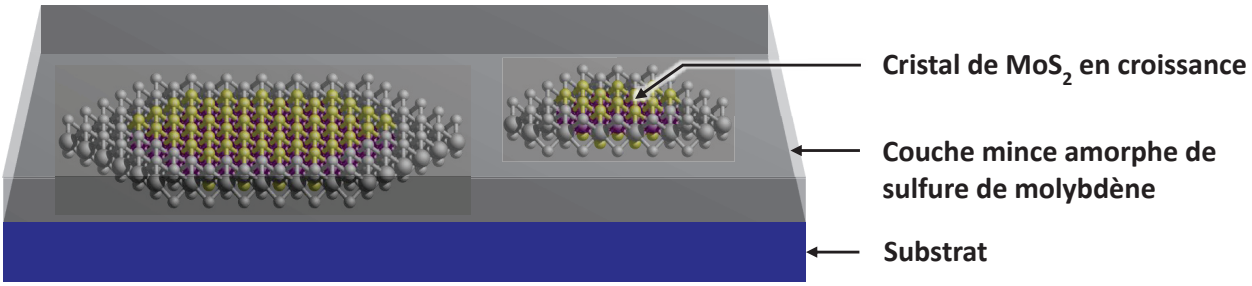


Figure 1.17 : Hypothèse de croissance dans le plan des cristaux de MoS_2 lors du recuit thermique d'un dépôt de sulfure de molybdène amorphe dont l'épaisseur correspond à celle d'un feuillet de MoS_2 cristallin pondérée du ratio des densités ($d_{cristallin}/d_{amorphe}$).

Le processus de cristallisation de couches minces amorphes de sulfure de molybdène commençant à partir de 150°C,[132] un des objectifs principaux de cette étude sera donc d'identifier des couples de précurseurs (pour la CVD et l'ALD) permettant d'obtenir des dépôts de sulfure de molybdène en dessous de ce seuil de température.

Compte-tenu des épaisseurs visées, il est absolument indispensable que le substrat utilisé reste chimiquement inerte vis-à-vis du sulfure de molybdène sur toute la gamme de température utilisée au cours du dépôt et du recuit. Nous avons donc choisi de réaliser les dépôts sur silice, qui semble être un candidat idéal en terme de stabilité chimique (cf. Figure 1.18), et dont la réactivité de surface est parfaitement connue, modulable, et uniforme en raison de son amorphisme (cf. partie I. 2 du chapitre 3, page 77).

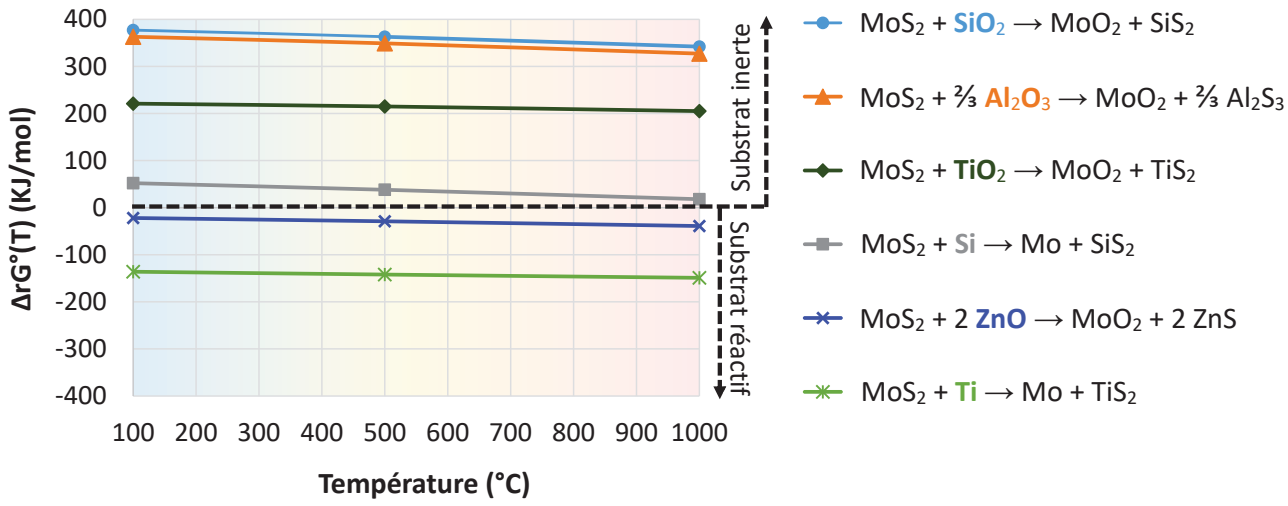


Figure 1.18 : Enthalpies libres de réaction de MoS_2 avec divers substrats entre 100°C et 1000°C, calculées par le logiciel FactSage à partir des équations chimiques indiquées à droite (tous les composés sont solides dans la gamme de température considérée).

Enfin, la possibilité d'appliquer une stratégie identique pour la synthèse d'autres dichalcogénures semiconducteurs (WS_2, $MoSe_2$ et WSe_2) sera également étudiée.

Chapitre 2 - Élaboration de couches minces de MoS_2 et WS_2 par CVD

Introduction

Si le contrôle de l'épaisseur à l'échelle d'une monocouche de MoS_2 représente un défi majeur en CVD, sa simplicité de mise en œuvre et surtout la possibilité d'effectuer des dépôts sur n'importe quel type de substrat lui confèrent un avantage considérable par rapport à d'autres techniques nécessitant des substrats épitaxiés (MBE) ou fonctionnalisés (ALD). Nous avons donc choisi d'explorer le potentiel de cette méthode en se fixant pour objectif de réaliser des dépôts à basse température, en utilisant des précurseurs simples à manipuler et faiblement toxiques.

Ce chapitre dédié à la CVD établira dans un premier temps la stratégie ayant conduit au choix des précurseurs en s'appuyant sur des données bibliographiques (parties I et II), puis présentera les premiers résultats obtenus, ainsi que le lien entre la réactivité des précurseurs en solution et la composition des dépôts obtenus par CVD (parties III et IV). Ces résultats préliminaires serviront ensuite de guide pour l'optimisation des conditions expérimentales, puis le procédé issu de cette réflexion sera appliqué au dépôt de couches minces de MoS_2 (partie V) et de WS_2 (partie VI). Enfin, une conclusion permettra d'établir un bilan sur le travail effectué et les problématiques qu'il soulève, puis d'y apporter quelques éléments de réponse ainsi que des pistes pour la poursuite du sujet.

Analyse de la littérature et mise en place de la stratégie d'étude

I. Précurseurs pour le dépôt de MoS_2 par CVD

Bien que des méthodes de CVD ou d'ALD pour l'élaboration de monocouches de MoS_2 aient été développées depuis 2011, elles ne représentent qu'une partie de l'expertise sur la synthèse de ce matériau, utilisé depuis près d'un siècle dans les domaines de la tribologie et de la catalyse. En particulier, l'intérêt de MoS_2 en tant que lubrifiant solide pour des applications nécessitant des hautes températures a conduit au développement d'une grande diversité de procédés de dépôt en phase vapeur.

I. 1. Dépôt de MoS_2 par décomposition thermique d'un complexe de molybdène soufré

L'utilisation de composés contenant à la fois du molybdène et du soufre comme précurseurs de MoS_2 est assez répandue pour la préparation de catalyseurs (décomposition thermique d'ions thiomolybdate hydrosolubles)[133] ou encore d'additifs pour lubrifiants (décomposition thermique ou tribologique de thiolates, dithiocarbamates, dithiophosphates ou xanthates de molybdène liposolubles).[134-136]

Bien que la plupart de ces complexes possèdent des tensions de vapeur extrêmement faibles voire inexistantes, deux d'entre eux ont été utilisés pour le dépôt de MoS_2 par CVD sous haut vide (10^{-4} à 10^{-6} Torr) :

- le tert-butylthiolate de molybdène(IV) : $Mo(S–t\text{-}Bu)_4$[137]
- et le diéthyldithiocarbamate de molybdène(IV) : $Mo(Et_2NCS_2)_4$.[138]

L'intérêt de ces deux complexes réside dans le fait qu'ils possèdent exclusivement des liaisons Mo–S, et que leur centre métallique est déjà au degré d'oxydation 4. Une simple décomposition thermique de leurs ligands conduit donc à la formation de MoS_2.

Ces deux précurseurs ont néanmoins conduit à la formation de dépôts assez rugueux. Dans le cas de $Mo(Et_2NCS_2)_4$, cette rugosité est induite par la formation de feuillets de MoS_2 cristallins, (cf. Figure 2.1-**A** page 32), la décomposition du dithiocarbamate nécessitant des températures trop élevées pour l'obtention d'un sulfure amorphe (> 350°C). $Mo(S–t\text{-}Bu)_4$ se décompose quant à lui à des températures plus basses (110°C) permettant l'obtention d'un dépôt amorphe, mais peu uniforme (cf. Figure 2.1-**B** page 32).

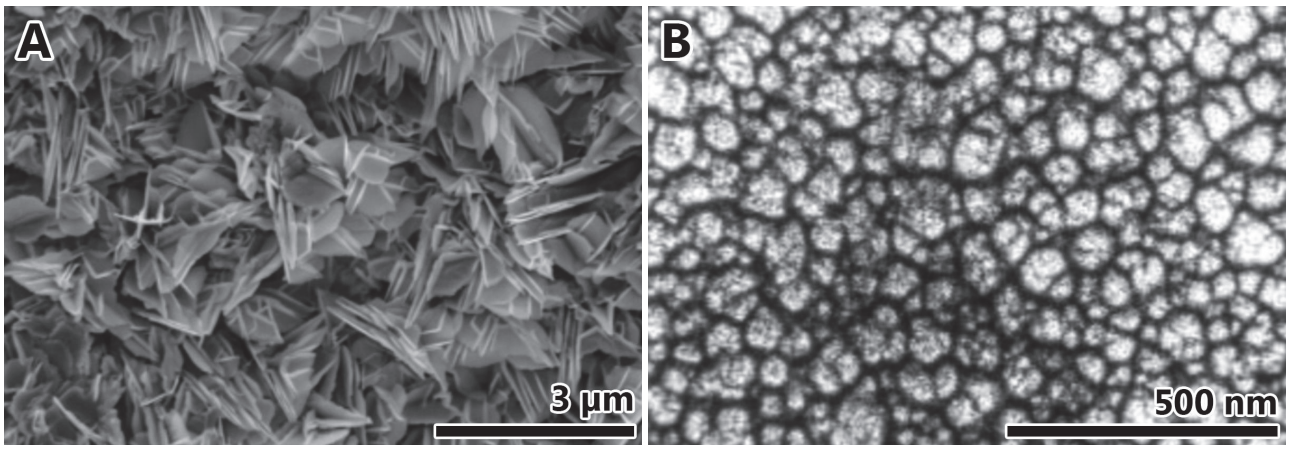


*Figure 2.1 : Images SEM de dépôts de MoS_2 obtenus : **A** : par décomposition thermique du diéthyldithiocarbamate de molybdène(IV) sur nickel (400°C ; 10^{-6} Torr)[138] ; **B** : par décomposition thermique du tert-butylthiolate de molybdène(IV) sur quartz (200°C ; 10^{-4} Torr).[137]*

I. 2. Dépôt de MoS_2 par réaction de H_2S avec un halogénure de molybdène

Les premiers dépôts de MoS_2 par CVD ont été réalisés au début des années 1990 par réaction de l'hydrogène sulfuré avec les halogénures MoF_6 et $MoCl_5$.[126, 139]

L'utilisation d'un mélange de $MoCl_5$ et H_2S a permis d'obtenir des dépôts de MoS_2 amorphes sur silicium à 300°C, mais au prix d'une très forte contamination au chlore liée à la présence de phases $MoCl_3$ et MoS_2Cl_2. L'augmentation de la température du substrat (> 500°C) permet de diminuer le taux de chlore, mais le dépôt cristallise et perd alors en uniformité (cristaux orientés dans des directions aléatoires, cf. Figure 2.2).[139]

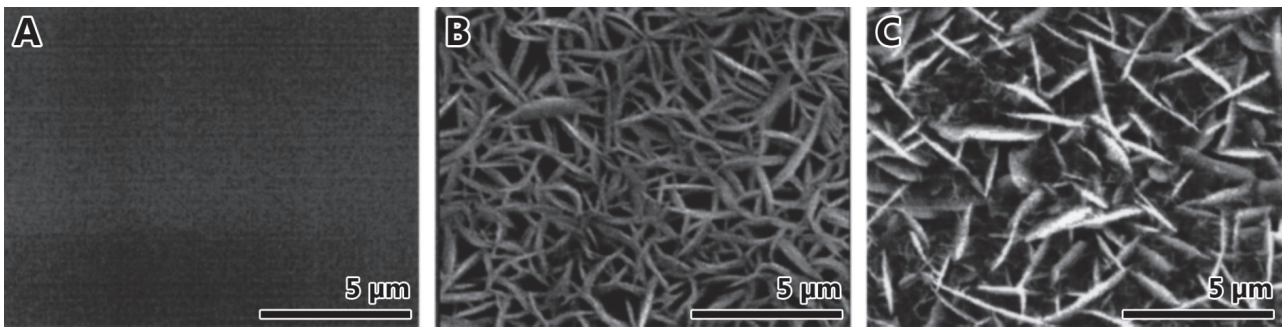


*Figure 2.2 : Images SEM de couches de MoS_2 déposées par CVD (réaction de $MoCl_5$ avec H_2S) sur carbure de tungstène (6% cobalt) ; **A** : à 300°C, **B** : à 400°C et **C** : à 500°C. [139]*

Le pentachlorure de molybdène est donc un précurseur plutôt adapté pour des dépôts de MoS_2 à haute température, les couches déposées à moins de 300°C nécessitant à priori une étape de sulfuration à plus haute température pour éliminer les chlorures restants.

I. 3. Dépôt de MoS_2 par réaction de H_2S avec l'hexacarbonylmolybdène

L'utilisation de $Mo(CO)_6$ comme précurseur du molybdène a permis d'obtenir des dépôts de MoS_2 à seulement 175° en présence d'un plasma d'hydrogène sulfuré.[140] Bien que la morphologie des dépôts obtenus dans ces conditions ne soit pas indiquée, van Zomeren et al. ont mis en évidence que la CVD de sulfure de molybdène par réaction de $Mo(CO)_6$ et H_2S à 200°C conduisait à des dépôts amorphes très granuleux sur substrat métallique, mais beaucoup plus couvrants sur SiO_2 (cf. Figure 2.3).[141] Ce phénomène peut être mis en lien avec la capacité de l'hexacarbonylmolybdène à interagir fortement avec les surfaces de type oxyde (SiO_2,[142-143] Al_2O_3[144] ou TiO_2[145]), favorisant une croissance des dépôts dans le plan du substrat.[146]

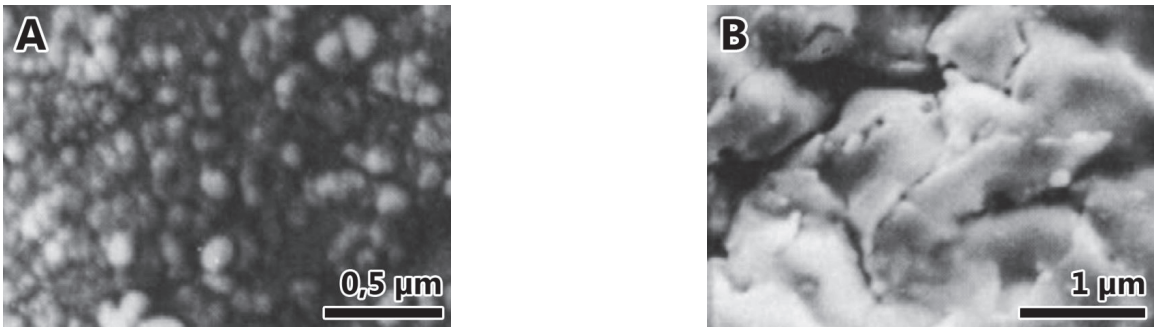
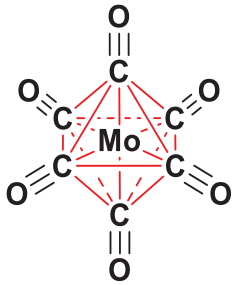


*Figure 2.3 : Images SEM d'un dépôt de sulfure de molybdène amorphe réalisé par CVD à 200°C à partir des précurseurs $Mo(CO)_6$ et H_2S sur acier inoxydable (image **A**) ou sur lame de verre (image **B**).*[141]

L'hexacarbonylmolybdène semble donc être un candidat intéressant pour le dépôt par CVD de couches minces sulfure de molybdène à basse température sur des substrats de type oxyde. Afin de mieux évaluer son potentiel dans le cadre de notre étude, ses propriétés physicochimiques ont été étudiées.

I. 4. Propriétés physicochimiques de l'hexacarbonylmolybdène

L'hexacarbonylmolybdène $Mo(CO)_6$ est un complexe de coordination du molybdène(0) isolé pour la première fois en 1910 par Ludwig Mond par réaction de monoxyde de carbone avec du molybdène métallique finement dispersé.[147] Il peut être synthétisé industriellement avec de très bons rendements par carbonylation réductrice de l'anhydride molybdique à 300°C ; 2000 bar[148] et sert de plateforme à l'élaboration de nombreux complexes du molybdène.



Il se présente sous forme d'un solide incolore très volatil qui se décompose spontanément à partir de 150°C sous vide[149] pour former du molybdène métallique suite à la dislocation des liaisons Mo←CO. Cette décomposition s'accompagne également de la formation de petites quantités de CO_2 et de carbone selon la température.[150] La tension de vapeur de l'hexacarbonylmolybdène peut être calculée à partir des paramètres de l'équation d'Antoine publiés par T. Ohta et al. (cf. Tableau 2.1 page 34).[151]

Tableau 2.1 : Pression de vapeur saturante de l'hexacarbonylmolybdène entre 0°C et 150°C calculée à partir de l'équation d'Antoine avec les paramètres publiés par T. Ohta et al.[151]

Pression de vapeur saturante de $Mo(CO)_6$		Paramètres de l'équation d'Antoine $\log_{10}(p) = A - (B/T)$; T (K) ; p (Pa)			
T (°C)	p (Torr)	T (K)	A	B	p (Pa)
0	0,0065	273	14,8	4058	0,862
20	0,064	293	13,9	3800	8,525
25	0,11	298	13,9	3800	14,07
50	1,4	323	13,3	3560	189,8
100	43	373	13,3	3560	5699
150	575	423	13,3	3560	76546

À température ambiante, l'hexacarbonylmolybdène peut être manipulé à l'air sans se décomposer. En revanche lorsque la température atteint 110-120°C, l'interaction Mo←CO est suffisamment affaiblie pour permettre une attaque nucléophile du centre métallique, et le complexe $Mo(CO)_6$ devient alors très réactif. En particulier, les carboxylates de molybdène(II)[152-153] ou β-dicétonates de molybdène(III)[154-155] sont généralement obtenus par addition oxydante des acides carboxyliques ou β-dicétones correspondants sur l'hexacarbonylmolybdène à 120-150°C (cf. Équation 2.1). La température de réaction peut être réduite par activation photochimique de la liaison molybdène-carbonyle.[156]

$$Mo(CO)_6 + n\ RH \xrightarrow{120\text{-}150°C} MoR_n + n/2\ H_2 + 6\ CO$$

RH = acide carboxylique ou β-dicétone

Équation 2.1 : Équation bilan pour la synthèse de carboxylates ou β-dicétonates de molybdène à partir de l'hexacarbonylmolybdène.[152-155]

La volatilité de l'hexacarbonylmolybdène et sa capacité à ne réagir qu'à partir de 110-120°C en font donc un précurseur de choix pour le dépôt de couches minces par CVD car il peut être introduit dans la chambre de réaction en mélange avec un second précurseur sans aucun risque de pré-réaction en phase gaz. De plus, sa réactivité vis-à-vis des substrats de type oxyde semble favoriser un recouvrement uniforme de la surface. Nous avons donc choisi d'utiliser $Mo(CO)_6$ pour le dépôt de couches amorphes de sulfure de molybdène sur silice.

II. Alternatives à H_2S pour la sulfuration de l'hexacarbonylmolybdène

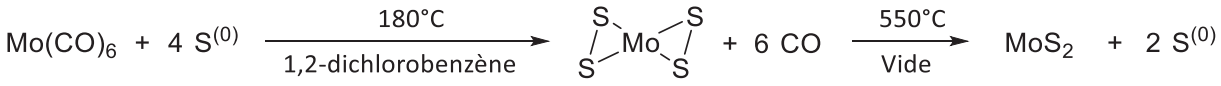
Si l'hydrogène sulfuré peut réagir avec $Mo(CO)_6$ à basse température pour former du sulfure de molybdène amorphe, il serait intéressant de trouver un précurseur soufré alternatif. En effet, H_2S est un gaz particulièrement dangereux à manipuler et surtout à stocker. Son danger réside dans sa toxicité aigüe (œdème pulmonaire, puis arrêt cardiorespiratoire en moins d'une minute à partir de 500 ppm) mais également dans le fait qu'au-delà de 100 ppm, l'humain perd la capacité sensorielle à détecter son odeur,[157] ce qui peut le conduire à séjourner dans des zones fortement sinistrées. Bien que l'utilisation de détecteurs appropriés devrait éviter qu'un tel scénario se produise, ce gaz n'en a pas moins causé la mort de 52 travailleurs aux États-Unis entre 1993 et 1998.[158]

Une étude bibliographique a donc été réalisée afin d'identifier des composés soufrés alternatifs à H_2S pouvant sulfurer $Mo(CO)_6$ à basse température.

II. 1. Soufre élémentaire

Le composé le plus simple pouvant convertir du molybdène(0) en MoS_2 est le soufre élémentaire. Sa réaction avec $Mo(CO)_6$ à 180°C dans le 1,2-dichlorobenzène conduit à la formation d'un polysulfure amorphe de formule MoS_4 dont l'analyse infrarouge révèle la présence de vibrations S–S caractéristiques des ions S_2^{2-}.[33]

Ce polysulfure peut être converti en MoS_2 par un simple recuit thermique à 550°C sous vide, entrainant l'extrusion du soufre excédentaire et la cristallisation de disulfure de molybdène hexagonal (cf. Équation 2.2 page 35).[159]

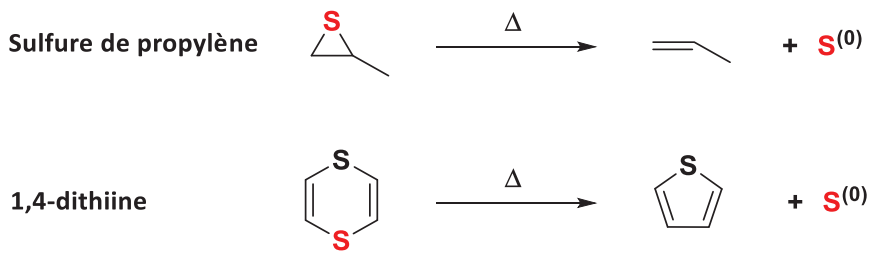


Équation 2.2 : Synthèse de MoS_2 à partir de $Mo(CO)_6$ et du soufre élémentaire.[33, 159]

Comme évoqué dans le premier chapitre (page 22), l'utilisation de soufre élémentaire est toutefois fortement limitée en CVD du fait de sa faible volatilité (10^{-5} Torr à 40°C et 10^{-2} Torr à 100°C),[118] et il se prête plutôt à des procédés d'épitaxie par jet moléculaire (MBE).

II. 2. Précurseurs pouvant extruder du soufre à température modérée

Pour pallier le manque de volatilité du soufre élémentaire, des molécules organosoufrées telles que le sulfure de propylène (T_E = 72°C) ou la 1,4-dithiine (T_E = 160°C) peuvent être utilisées. Elles possèdent des liaisons C–S particulièrement tendues, et ont la capacité de se décomposer spontanément à basse température en libérant du soufre élémentaire (cf. Équation 2.3 page 36).[160]

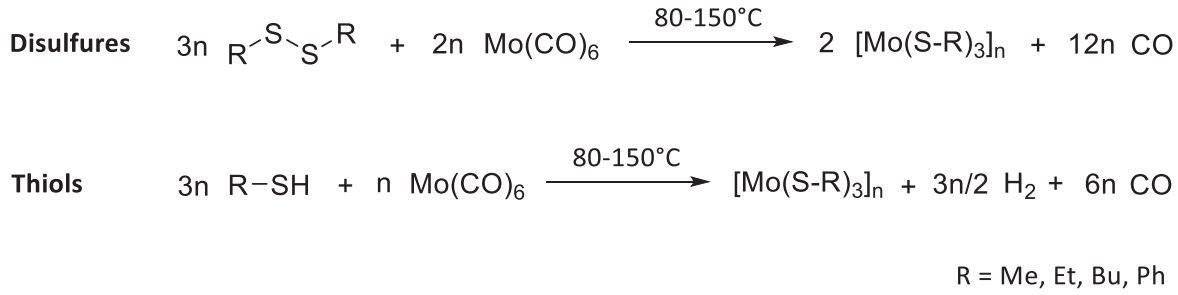


Équation 2.3 : Extrusion de soufre élémentaire par décomposition thermique du sulfure de propylène ou de la 1,4-dithiine.[160]

Le sulfure de propylène a par exemple été utilisé en CVD pour le dépôt de pyrite par réaction avec le pentacarbonyle de fer.[161-162]

II. 3. Disulfures et thiols aliphatiques

La réaction de thiols ou de disulfures légers avec l'hexacarbonylmolybdène entre 80°C et 150°C conduit à la formation de thiolates polymériques de molybdène(III) particulièrement stables à l'air (cf. Équation 2.3 page 36).[163-164]



Équation 2.4 : Réaction de $Mo(CO)_6$ avec des disulfures et thiols aliphatiques peu encombrés.[163-164]

Ce type de réactivité, en particulier des thiols, rappelle celle des acides carboxyliques ou des β-dicétones, sauf que pour ces derniers, c'est le groupement carbonyle qui stabilise le faible degré d'oxydation du molybdène.[152-155] Dans le cas des thiolates de molybdène(III), c'est la formation d'une structure polymérique qui permet cette stabilisation.

En conclusion, cette revue bibliographique nous a permis de sélectionner l'hexacarbonylmolybdène comme précurseur du molybdène adapté à des dépôts à basse température, et d'identifier plusieurs alternatives potentielles à H_2S pour sa sulfuration. La capacité de thiols ou disulfures peu encombrés à former des thiolates amorphes, non volatils et stables à l'air a finalement retenu notre attention et nous a suggéré d'évaluer la possibilité de former des monocouches de MoS_2 par décomposition thermique d'une couche mince de thiolate de molybdène préalablement déposée par CVD.

Résultats et discussion

III. Formation de MoS_2 à partir de l'hexacarbonylmolybdène et du disulfure de diméthyle

Comme évoqué dans le chapitre 1 (partie II. 2. b page 24), l'utilisation de $Mo(CO)_6$ et du disulfure de diméthyle (DMDS) pour le dépôt de MoS_2 par ALD a été publiée en 2014,[129] soit un an après la réalisation de cette étude. Les auteurs n'ont toutefois pas étudié les réactions intermédiaires impliquées au cours du procédé.

Cette partie présentera donc dans un premier temps la réactivité de $Mo(CO)_6$ avec le disulfure de diméthyle en l'absence de substrat puis l'étude de la décomposition thermique du thiolate obtenu et de sa capacité à générer du MoS_2.

III. 1. Réaction du DMDS avec $Mo(CO)_6$ et caractérisation du produit obtenu

Le méthanethiolate de molybdène a été synthétisé par réaction du disulfure de diméthyle avec l'hexacarbonylmolybdène à 150°C dans le décane et isolé sous forme d'une poudre brune après évaporation du solvant et des réactifs n'ayant pas réagi. La procédure de synthèse, adaptée à partir de celle décrite par D. A. Brown,[164] est détaillée en partie I. 2. c du chapitre 4 (page 132). Le composé obtenu, bien qu'il soit stable plusieurs mois à l'air, s'hydrolyse très lentement en dégageant du méthanethiol, ce qui lui confère une odeur assez putride. Son analyse élémentaire indique un ratio S/Mo de 3 (cf. Tableau 2.2 page 39), en accord avec le composé $[Mo(SCH_3)_3]$ décrit dans la littérature,[164] les quantités de carbone et d'hydrogène un peu élevées (C/Mo = 4,03 et H/Mo = 10,7) pouvant correspondre à la présence de solvant résiduel dans l'échantillon.

Bien que la nature polymérique des thiolates de molybdène peu encombrés rende la résolution de leur structure assez compliquée, les études spectroscopiques (infrarouge et UV-visible) menées par D. A. Brown et al.[164] ont révélé de grandes similitudes avec la structure en feuillet des thiolates de chrome (III),[165] isomorphes à $CrCl_3$ (cf. Figure 2.4 page 38).

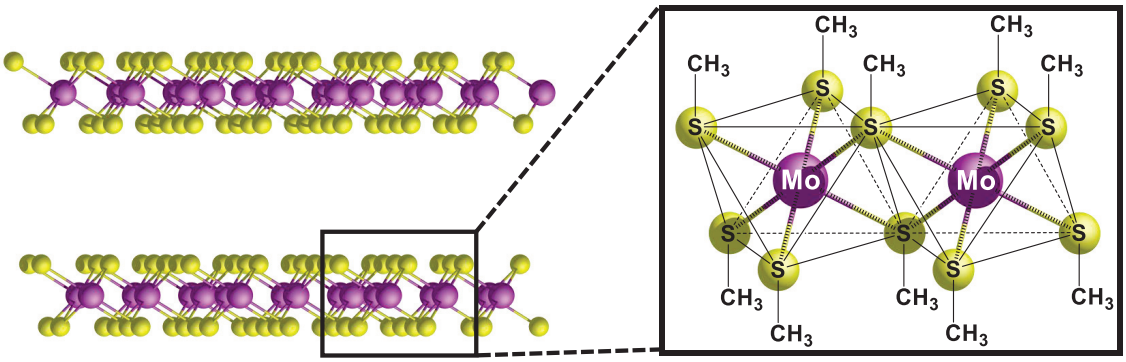


Figure 2.4 : Structure suggérée par D. A. Brown et al. pour le complexe $[Mo(SCH_3)_3]$.[164]

Le spectre de diffraction des rayons X du méthanethiolate de molybdène obtenu par réaction du disulfure de diméthyle avec $Mo(CO)_6$ à 150°C révèle un rapport signal sur bruit très faible, caractéristique d'un matériau majoritairement amorphe, mais présente toutefois un pic à bas angles (2θ = 11,5° soit une distance inter-réticulaire d'environ 0,77 nm, cf. Figure 2.5), cohérent avec la structure suggérée par D. A. Brown. En effet, cette distance est légèrement supérieure à celle présente entre deux feuillets de MoS_2 (0,62 nm), l'écart pouvant être lié à la présence des groupements méthyle.

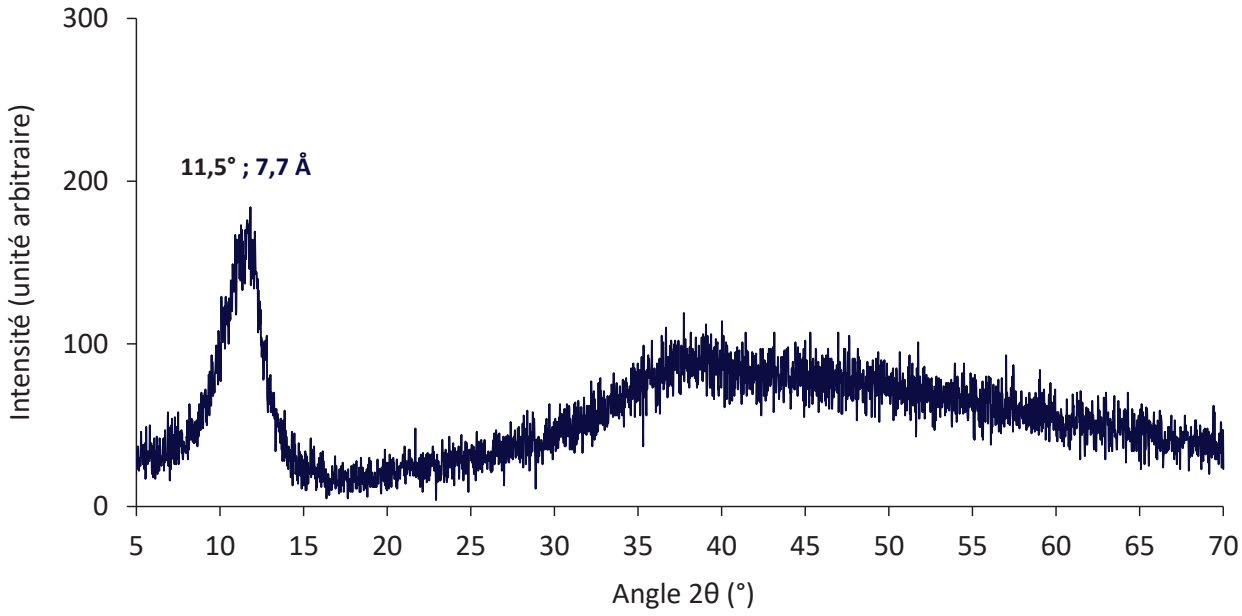


Figure 2.5 : Spectre de diffraction des rayons X du thiolate de molybdène obtenu par réaction entre $Mo(CO)_6$ et le disulfure de diméthyle à 150°C.

III. 2. Décomposition thermique du thiolate [$Mo(SCH_3)_3$]

L'analyse thermogravimétrique du méthanethiolate de molybdène précédemment obtenu indique que sa décomposition s'opère entre 90°C et 350°C, avec une perte de masse globale de 37% (cf. Annexe I. 2. a page 155). Après traitement de l'échantillon à 500°C sous vide ou sous flux d'hydrogène, un solide noir de composition $MoS_{1,9}C_n$ est obtenu (avec n = 0,3 ou 0,05 selon que le recuit a été réalisé sous vide ou sous hydrogène, cf. Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Compositions élémentaires (déterminées par ICP-AES pour le molybdène et par combustion pour les éléments S, C et H) du thiolate synthétisé par réaction entre l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diméthyle ainsi que des sulfures issus de sa décomposition à 500°C sous vide ou sous hydrogène.

	Analyse élémentaire (% massique)				*Ratios atomiques (théoriques)*		
	Mo	***S***	***C***	***H***	***S/Mo***	***C/Mo***	***H/Mo***
Thiolate synthétisé	38,1 %	39,4 %	19,2 %	4,3 %	3,09 *(3)**	4,03 *(3)**	10 *(9)**
Échantillon recuit sous vide à 500°C	60,6 %	37,8 %	2,15 %	0,09 %	1,87	0,28	0,14
Échantillon recuit sous H_2 à 500°C	61,7 %	38,6 %	0,41 %	0,05 %	1,87	0,05	0,09

**Attendu pour [$Mo(SCH_3)_3$].*

L'analyse par diffraction des rayons X du sulfure obtenu à 500°C sous vide (cf. Figure 2.6) révèle des distances réticulaires caractéristiques de la phase 2H-MoS_2 (pics à 2θ = 13,15°, 33,7°, 39,5° et 59,2°, attribués respectivement aux plans (002), (100), (103) et (110)), confirmant la formation de disulfure de molybdène hexagonal. La largeur des pics indique un faible taux de cristallinité après recuit à 500°C, en accord avec la littérature.[26]

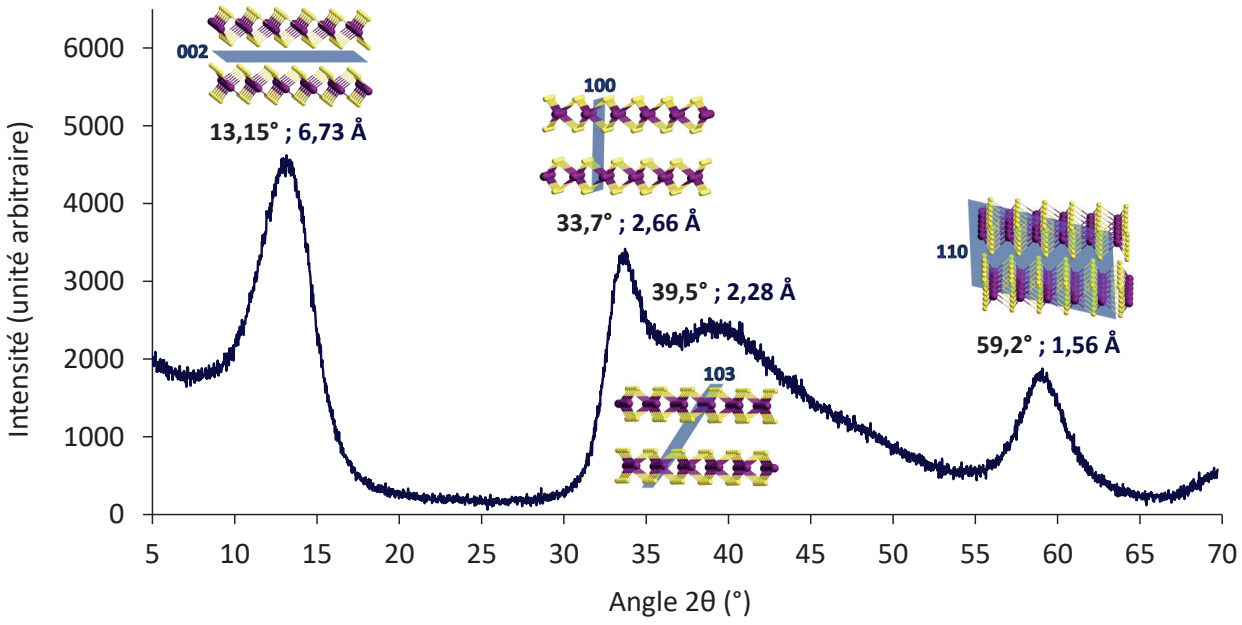


Figure 2.6 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de MoS_2 obtenu par décomposition à 500°C sous vide du méthanethiolate de molybdène(III).

Afin d'étudier les mécanismes permettant la formation de MoS_2 par décomposition thermique du méthanethiolate de molybdène, les produits volatils libérés lors de la décomposition du composé $[Mo(SCH_3)_3]$ à 500°C sous vide ont été condensés dans un tube refroidi à -196°C (azote liquide) puis analysées par GC-FID, GC-MS et RMN. Ces analyses ont permis d'identifier le sulfure de diméthyle et le méthane comme produits de décomposition majoritaires (cf. Annexe I. 2. a page 155). De l'éthylène a également été détecté en quantités plus faibles, ainsi que des traces de propène.

D'après la littérature, la décomposition thermique des thiolates de molybdène est principalement initiée par le clivage des liaisons C–S,[166] ce qui explique la formation de sulfure de diméthyle lors de la décomposition du complexe $[Mo(SCH_3)_3]$. Par ailleurs, l'obtention d'un sulfure de molybdène(IV) à partir de ce précurseur implique qu'une partie du soufre contenu dans les ligands $-SCH_3$ a oxydé le molybdène, ce qui est cohérent avec l'observation d'hydrocarbures non soufrés. Bien que les mécanismes conduisant à la formation de ces hydrocarbures nécessiteraient davantage d'études pour être élucidés, le dégagement de méthane, d'éthylène et de propène peut correspondre à un craquage thermique des ligands méthyle (cf. Figure 2.7).

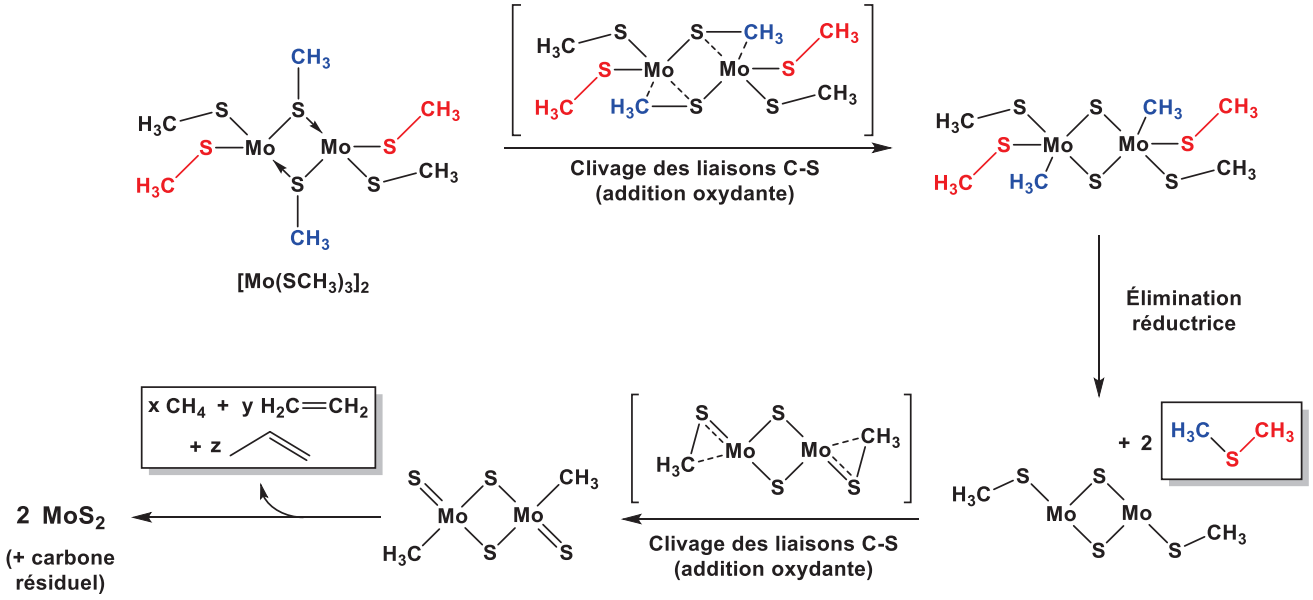


Figure 2.7 : Schéma réactionnel proposé pour la décomposition thermique du méthanethiolate de molybdène d'après les données de la littérature[166] et l'analyse des produits de décomposition (molécules encadrées). Le thiolate polymérique $[Mo(SCH_3)_3]$ est représenté comme un dimère pour plus de clarté.

En conclusion, la réaction entre l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diméthyle à 150°C a donc permis l'obtention d'un thiolate de molybdène majoritairement amorphe de formule générale $[Mo(SMe)_3]_n$. La décomposition thermique de ce thiolate à 500°C sous vide conduit à la formation d'une phase MoS_2 hexagonale, ainsi que de carbone résiduel dont la quantité peut être considérablement diminuée si le recuit est effectué en présence d'hydrogène.

III. 3. Dépôt par CVD

Compte tenu de la volatilité de l'hexacarbonylmolybdène et du disulfure de diméthyle, la synthèse décrite précédemment est tout à fait compatible avec un procédé de CVD.

Ne disposant pas d'un réacteur de dépôt en phase vapeur au laboratoire, nous avons dans un premier temps effectué les dépôts dans un flacon en verre borosilicate saturé d'un mélange de vapeur des deux précurseurs, et conçu pour permettre un chauffage local de l'échantillon (cf. réacteur de génération 1 en partie II. 1 du chapitre 4, page 134). L'utilisation de ce réacteur minimaliste est notamment rendue possible grâce à :

- L'absence totale de réactivité entre les deux précurseurs à température ambiante permettant une réaction exclusivement localisée sur le substrat.
- Des tensions de vapeur élevées pour les deux précurseurs permettant d'assurer une vitesse de croissance suffisante en flux convectif.

D'après les pressions de vapeurs respectives du disulfure de diméthyle[167] et de l'hexacarbonylmolybdène[151] à 20°C, un mélange de ces deux précurseurs placé dans un réacteur tiré sous vide à plusieurs reprises puis hermétiquement clos génère à l'équilibre une pression totale d'environ 22 Torr composée à 99,5% molaire de DMDS et à 0,5% de $Mo(CO)_6$. Ce rapport DMDS/$Mo(CO)_6$ élevé permet de favoriser une réaction totale entre les deux précurseurs, limitant ainsi le risque de décomposer l'hexacarbonylmolybdène à la surface de l'échantillon avant qu'il n'ait pu réagir avec le DMDS.

Un premier dépôt a été réalisé selon ce procédé sur une plaque de silicium (15 nm SiO_2/Si) maintenue à 150°C pendant 90 minutes en présence de vapeurs de $Mo(CO)_6$ et de DMDS (cf. Figure 2.8), puis l'échantillon a été recuit à 500°C sous vide (cf. procédures de dépôt et de recuit en parties II. 1. b et II. 4 du chapitre 4, pages 135 et 146).

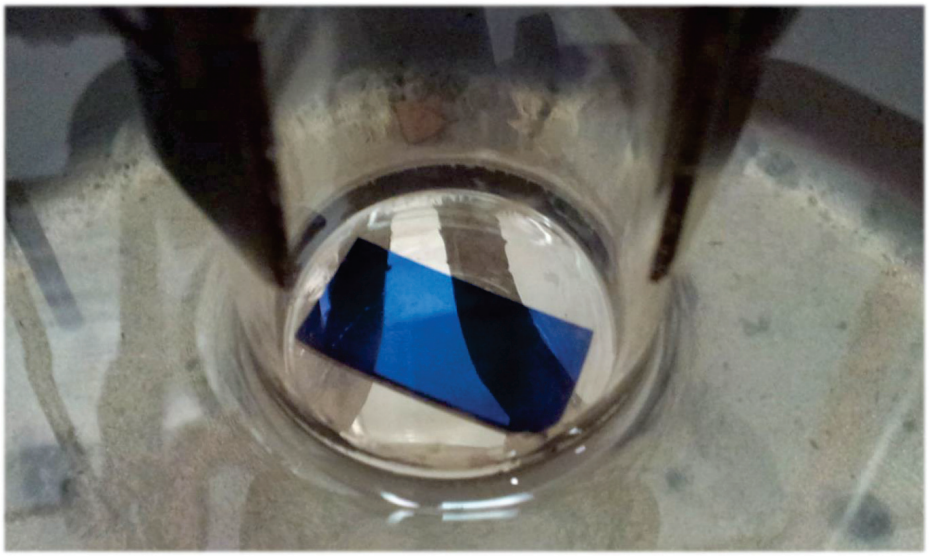


Figure 2.8 : Photographie d'une plaque de silicium de 2 cm² après 90 minutes de dépôt en phase vapeur d'un mélange $Mo(CO)_6$/DMDS à 150°C dans le réacteur de génération 1. Le thiolate déposé est brun (visible sur les parois du réacteur), mais apparaît en bleu sur le wafer de silicium (initialement gris) en raison des interférences liées à l'épaisseur de la couche déposée.

L'analyse de l'échantillon par spectroscopie photoélectronique X (XPS) met en évidence la présence de molybdène, de soufre et de carbone dans la couche déposée (pics liés aux électrons Mo 3d, S 2p et C 1s, cf. Figure 2.9). L'absence de signal lié au silicium indique que le dépôt est suffisamment épais et uniforme pour écranter la silice sous-jacente (> 12 nm).

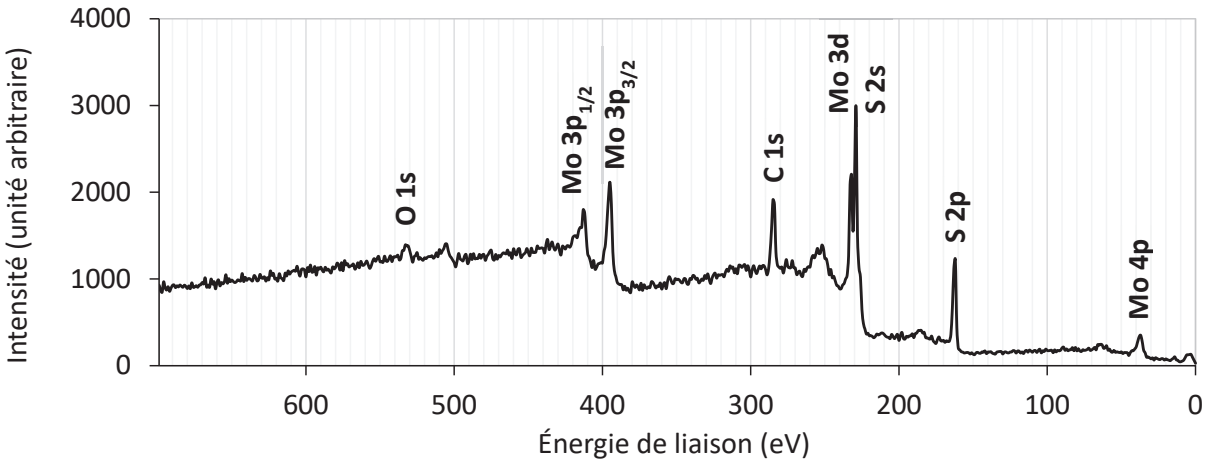


Figure 2.9 : Spectre XPS général (basse résolution) du dépôt de MoS_2 obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C), puis recuit à 500°C sous vide.

Une analyse à plus haute résolution des niveaux de cœur Mo 3d et S 2p confirme l'obtention d'un sulfure de molybdène(IV), les énergies respectives des électrons Mo $3d_{5/2}$ (229,3 eV), Mo $3d_{3/2}$ (232,6 eV), S $2p_{3/2}$ (162,3 eV) et S $2p_{1/2}$ (163,5 eV) indiquant exclusivement la présence d' ions Mo^{4+} et S^{2-} (cf. Figure 2.10).

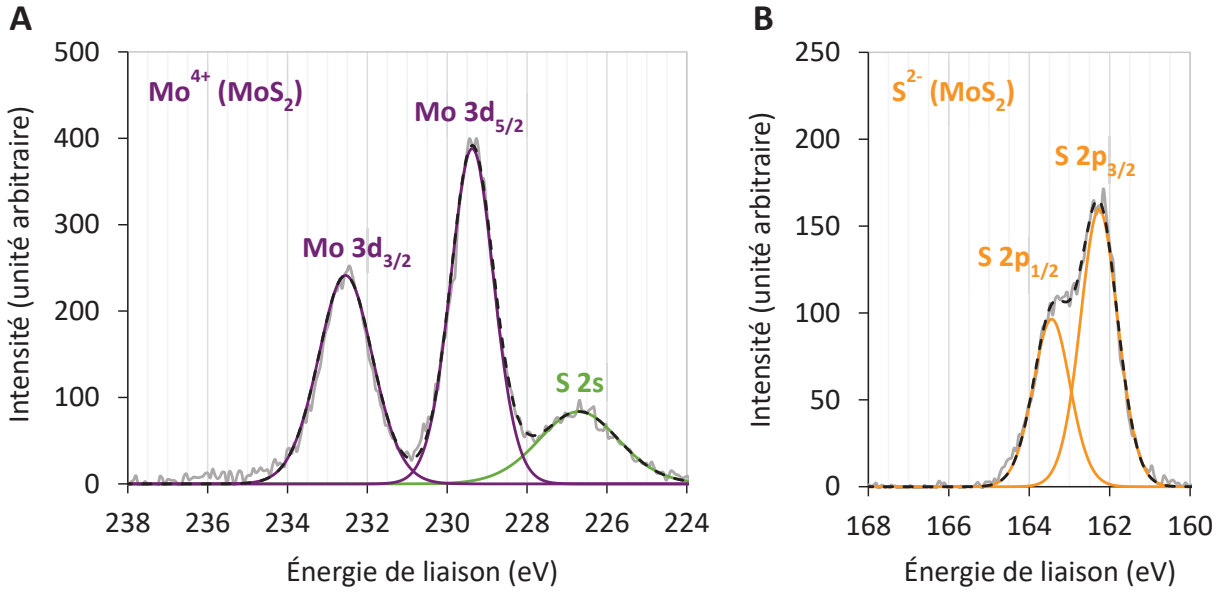


*Figure 2.10 : Spectres XPS des niveaux de cœur 3d du molybdène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C), puis recuit à 500°C sous vide.*

L'analyse par XPS ne permettant pas de sonder le dépôt sur toute son épaisseur, une analyse quantitative de la composition globale de la couche a été effectuée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour les atomes de molybdène et de soufre, et par réaction nucléaire (NRA) pour les atomes de carbone (cf. Annexe I. 2. c page 158). Ces analyses ont permis de déterminer des ratio atomiques S/Mo de 1,76 et C/Mo de 0,57 dans la couche obtenue après recuit à 500°C sous vide (cf. Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Composition élémentaire (pour les atomes de Mo, S et C) du dépôt obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C), puis recuit à 500°C sous vide.

Composition élémentaire (10^{15} at./cm²)			Ratios atomiques	
Mo (RBS)	S (RBS)	C (NRA)	S/Mo	C/Mo
45,5	81,1	26,0	1,76	0,57

L'observation du même échantillon par microscopie électronique à balayage révèle un dépôt extrêmement uniforme, mais présentant par endroit de très légères cloques mesurant une centaine de nanomètres, ainsi que des particules d'environ 50 nm. Ces irrégularités peuvent provenir de particules qui auraient nucléées en phase vapeur dans le rayonnement thermique de l'échantillon et dont certaines auraient ensuite été recouvertes par le dépôt. L'abrasion d'une zone de l'échantillon par un faisceau d'ions gallium (FIB) permet d'estimer l'épaisseur déposée à environ 90 nm (cf. Figure 2.11-**A**). Lors de la manipulation de l'échantillon, le dépôt a accidentellement été impacté par la pointe métallique de la pince utilisée. L'observation de cette zone révèle la présence d'une déchirure autour du point d'impact (cf. Figure 2.11-**B**), trahissant la faible adhérence de la couche de MoS_2 sur le substrat de silice.

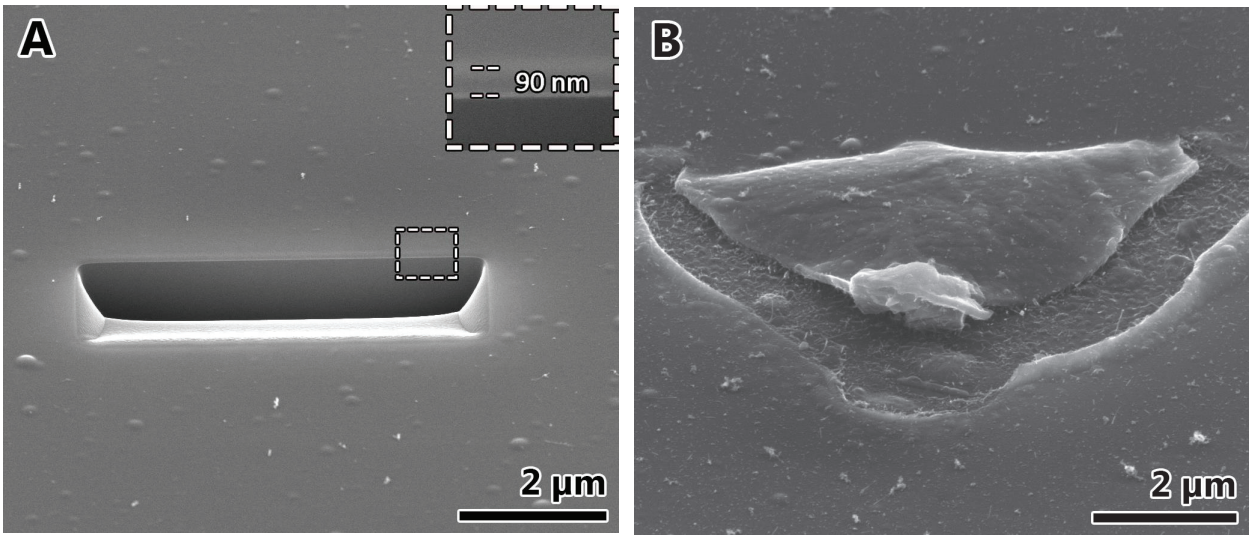


*Figure 2.11 : Images MEB du dépôt obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C), puis recuit à 500°C sous vide (angle d'inclinaison de l'échantillon : 52°). **A** : Détermination de l'épaisseur du dépôt par abrasion à l'aide d'un faisceau d'ions gallium ; **B** : Zone présentant une déchirure provoquée par l'impact d'une pointe métallique à la surface de l'échantillon.*

L'analyse de la surface de l'échantillon par microscopie à force atomique (AFM) indique une rugosité quadratique moyenne (Rq) de seulement 0,37 nm, confirmant l'excellente conformité du dépôt obtenu après recuit si l'on fait abstraction des quelques particules retombées sur l'échantillon (cf. Figure 2.12).

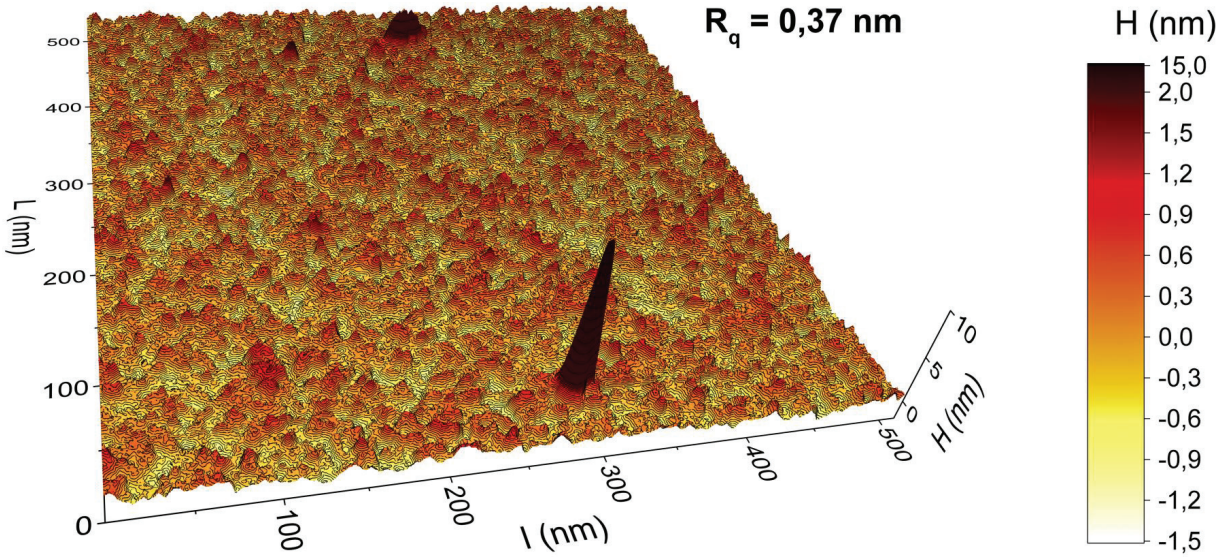


Figure 2.12 : Analyse par AFM du dépôt obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C), puis recuit à 500°C sous vide.

La couche déposée ne pouvant pas être analysée par microscopie électronique en transmission (TEM) sans la retirer de son support, un second dépôt a été réalisé dans des conditions identiques, mais en disposant une grille en cuivre pour microscopie électronique (préalablement été traitée à 500°C sous vide afin de pré-carboniser la couche de Formvar® permettant l'adhésion du film de carbone au cuivre) à la surface du substrat. L'échantillon a finalement été recuit sous vide à 500°C puis la grille a été décollée du support (arrachant avec elle une partie du dépôt) et observée en TEM.

À faible grossissement, on remarque la présence de domaines polycristallins d'environ 50-100 nm piégés dans un film amorphe et présentant des géométries triangulaires ou hexagonales (cf. Figure 2.13-**A** page 45). L'analyse d'un domaine cristallin en haute résolution révèle la présence d'une structure localement hexagonale, mais possédant de multiples défauts d'alignement à plus longue distance (formation de cercles concentriques sur la FFT, cf. Figure 2.13-**B** page 45).

Ces observations sont cohérentes avec un processus de nucléation hétérogène conduisant à la formation de cristaux de MoS_2 lors du recuit de la couche amorphe de thiolate de molybdène déposée par CVD. La présence de zones encore amorphes à l'issue du recuit semble toutefois indiquer que la température ou la durée du recuit étaient insuffisants pour cristalliser intégralement le dépôt.

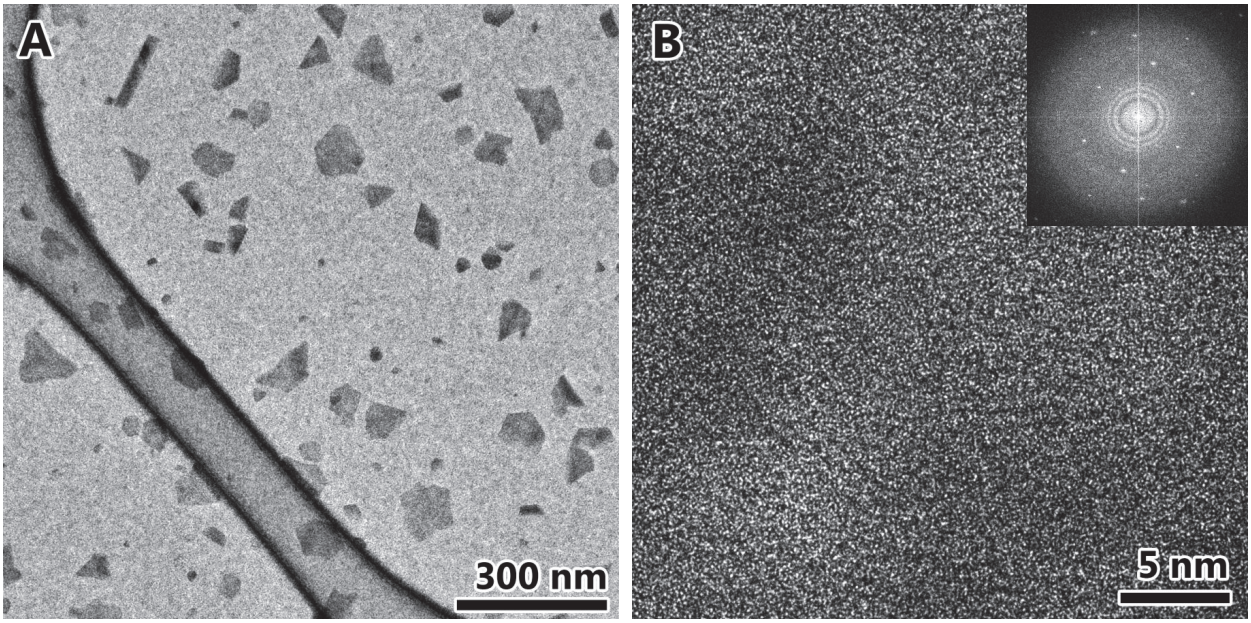


*Figure 2.13 : **A** : Image TEM du dépôt obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C directement sur la grille de microscopie électronique), puis recuit à 500°C sous vide; **B** : Image TEM en haute résolution d'un des cristaux présents dans le dépôt (FFT en insert).*

Nous avons ainsi pu démontrer la possibilité d'obtenir des couches minces extrêmement uniformes de sulfure de molybdène après recuit thermique d'un dépôt amorphe de méthanethiolate de molybdène réalisé par CVD. Les analyses quantitatives du matériau obtenu révèlent toutefois une légère sous-stœchiométrie en soufre ($MoS_{1,76}$ pour le dépôt recuit sous vide à 500°C) ainsi qu'une quantité importante de carbone résiduel (cf. Tableau 2.3 page 43).

IV. Test de plusieurs précurseurs soufrés et sélection du 1,2-éthanedithiol

IV. 1. Influence de la nature du précurseur soufré sur la composition du dépôt

Afin d'optimiser la composition du dépôt, nous avons évalué la réactivité de plusieurs composés volatils soufrés (en plus du DMDS étudié dans la partie précédente) pouvant réagir avec l'hexacarbonylmolybdène, dont un thiol aromatique (le thiophénol), un dithiol (le 1,2-éthanedithiol), deux composés pouvant extruder du soufre élémentaire à basse température (le sulfure de propylène et la 1,4-dithiine) et un autre disulfure (le disulfure de diéthyle). Ces composés ont tous été commandés chez Sigma-Aldrich, à l'exception de la 1,4-dithiine, qui a été synthétisée selon la procédure décrite en partie I. 2. b du chapitre 4 (page 132).

Pour chacun de ces précurseurs (excepté pour le sulfure de propylène qui a eu l'audace de polymériser sur les parois du réacteur), deux dépôts ont été réalisés dans les conditions précédemment décrites (90 min à 150°C avec l'hexacarbonylmolybdène, cf. chapitre 4, partie II. 1. b page 135), puis recuits à 500°C, soit sous vide (10^{-5} Torr), soit sous flux d'hydrogène. Les dépôts recuits ont ensuite été analysés par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) avec un faisceau d'ions Cs^+.

L'analyse des ions secondaires CsS^+, $CsMo^+$ et C^+ expulsés au cours l'abrasion des échantillons a permis de visualiser leurs profils de composition en profondeur (cf. exemple du profil obtenu pour le dépôt réalisé avec le disulfure de diméthyle en Figure 2.14-**A**).

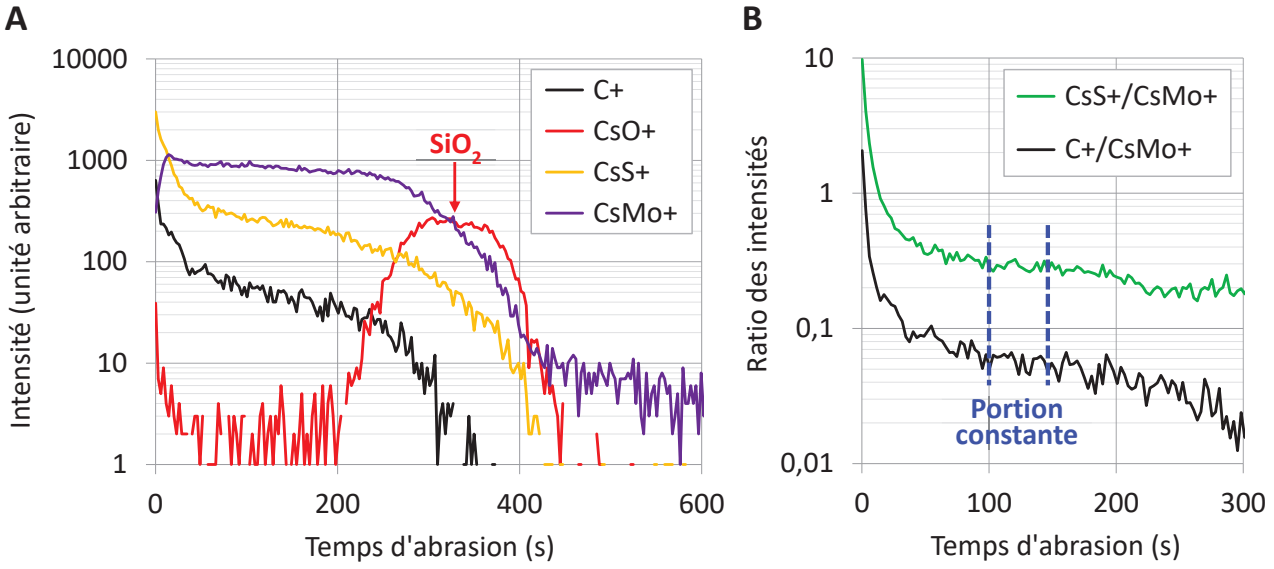


*Figure 2.14 : **A** : Profil de composition en profondeur de l'échantillon obtenu par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le DMDS à 150°C) puis recuit à 500°C sous vide, déterminé par SIMS en considérant uniquement les ions secondaires $CsMo^+$, CsS^+, CsO^+ et C^+ (énergie d'impact des ions Cs+ : 500 eV) ; **B** : Évolution des ratios $CsS^+/CsMo^+$ et $C^+/CsMo^+$ au cours de l'analyse et identification d'une portion constante correspondant à l'analyse de la couche déposée.*

Il peut sembler surprenant d'observer des ions $CsMo^+$ et CsS^+ en même temps que ceux provenant de la couche interfaciale de SiO_2 sachant que le soufre ne diffuse pas dans la silice. Les dépôts obtenus étant parfaitement couvrants (du moins celui obtenu avec le disulfure de diméthyle et observé par microscopie à balayage dans la partie précédente, cf. Figure 2.11 page 43), l'observation concomitante d'ions CsS^+ et CsO^+ provenant respectivement du dépôt et du substrat signifie donc que certaines zones ont été abrasées plus rapidement que d'autres, permettant un accès local à la silice avant que la couche déposée n'ait été intégralement pulvérisée. Ce phénomène est en accord avec l'observation par microscopie à transmission du dépôt (cf. Figure 2.13-**A** page 45) qui avait mis en évidence la présence de domaines cristallins d'environ 100 nm dispersés dans un dépôt amorphe (le diamètre du faisceau d'abrasion étant de 250 µm).

La quantité d'ions $CsMo^+$, CsS^+ et C^+ arrivant au détecteur pendant l'analyse des échantillons obtenus avec les différents précurseurs soufrés (après recuit) a permis de déterminer les ratios $CsS^+/CsMo^+$ et $C^+/CsMo^+$ moyens sur une portion où la vitesse d'abrasion de la couche déposée était constante (cf. Figure 2.14-**B** page 46). Tous les échantillons ayant été préparés et analysés dans les mêmes conditions, ces ratios $CsS^+/CsMo^+$ et $C^+/CsMo^+$ ont pu être calibrés en intensité à partir de la composition élémentaire précédemment déterminée pour l'échantillon déposé avec l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diméthyle et recuit à 500°C sous vide (cf. Tableau 2.3 page 43), puis exprimés en ratios atomiques réels (cf. Figure 2.15 et Figure 2.16 page 48).

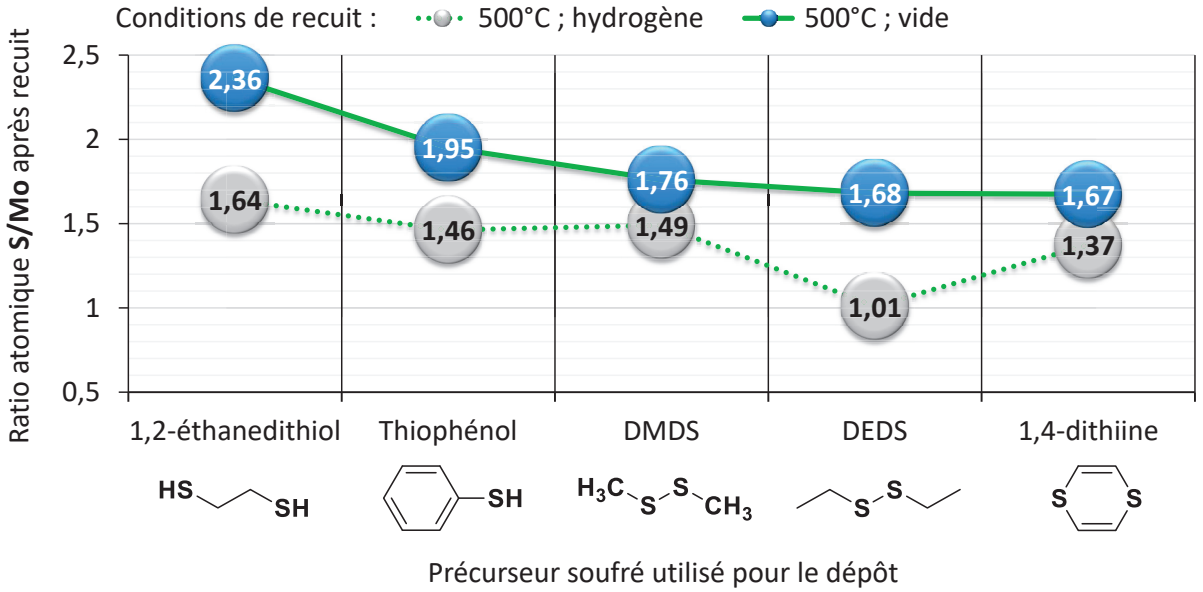


*Figure 2.15 : Ratios **S/Mo** calculés à partir de l'analyse par SIMS des ions secondaires CsS^+ et $CsMo^+$ dans des couches de sulfure de molybdène déposées par CVD (réaction de l'hexacarbonylmolybdène avec différentes molécules soufrées à 150°C), puis recuites à 500°C sous vide ou sous hydrogène.*

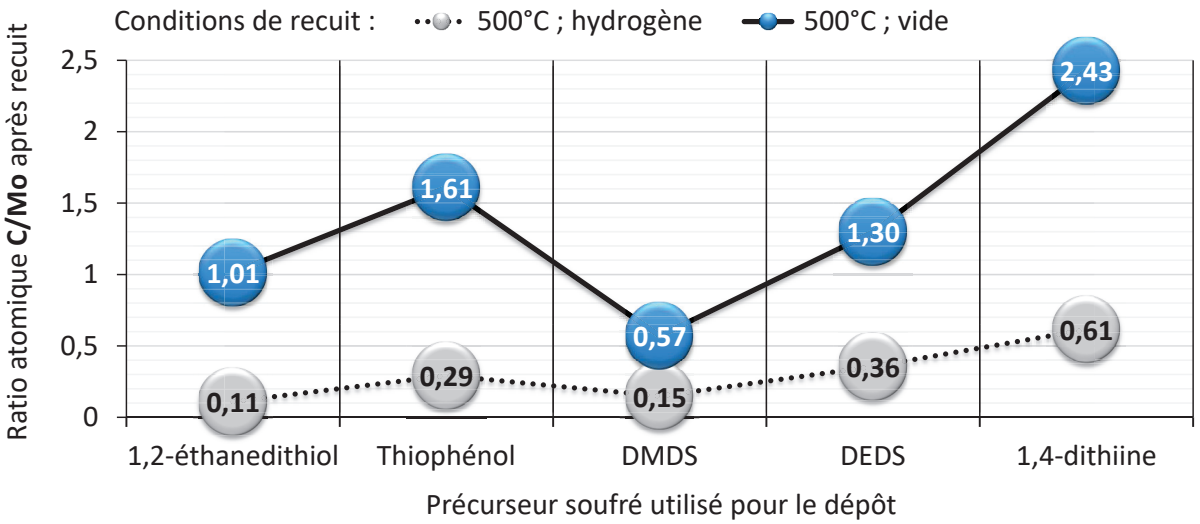


*Figure 2.16 : Ratios **C/Mo** calculés à partir de l'analyse par SIMS des ions secondaires C^+ et $CsMo^+$ dans des couches de sulfure de molybdène déposées par CVD (réaction de l'hexacarbonylmolybdène avec différentes molécules soufrées à 150°C), puis recuites à 500°C sous vide ou sous hydrogène.*

De tous les précurseurs testés, seul le 1,2-éthanedithiol a permis l'obtention d'un sulfure de molybdène possédant un ratio S/Mo supérieur à 2 après recuit à 500°C sous vide. Le thiophénol conduit également à un taux de soufre plus élevé que le disulfure de diméthyle mais laisse une quantité très importante de carbone après recuit (C/Mo = 1,6).

De manière générale, la présence d'hydrogène pendant le recuit permet de réduire la quantité de carbone d'un facteur 5 à 10, mais réduit également la quantité de soufre de manière significative.

Le dépôt réalisé avec la 1,4-dithiine est quant à lui le moins riche en soufre de toute la série et présente un taux de carbone extrêmement élevé avec un ratio C/Mo de 2,4 après recuit à 500°C sous vide. Il semble donc que sa réaction avec l'hexacarbonylmolybdène ne produise pas du thiophène et du sulfure de molybdène, comme on aurait pu s'y attendre d'après son processus de décomposition (cf. Équation 2.3 page 36), mais peut-être plutôt des dithiolènes, dont la thermolyse est connue pour générer des composites carbone/MoS_2.[168]

La présence de carbone dans le dépôt est donc une conséquence de l'utilisation de précurseurs organosoufrés et bien qu'il soit possible de la diminuer en adaptant les conditions de dépôt ou de recuit, une petite contamination semble être un mal nécessaire si l'on souhaite éviter la manipulation d'hydrogène sulfuré. Dans le contexte de notre étude, le 1,2-éthanedithiol se révèle être un précurseur très intéressant car il est le seul à permettre la formation d'une phase MoS_2 qui ne soit pas déficiente en soufre. Nous avons donc décidé d'étudier sa réactivité avec $Mo(CO)_6$ pour identifier l'origine de cette différence.

IV. 2. Étude de la réactivité du 1,2-éthanedithiol avec l'hexacarbonylmolybdène

Afin de comprendre la capacité du couple $Mo(CO)_6$/1,2-éthanedithiol à former des phases sulfure riches en soufre (ratio atomique S/Mo > 2), nous avons dans un premier temps fait réagir ces deux précurseurs dans le décane à 150°C (description de la synthèse en partie I. 2. c du chapitre 4, page 132) et isolé le produit de réaction qui se présente sous forme d'une poudre noire.

D'après les analyses élémentaires, la composition du produit obtenu, $MoS_{3,7}C_{2,7}H_{5,8}$, ne semble pas correspondre à un 1,2-éthanedithiolate de molybdène bien défini (cf. Tableau 2.4). Le traitement du produit à 500°C sous vide conduit à la formation d'un sulfure de molybdène légèrement sur-stœchiométrique (S/Mo = 2,23) et contenant une grande quantité de carbone résiduel (C/Mo = 0,99). Ces valeurs sont en accord avec la composition précédemment déterminée par SIMS pour le dépôt obtenu dans des conditions similaires (S/Mo = 2,36 et C/Mo = 1,01). Le recuit sous hydrogène à 500°C, bien qu'il permette d'éliminer presque totalement le carbone de contamination (C/Mo = 0,02), conduit à un sulfure légèrement déficient en soufre (S/Mo = 1,86).

Tableau 2.4 : Composition élémentaire (déterminée par ICP-AES pour le molybdène et par combustion pour les éléments S, C et H) du composé obtenu par réaction entre l'hexacarbonylmolybdène et le 1,2-éthanedithiol, ainsi que des sulfures issus de sa décomposition à 500°C sous vide ou sous hydrogène.

	Analyse élémentaire (% massique)				*Ratios atomiques*		
	Mo	***S***	***C***	***H***	***S/Mo***	***C/Mo***	***H/Mo***
Produit de réaction	37,7 %	46,1 %	12,9 %	2,28 %	3,66	2,73	5,80
Sulfure obtenu après recuit à 500°C sous vide	53,9 %	40,1 %	6,67 %	0,10 %	2,23	0,99	0,18
Sulfure obtenu après recuit à 500°C sous hydrogène	62,0 %	38,5 %	0,19 %	0,03 %	1,86	0,02	0,05

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du produit issu de la réaction entre $Mo(CO)_6$ et le 1,2-éthanedithiol indique une perte de masse globale de 26,6% entre 90°C et 450°C, (cf. Annexe I. 2. b page 157). Les produits volatils dégagés lors du traitement de l'échantillon sous vide à 500°C ont été piégés et analysés par GC-FID et GC-MS, mettant en évidence la formation d'éthylène comme produit majoritaire de décomposition, ainsi que des traces d'hydrogène sulfuré, de disulfure de carbone et de thiophène (cf. Annexe I. 2. b page 157). Par ailleurs, la présence d'un dépôt blanchâtre sur les parois du réacteur à la sortie du four de recuit a été attribuée à la libération de soufre élémentaire (test de solubilité dans le disulfure de carbone).

Ces observations sont cohérentes avec la décomposition de ligands 1,2-éthanedithiolate, qui d'après la littérature, s'opère via un clivage concerté des liaisons C–S conduisant à la libération d'éthylène et à la formation de ligands μ_2-S_2.[169-170] Ces ligands μ_2-S_2 peuvent ensuite se décomposer spontanément à partir 100-200°C pour former des ponts μ_2-S avec libération de soufre élémentaire (cf. Figure 2.17 page 50).[171] La présence de polysulfures

résiduels à l'issue du recuit sous vide à 500°C peut alors expliquer l'obtention d'un ratio S/Mo supérieur à 2.

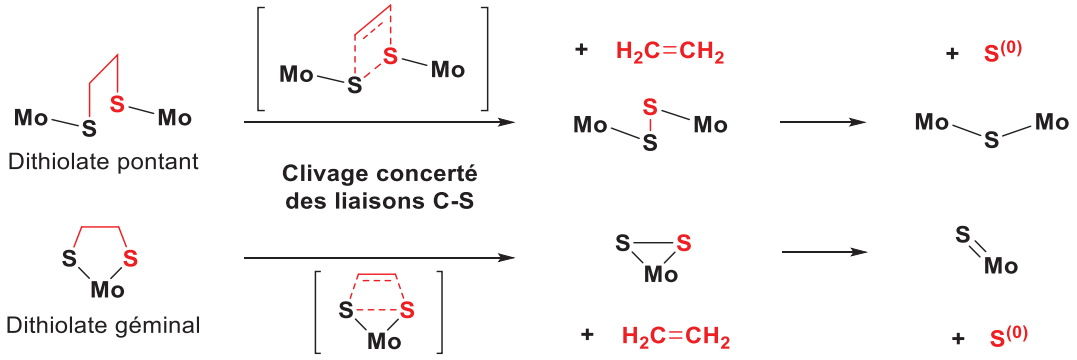


Figure 2.17 : Mécanisme proposé pour la décomposition thermique de ligands 1,2-éthanedithiolate d'après les références [169-171].

Le produit de réaction commençant à se décomposer à partir de 90°C (d'après l'ATG) et la synthèse ayant été réalisée à 150°C, il n'est pas impossible que le thiolate isolé en fin de réaction soit déjà partiellement décomposé, sa composition élémentaire pouvant alors être rationnalisée par un mélange [70% $Mo(S_2C_2H_4)_2$ + 30% MoS_3], soit $MoS_{3,7}C_{2,8}H_{5,6}$. La présence d'une grande quantité de carbone résiduel après recuit à 500°C sous vide ainsi que la production de molécules telles que le thiophène et le disulfure de carbone indiquent toutefois que d'autres mécanismes interviennent lors de la décomposition.

En conclusion, l'étude de la réactivité du 1,2-éthanedithiol avec $Mo(CO)_6$ a donc mis en avant sa capacité unique à former un thiolate dont la décomposition thermique passe par la formation de polysulfures. Cette propriété est particulièrement intéressante car elle apporte la quantité de soufre qui manquait lors du processus de décomposition du méthanethiolate de molybdène, permettant la formation de MoS_2 sans avoir besoin d'un apport extérieur en soufre lors du recuit. La suite du chapitre se focalisera donc sur l'utilisation du couple $Mo(CO)_6$/1,2-éthanedithiol pour l'obtention de monocouches de MoS_2 par CVD.

V. Utilisation du couple $Mo(CO)_6/HS(CH_2)_2SH$ pour l'obtention de monocouches de MoS_2

V. 1. Adaptation des conditions expérimentales

Les études réalisées dans les parties précédentes ayant été focalisées sur le choix des précurseurs, il était préférable de déposer des couches suffisamment épaisses afin de pouvoir déterminer leur composition avec précision et d'éviter qu'une contamination superficielle de l'échantillon ne modifie les résultats de manière significative. Pour obtenir une monocouche de MoS_2, il est néanmoins nécessaire de réduire l'épaisseur déposée jusqu'à atteindre une densité surfacique en molybdène de seulement 12 atomes par nm². Le réacteur de génération 1 ne se prêtant pas à un contrôle aussi fin de l'épaisseur, nous avons conçu et monté un réacteur de dépôt en phase vapeur pouvant fonctionner à des pressions et débits contrôlés

(réacteur de génération 2). Le schéma du montage et le fonctionnement de ce réacteur sont détaillés en partie II. 2 du chapitre 4 (page 136). Les exigences requises pour l'obtention de monocouches, ainsi que les résultats précédemment obtenus nous ont également suggéré quelques adaptions des conditions expérimentales.

V. 1. a. Choix d'un substrat adapté à la visualisation de monocouches

Comme indiqué précédemment, le dépôt d'environ 100 nm de thiolate de molybdène sur un wafer de silicium possédant une couche d'oxyde superficielle de 15 nm provoque une coloration bleutée de l'échantillon (cf. Figure 2.8 page 41), permettant d'avoir un retour visuel sur l'épaisseur déposée. Cependant, avec ce substrat, aucun changement de contraste n'est visible tant que l'épaisseur du dépôt n'a pas atteint au moins 20-30 nm.

Le récent intérêt pour les dichalcogénures 2D a conduit la communauté scientifique à développer des méthodes permettant d'identifier facilement des monocouches issues de procédés d'exfoliation. Ainsi, il a été mis en évidence que l'utilisation de substrats de silicium recouverts de 75 nm ou 275 nm de silice permettait d'obtenir un contraste optique suffisant pour pouvoir discerner une monocouche d'une bicouche.[172] Nous avons donc choisi de travailler par la suite sur des plaques de silicium possédant une couche superficielle de 275 nm de silice (cf. méthode de préparation en partie I. 3. b du chapitre 4, page 133).

Afin de pouvoir estimer l'épaisseur déposée d'après la couleur de l'échantillon, 4 plaques de silice (275 nm SiO_2/Si) ont été exposées pendant des durées respectives de 6, 8, 10 et 12 minutes à un mélange d'hexacarbonylmolybdène et de 1,2-éthanedithiol à 150°C (dans le réacteur de génération 1), puis recuites sous vide à 500°C. Les épaisseurs déposées ont été déterminées par ellipsométrie et réflectométrie de rayons X, et associées visuellement aux couleurs observées avant recuit (cf. Figure 2.18).

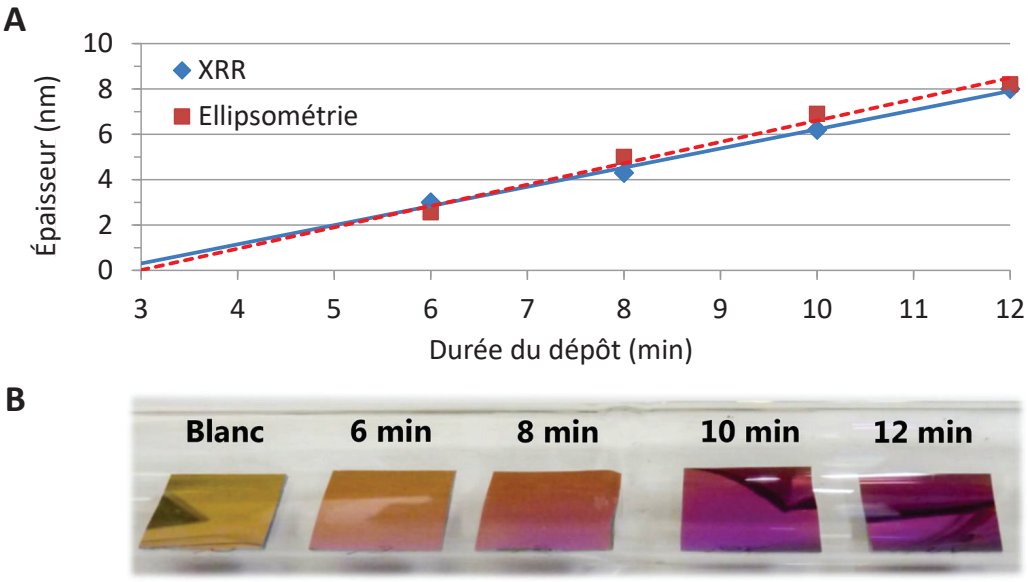


*Figure 2.18 : **A** : Détermination de l'épaisseur des dépôts de sulfure de molybdène obtenus par CVD (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 150°C) sur substrats de silice (275 nm SiO_2/Si) avec des temps d'exposition allant de 6 à 12 min, puis recuits à 500°C sous vide; **B** : Photographie des échantillons avant recuit.*

V. 1. b. Passage en CVD pulsée

Compte tenu des faibles épaisseurs visées, nous avons également fait le choix de travailler en CVD pulsée,[173] en exposant d'abord le substrat à un flux de $Mo(CO)_6$ auquel est périodiquement ajouté le flux de 1,2-éthanedithiol. L'absence temporaire de 1,2-éthanedithiol dans le flux a pour objectif de laisser le temps à l'hexacarbonylmolybdène de s'adsorber de manière homogène à la surface du substrat avant d'être sulfuré, de manière à éviter la formation de particules et améliorer ainsi la conformité du dépôt. Cette méthode nécessite toutefois un choix judicieux de la température de dépôt et de la durée des pulses afin d'éviter toute décomposition thermique du $Mo(CO)_6$ en l'absence du précurseur soufré. Les dépôts ont donc été effectués à 145°C, soit 5°C en dessous du seuil de décomposition de l'hexacarbonylmolybdène. La procédure de dépôt est détaillée en partie II. 2. c du chapitre 4 (page 143).

V. 1. c. Augmentation de la température de recuit

Les résultats précédents ont pu mettre en évidence qu'un recuit sous vide (10^{-5} Torr) à 500°C pendant 6h n'était pas suffisant pour induire la formation de MoS_2 cristallin dans tout le dépôt (cf. Figure 2.13-**A** page 45). En effectuant des recuits sous vide à plus haute température, nous avons constaté que le dépôt s'évaporait rapidement au-delà de 650°C. La sublimation de MoS_2 n'étant pas attendue à moins de 930°C,[24] nous avons attribué cette disparition du dépôt à la formation d'oxydes de molybdène volatils[174] causée par un vide insuffisant (présence d'oxygène). Par ailleurs, l'utilisation d'hydrogène pendant le recuit pour protéger le dépôt de l'oxydation ne semble pas appropriée puisque le sulfure de molybdène est rapidement réduit en molybdène métallique au-delà de 650°C (cf. étude du recuit sous hydrogène par spectroscopie Raman en annexe I. 2. d page 159).

Le recours à l'utilisation d'un composé permettant de resulfurer le dépôt plus rapidement qu'il n'est oxydé (H_2S ou soufre élémentaire) a été décrit en littérature et s'avère efficace,[139, 175] mais ne correspond pas à notre démarche. En effet, ce type de recuit réactif est à même de transformer à peu près n'importe quel dépôt contenant du molybdène en MoS_2, ce qui ne valorise pas vraiment le choix des précurseurs. Par ailleurs, la possibilité d'effectuer un recuit sous flux d'argon à très haute température sans provoquer de dégradation du dépôt a récemment été mise en évidence par Z. Jin et al.,[129] et paraît beaucoup plus pertinente pour la cristallisation d'un dépôt suffisamment riche en soufre.

Par la suite, les recuits sous atmosphère inerte ont donc été effectués sous argon à 800°C (cf. procédure de recuit en partie II. 4 du chapitre 4, page 146). Afin d'éliminer toute trace d'oxygène, le flux d'argon est passé sur un catalyseur cuivre/zéolithe en amont du four de recuit.

V. 2. Obtention des couches minces de MoS_2

À l'issue de ces modifications, des couches minces de thiolate de molybdène ont été déposées par CVD pulsée sur plaques de silice (275 nm SiO_2/Si) à 145°C en adaptant le temps de dépôt de sorte d'obtenir des épaisseurs inférieures à 3 nm (évaluation visuelle du changement de contraste, cf. Figure 2.18 page 51). Le substrat a dans un premier temps été exposé pendant 3 min à l'hexacarbonylmolybdène seul afin de lui laisser le temps de s'adsorber à la surface du substrat,[146] puis le 1,2-éthanedithiol a été pulsé dans le réacteur pendant une minute toutes les deux minutes (cf. procédure de dépôt par CVD pulsée en partie II. 2. c du chapitre 4, page 144). Deux échantillons ont ainsi été réalisé dans les mêmes conditions, puis l'un d'entre eux a été recuit sous flux d'argon à 800°C. Les dépôts obtenus avant et après recuit ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et microscopiques détaillées ci-après.

V. 2. a. Analyse du dépôt avant recuit

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X de l'échantillon non recuit indique un ratio atomique S/Mo de 2,47 dans la couche déposée, ainsi qu'une masse surfacique de 0,83 µg/cm² pour les atomes de soufre et de molybdène, soit 29 atomes de molybdène par nm² (cf. Tableau 2.5 et Figure 2.19). Par comparaison avec les résultats obtenus précédemment sur poudre (S/Mo = 3,66 avant recuit, cf. Tableau 2.4 page 49) le matériau déposé est donc globalement moins riche en soufre que celui obtenu en solution (la présence du solvant permettant probablement de limiter la décomposition du thiolate).

Tableau 2.5 : Quantités de molybdène et de soufre déterminées par fluorescence X dans le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C).

Mo (% at.)	S (% at.)	Ratio S/Mo	Masse surfacique Mo + S (µg/cm²)	Masse molaire pour $MoS_{2,47}$ (g/mol)	Nombre d'atomes de Mo par nm²
28,84%	71,16%	2,47	0,83	175,07	29

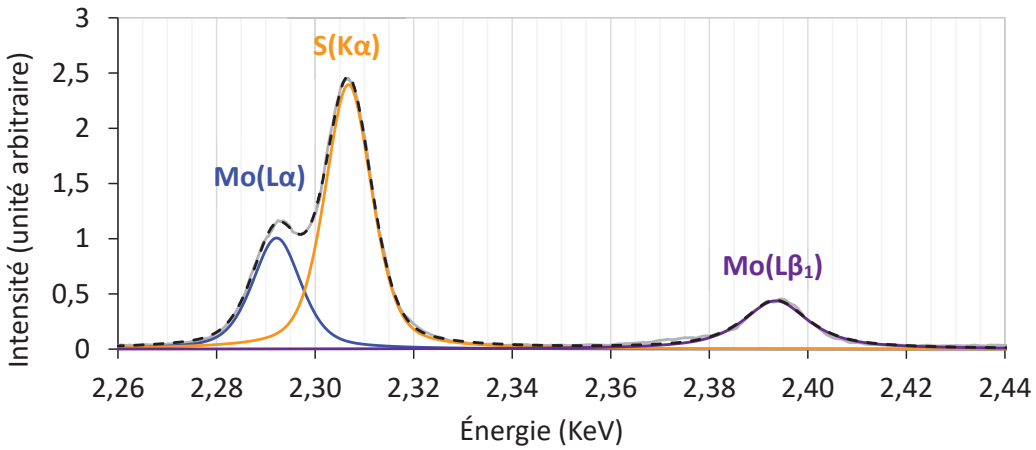


Figure 2.19 : Spectre de fluorescence X (analyse dispersive en longueur d'onde) du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C).

Afin d'identifier les états chimiques du molybdène et du soufre dans le dépôt non recuit, le même échantillon a été analysé par XPS (spectre général en annexe I. 2. d page 159).

L'analyse des niveaux de cœur Mo 3d du molybdène révèle une composante majoritaire pouvant correspondre à un sulfure ou thiolate de molybdène(IV) (Mo $3d_{5/2}$ à 229,3 eV et Mo $3d_{3/2}$ à 232,4 eV), et une composante minoritaire à plus haute énergie (Mo $3d_{5/2}$ à 230,3 eV et Mo $3d_{3/2}$ à 233,4 eV) attribuée à la présence de polysulfures de molybdène(IV) type MoS_3 (cf. Figure 2.20).[176] De faibles quantités de molybdène(VI) sont également détectées et attribuées à la présence de MoO_3 (pouvant être formé en surface lors du transfert des échantillons à l'air).

L'analyse des niveaux de cœur S 2p du soufre révèle la présence de deux doublets (cf. Figure 2.20-**B**), avec une composante majoritaire correspondant à un sulfure S^{2-} (S $2p_{3/2}$ à 162,6 eV et S $2p_{1/2}$ à 163,8 eV) et une composante minoritaire à plus haute énergie (S $2p_{3/2}$ à 164,3 eV et S $2p_{1/2}$ à 165,5 eV) attribuée à des polysulfures (ligands μ_2-S_2).[176]

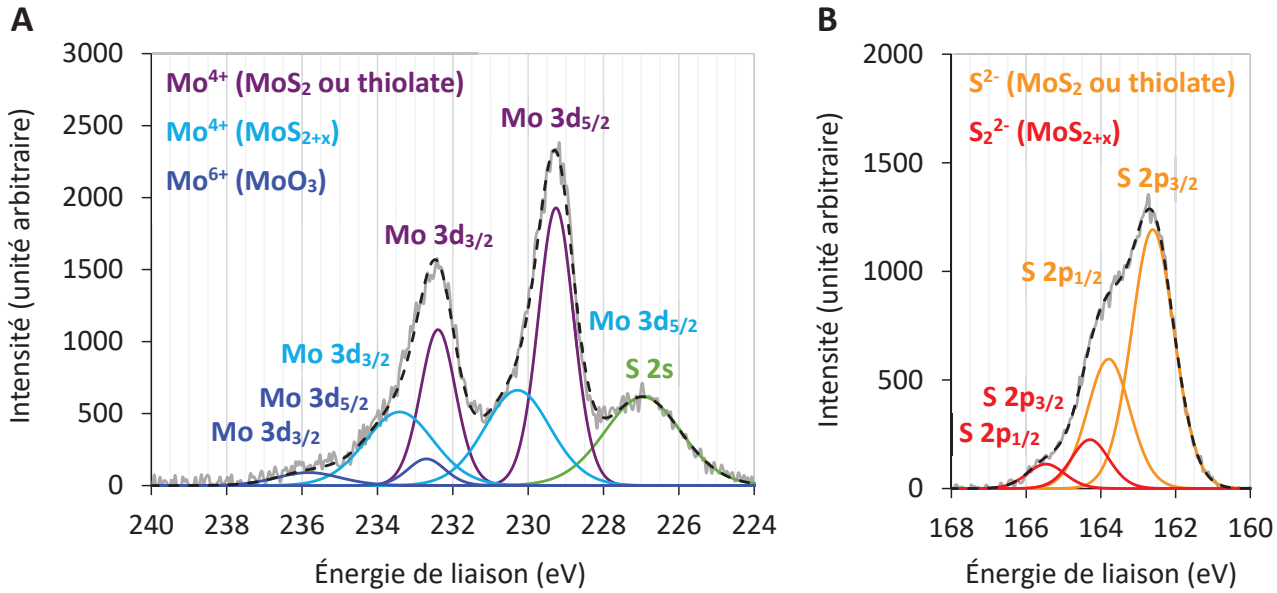


*Figure 2.20 : Spectres XPS des niveaux de cœur 3d du molybdène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C).*

La preuve de la présence de thiolates ne peut pas être clairement établie par l'analyse des niveaux de cœur du soufre et du molybdène, les énergies de liaisons des électrons Mo 3d et S 2p permettant difficilement de différencier un sulfure de molybdène(IV) d'un thiolate de molybdène(IV) ou même (III), en particulier si ce dernier présente une géométrie proche de celle du MoS_2. En revanche, le fait que le pic du carbone (électrons C 1s) se situe vers 285,6 eV après calibration des spectres sur les pics du silicium (cf. méthode de calibration en partie III. 5. b du chapitre 4, page 149) semble indiquer la présence de liaisons C–S dans le dépôt, provenant vraisemblablement de ligands thiolates.

La composition et la structure du matériau déposé semblent donc correspondre à un mélange de sulfure de molybdène(IV) et de thiolate de molybdène(III) et/ou (IV) contenant une petite proportion de ligands μ_2-S_2. La présence de ces polysulfures confirme que le

thiolate déposé à 145°C à partir de l'hexacarbonylmolybdène et du 1,2-éthanedithiol est déjà partiellement décomposé (cf. Figure 2.17 page 50).

L'analyse AFM de la couche non recuite révèle la présence de domaines mesurant 10 à 20 nm de largeur, avec une rugosité quadratique moyenne de 0,65 nm (cf. Figure 2.21 page 55), ce qui est plutôt encourageant pour un procédé de CVD, mais encore insuffisant pour prétendre à la formation d'une monocouche continue de MoS_2.

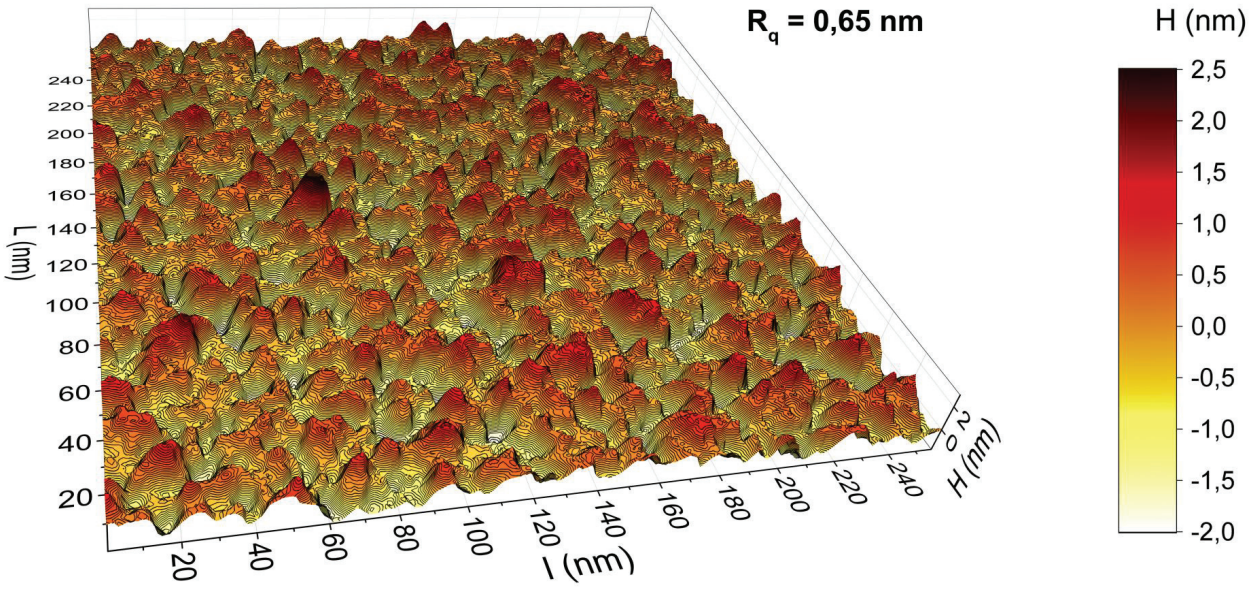


Figure 2.21 : Image AFM du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C).

V. 2. b. Analyse du dépôt après recuit sous argon à 800°C

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon recuit à 800°C sous flux d'argon indique un ratio S/Mo de 1,34 (cf. Tableau 2.6 page 56), ce qui est nettement inférieur à la valeur précédemment obtenue en CVD non pulsée et avec des couches plus épaisses (S/Mo = 2,36 pour un dépôt d'environ 100 nm d'épaisseur recuit sous vide à 500°C, cf. Figure 2.15 page 47). Ce taux de soufre anormalement bas n'est pas surprenant compte tenu de l'observation d'un léger changement du contraste de l'échantillon dans la première phase du dépôt (avant que le précurseur soufré ne soit introduit), trahissant une décomposition thermique du précurseur métallique. Il aurait donc été souhaitable de reproduire l'expérience en diminuant la période d'exposition au $Mo(CO)_6$ seul ou en réduisant légèrement la température du dépôt.

L'analyse de cet échantillon reste toutefois informative sur le potentiel de la méthode, et la quantité déposée est assez proche de l'objectif puisque rapportée au nombre d'atomes de molybdène par unité de surface dans une monocouche de MoS_2, elle correspondrait à une épaisseur de seulement 2 à 3 feuillets (cf. Tableau 2.6 et Figure 2.22 page 56).

Tableau 2.6 : Quantités de Mo et S déterminées par fluorescence X dans le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon.

Mo (% at.)	S (% at.)	Ratio S/Mo	Masse surfacique Mo + S (µg/cm²)	Masse molaire pour $MoS_{1,34}$ (g/mol)	Nombre d'atomes de Mo par nm²	Nombre de feuillets de MoS_2 équivalent*
42,66%	57,34%	1,34	0,64	139,05	28	**2,4**

**Le nombre de feuillets équivalent est calculé à partir de la quantité théorique d'atomes de molybdène par unité de surface dans une monocouche de MoS_2 (cf. Figure 2.22).*

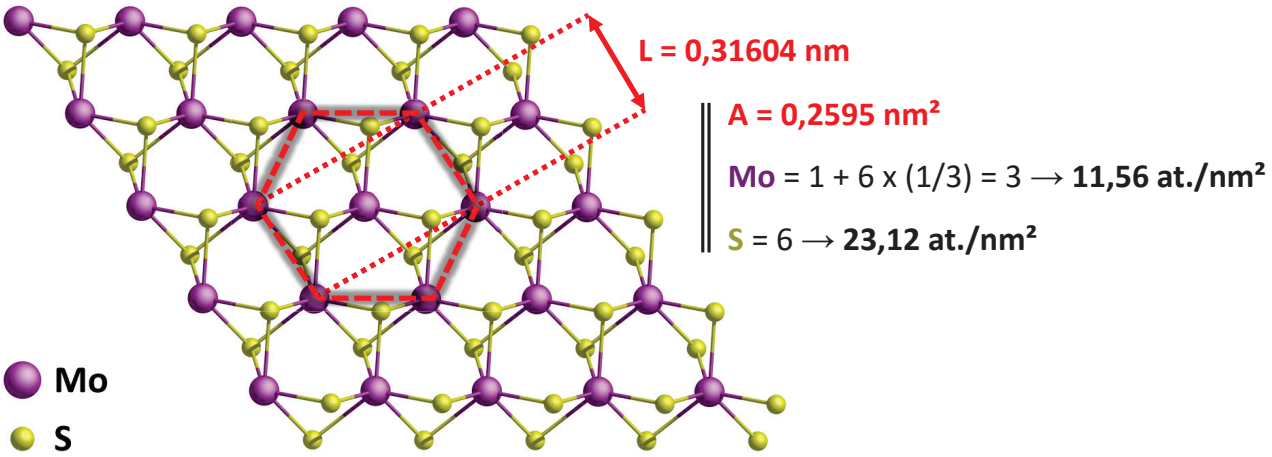


Figure 2.22 : Détermination du nombre d'atomes de molybdène et de soufre par unité de surface dans un feuillet de molybdénite (MoS_2) à partir des paramètres de maille publiés par Wyckoff.[21]

L'analyse par XPS du dépôt recuit révèle principalement deux états chimiques différents pour le molybdène (cf. Figure 2.23-**A** page 57) : une composante correspondant à une phase MoS_2 stœchiométrique (pics des électrons Mo $3d_{5/2}$ à 229,7 eV et Mo $3d_{3/2}$ à 232,8 eV) et l'autre à des atomes de molybdène de plus faible valence (Mo $3d_{5/2}$ à 228,8 eV et Mo $3d_{3/2}$ à 231,9 eV pouvant correspondre à un degré d'oxydation III du molybdène). Des spectres très similaires ayant été décrits pour des dépôts de sulfure de molybdène déficients en soufre (MoS_{2-x} avec $0 < x < 0,9$),[177] ce doublet à plus basse énergie a été attribué aux atomes de molybdène incriminés dans la sous-stœchiométrie (ceux liés au substrats, situés en bordure des feuillets de MoS_2 ou encore ceux présents au niveau de défauts structuraux).

La présence de cette composante à basse énergie n'étant pas visible avant le recuit, il est possible qu'elle soit en partie liée à la présence d'une très faible quantité de molybdène(0) formé au contact du substrat avant l'introduction du précurseur soufré (comme évoqué précédemment). Ce molybdène métallique pourrait ensuite être partiellement sulfuré par l'excès de soufre extrudé au cours du recuit pour former des sulfures de plus faible valence que MoS_2.

Le spectre des niveaux de cœur S 2p du soufre est quant à lui conforme à ce qui est attendu pour du MoS_2, avec des composantes S $2p_{3/2}$ à 162,5 eV et S $2p_{1/2}$ à 163,7 eV, confirmant la présence d'un seul état chimique pour le soufre (cf. Figure 2.23-**B** page 57).

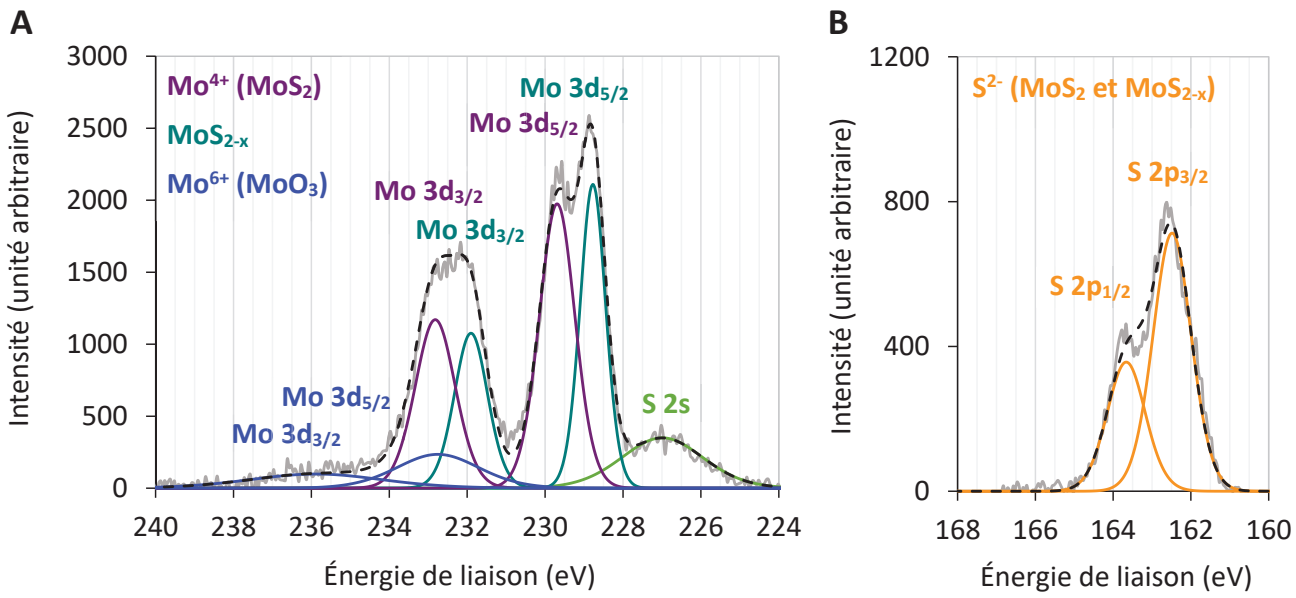


*Figure 2.23 : Spectres XPS des niveaux de cœur 3d du molybdène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon.*

L'analyse de l'échantillon par spectroscopie Raman confirme l'obtention de MoS_2 cristallin après recuit, avec l'apparition des deux modes de vibration caractéristiques E^1_{2g} à 383,4 cm^{-1} et A_{1g} à 405,8 cm^{-1} (cf. Figure 2.24-**A**). D'après les valeurs disponibles dans la littérature,[178] l'écart en énergie de 22,4 cm^{-1} entre ces deux modes indique que l'épaisseur des cristaux de MoS_2 obtenus correspond en moyenne à 2-3 feuillets (cf. Figure 2.24-**B**).

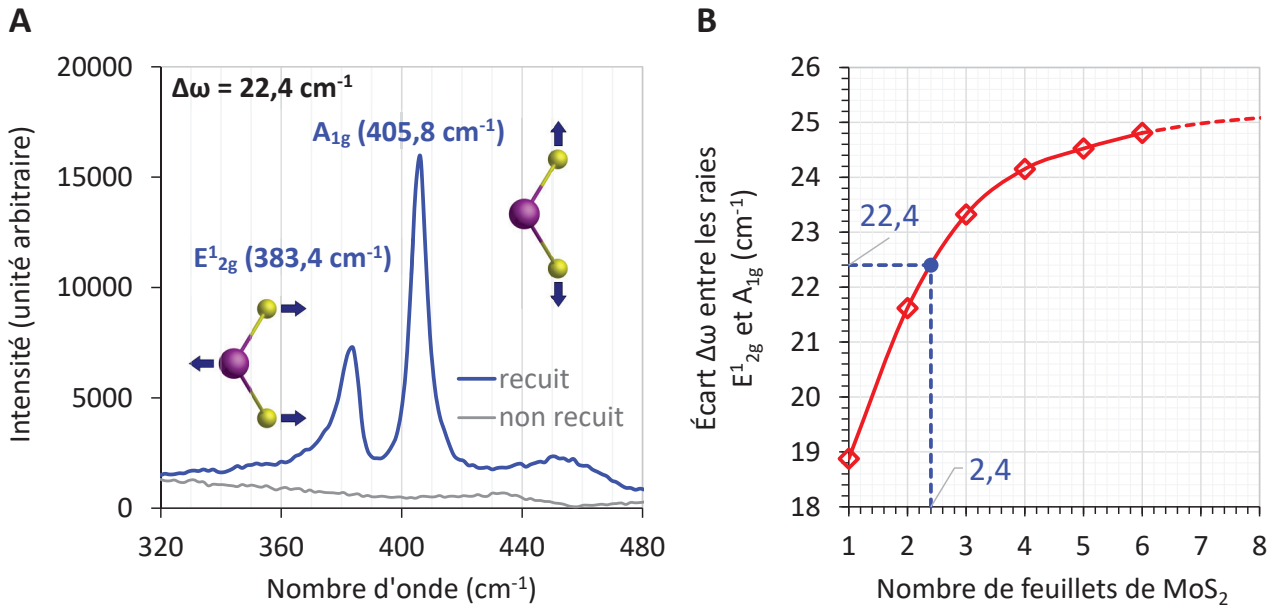


*Figure 2.24 : **A** : Spectre Raman (λ = 532 nm) dans l'intervalle 320-480 cm^{-1} du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), avant et après recuit à 800°C sous argon ; **B** : Corrélation de l'écart en énergie des modes A_{1g} et E^1_{2g} avec le nombre de feuillets de MoS_2 superposés d'après les valeurs disponibles dans la littérature.[178]*

L'échantillon obtenu après recuit à 800°C sous argon a pu être observé par microscopie en transmission grâce à un procédé de transfert assisté par polymère (adapté de la technologie du graphène)[179] permettant le report de la couche déposée sur une grille de microscopie après dissolution de la silice sous-jacente dans l'acide fluorhydrique (voir méthode de préparation en partie III. 5. j du chapitre 4, page 151). Les thiolates ou sulfures amorphes étant hydrolysés beaucoup plus rapidement que les cristaux de MoS_2, ce procédé n'a toutefois pas pu être utilisé pour les dépôts non recuits.

L'observation du dépôt à faible grossissement révèle la présence de domaines cristallins de MoS_2 mesurant 10-20 nm de largeur et couvrant environ 30% de la surface du substrat (cf. Figure 2.25). Par analogie avec l'analyse par AFM de l'échantillon non recuit, qui mettait déjà en évidence la présence de domaines d'environ 10-20 nm (cf. Figure 2.21 page 55), ce faible taux de couverture pourrait être lié à un processus de croissance en îlots au moment du dépôt.

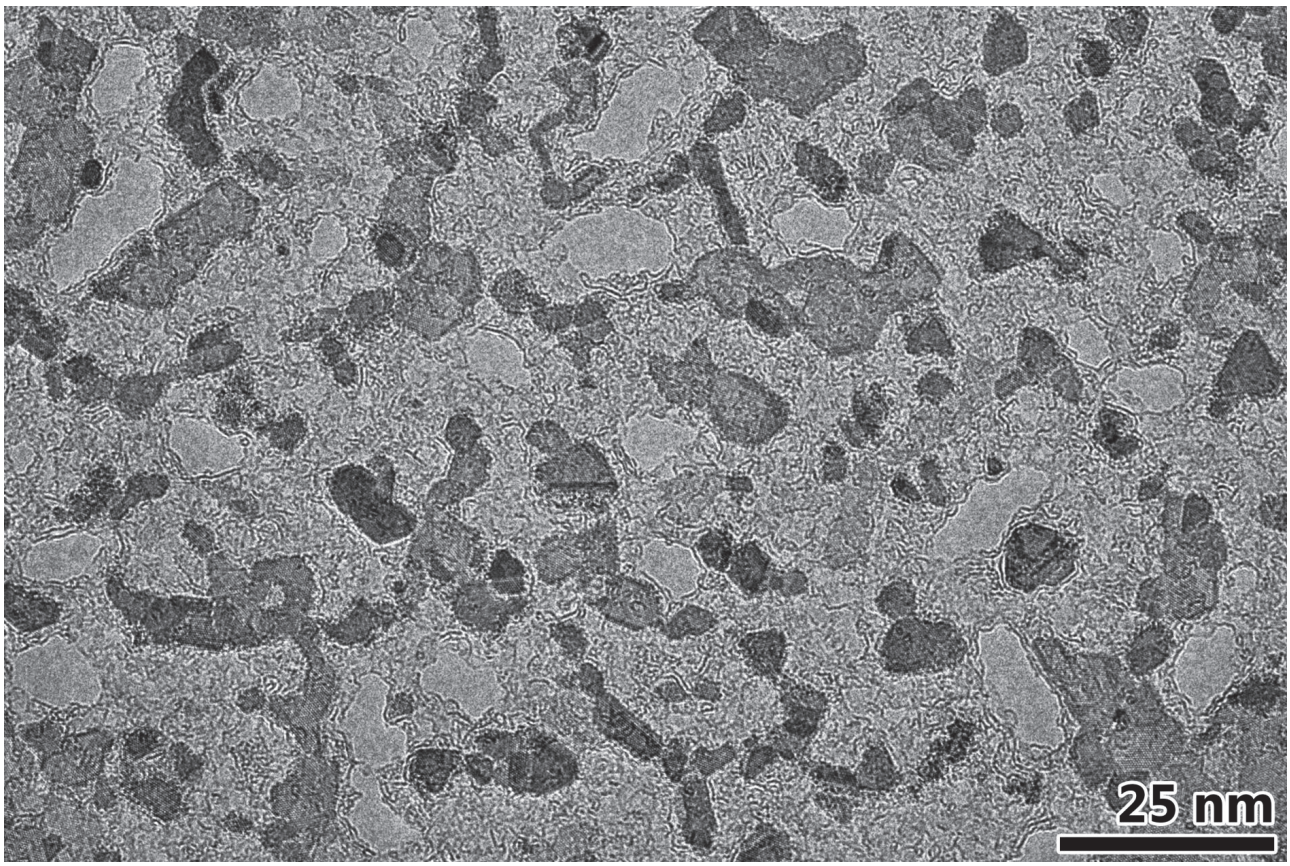


Figure 2.25 : Image TEM (150x100 nm) du dépôt de MoS_2 obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon.

L'analyse à plus haute résolution confirme la présence de cristaux de MoS_2 formant par endroits des domaines en monocouche (cf. Figure 2.26 page 59, zone **1**), mais également des empilements pouvant contenir jusqu'à 3 ou 4 feuillets (cf. Figure 2.26, zone **2**). Les feuillets composant ces cristaux plus épais sont parfaitement alignés entre eux, révélant des motifs hexagonaux plus contrastés que ceux des monocouches. En revanche, certaines zones présentent des empilements tout à fait inattendus dont la structure n'a pas pu être résolue

(cf. Figure 2.26, zone **3**). Il pourrait s'agir de zones déficientes en soufre, avec une structure se rapprochant de celle du sesquisulfure de molybdène (structure monoclinique), mais la FFT n'a toutefois pas permis d'identifier les distances inter-réticulaires correspondant à cette phase.[180-182]

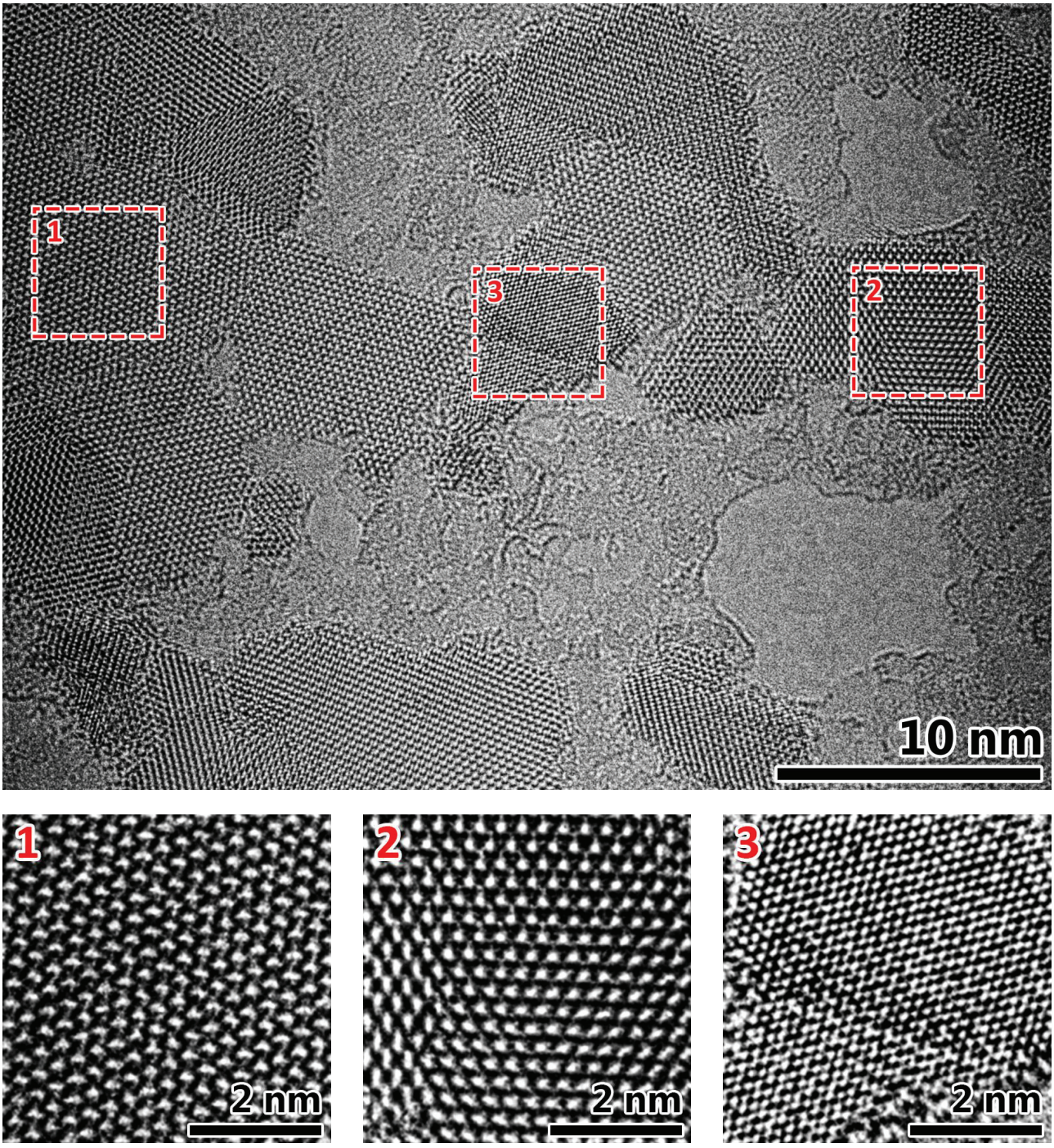


*Figure 2.26 : Image TEM (40x30 nm) du dépôt de MoS_2 obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon ; **1** : Monocouche de MoS_2 ; **2** : Cristal de MoS_2 composé d'au moins trois feuillets superposés **3** : Structure non identifiée pouvant évoquer une phase Mo_2S_3.[180-182]*

Par ailleurs, une grande quantité de carbone est visible entre les domaines de MoS_2 et semble avoir partiellement cristallisé. Il est possible qu'il corresponde au résiduel de carbone issu de la décomposition des ligands 1,2-éthanedithiolate, qui aurait migré à la périphérie des cristaux de MoS_2 lors du recuit. L'observation de plaques de carbone dont l'épaisseur semble assez régulière rend toutefois plus crédible une autre hypothèse, selon laquelle le carbone résiduel se serait organisé à la surface du dépôt de sulfure de molybdène, dont une partie aurait été dissoute lors du traitement de l'échantillon dans l'acide fluorhydrique, laissant apparaitre une membrane de carbone seule à certains endroits.

L'analyse par AFM de la surface de l'échantillon après recuit à 800°C vient renforcer les observations réalisées par TEM, confirmant la présence de domaines d'environ 10-20 nm, avec une rugosité quadratique moyenne de 0,55 nm sur l'ensemble du dépôt (cf. Figure 2.27).

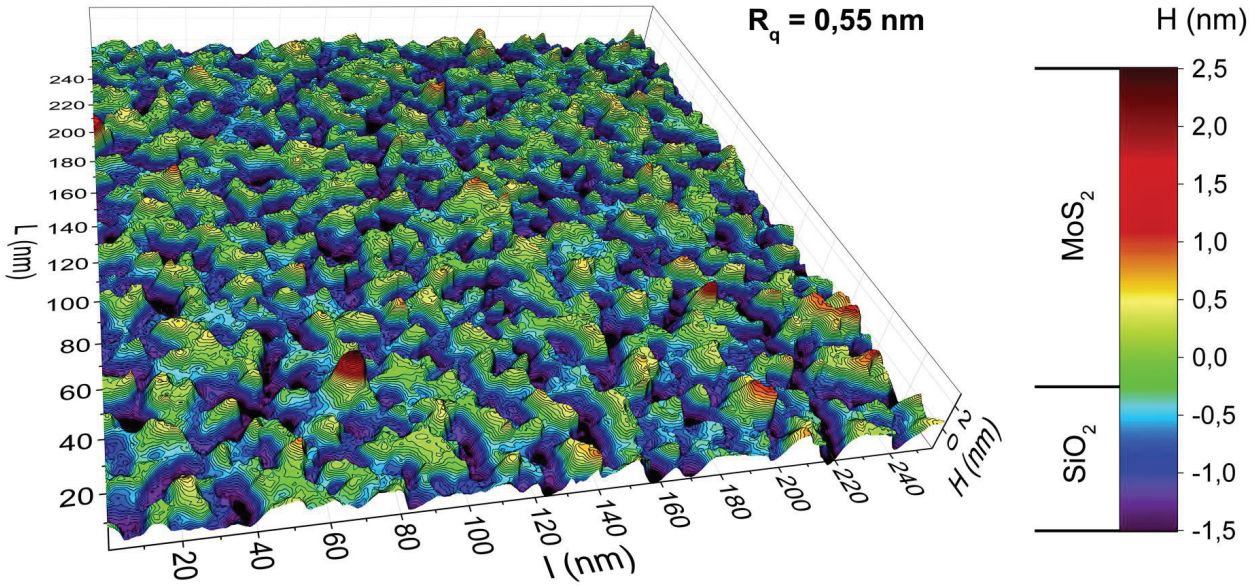


Figure 2.27 : Image AFM du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon. L'échelle de couleur a été ajustée qualitativement par rapport au taux de couverture observé en TEM (cf. Figure 2.25 page 58).

Même si les paramètres de dépôt nécessitent encore quelques ajustements, ces résultats montrent bien la capacité de l'hexacarbonylmolybdène et du 1,2-éthanedithiol à réagir à basse température pour former un film amorphe riche en soufre et suffisamment fin pour forcer une croissance des cristaux de MoS_2 dans le plan du substrat au cours de l'étape de recuit. En outre, le défaut de soufre dans la couche obtenue après recuit est assez conséquent (S/Mo = 1,34) et il est nécessaire de s'assurer qu'il a bien été provoqué, comme proposé précédemment, par un choix mal avisé des paramètres expérimentaux en CVD pulsée.

Un autre échantillon a donc été réalisé dans les mêmes conditions de température (dépôt à 145°C et recuit sous flux d'argon à 800°C) mais avec un procédé de CVD standard où les deux précurseurs sont envoyés simultanément dans la chambre de réaction (cf. partie II. 2. c du chapitre 4, page 143).

L'analyse par fluorescence X du dépôt obtenu après recuit indique que le ratio S/Mo est de 1,85 (cf. Tableau 2.7 page 61), ce qui semble bien confirmer que la préexposition de l'échantillon au précurseur métallique seul en CVD pulsée était en grande partie responsable du défaut de soufre observé après recuit.

Tableau 2.7 : Quantités de molybdène et de soufre déterminées par fluorescence X dans le dépôt obtenu par CVD standard (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit sous argon à 800°C.

Mo (% at.)	S (% at.)	Ratio S/Mo	Masse surfacique Mo + S (µg/cm²)	Masse molaire pour $MoS_{1,85}$ (g/mol)	Nombre d'atomes de Mo par nm²	Nombre de feuillets de MoS_2 équivalents
35,08%	64,92%	1,85	0,64	155,29	69	**6**

Le spectre XPS du dépôt réalisé par CVD standard est également beaucoup plus proche de celui attendu pour une phase MoS_2 pure, avec toujours la présence de deux états chimiques pour le molybdène, mais cette fois une contribution beaucoup plus minoritaire du doublet à 228,7 et 231,7 eV associé à la présence de phases sulfure sous-stœchiométriques (cf. Figure 2.28).

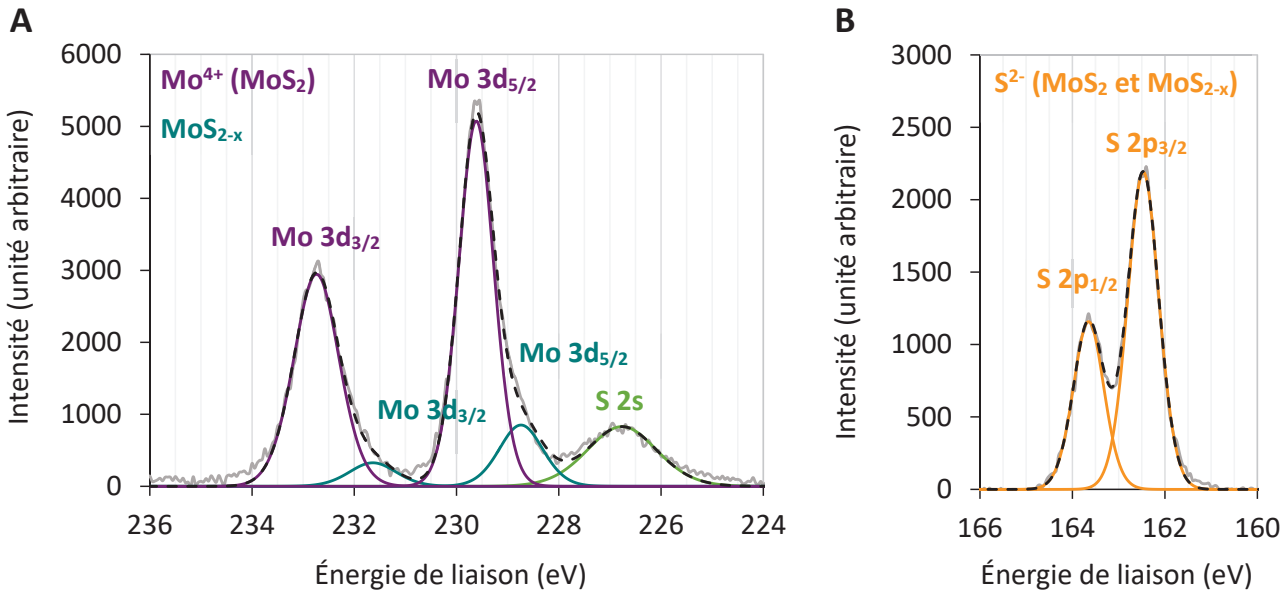


*Figure 2.28 : Spectres XPS des niveaux de cœur 3d du molybdène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD standard (réaction de $Mo(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 145°C), puis recuit à 800°C sous argon.*

Ces observations ne signifient pas pour autant que le choix d'un procédé en CVD pulsée n'est pas pertinent pour l'amélioration de la conformité du dépôt, mais indiquent que dans le cas présent les durées d'exposition au précurseur métallique seul étaient trop importantes, ou la température de dépôt trop élevée.

VI. Extension du procédé au dépôt de WS_2

L'hexacarbonyltungstène possédant une réactivité chimique comparable à celle de l'hexacarbonylmolybdène, nous avons également évalué son potentiel en tant que précurseur de CVD pour le dépôt de monocouches de WS_2 par réaction avec le 1,2-éthanedithiol.

Tout comme son homologue de molybdène, $W(CO)_6$ est un solide incolore et stable à l'air à température ambiante qui se décompose sous vide à partir de 230°C.[183] Sa tension de vapeur entre 25°C et 150°C est indiquée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.8 : Pression de vapeur saturante de l'hexacarbonyltungstène entre 25°C et 150°C calculée à partir de l'équation d'Antoine avec les paramètres publiés par T. T. Kodas.[183]

Pression de vapeur saturante de $W(CO)_6$		Paramètres de l'équation d'Antoine $\log_{10}(p) = A - (B/T)$; T (K) ; p (Torr)		
T (°C)	p (Torr)	T (K)	A	B
25	0,026	298	12,094	4077
50	0,32	323	Interpolation	
100	14	373	11,523	3872
150	235	423	11,523	3872

Les dépôts de sulfure de tungstène ont été réalisés par CVD pulsée dans des conditions similaires à celles précédemment utilisées pour le dépôt de MoS_2 (cf. partie II. 2. c du chapitre 4, page 144). La température de l'échantillon a été fixée à 220°C, soit 10°C en dessous du seuil de décomposition de $W(CO)_6$ de manière à avoir des vitesses de dépôt comparables à celles obtenues avec $Mo(CO)_6$ à 145°C.

Comme précédemment, deux échantillons ont été réalisés et seul l'un d'entre eux a été recuit sous flux d'argon à 800°C afin de pouvoir comparer la composition de la couche déposée avant et après recuit.

VI. 1. Analyse du dépôt avant recuit

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X de l'échantillon non recuit indique un ratio atomique S/W de 2,53 dans la couche déposée. L'épaisseur du dépôt est donc assez proche de celle obtenue précédemment (avec $Mo(CO)_6$ à 145°C), avec une masse surfacique de 1,74 µg/cm² pour les atomes de soufre et de tungstène, soit 40 atomes de tungstène par nm² (cf. Tableau 2.9 et Figure 2.29 page 63).

Tableau 2.9 : Quantités de tungstène et de soufre déterminées par fluorescence X dans le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C).

W (% at.)	S (% at.)	Ratio S/W	Masse surfacique W + S (µg/cm²)	Masse molaire pour $WS_{2,53}$ (g/mol)	Nombre d'atomes de W par nm²
28,36%	71,64%	2,53	1,74	264,84	40

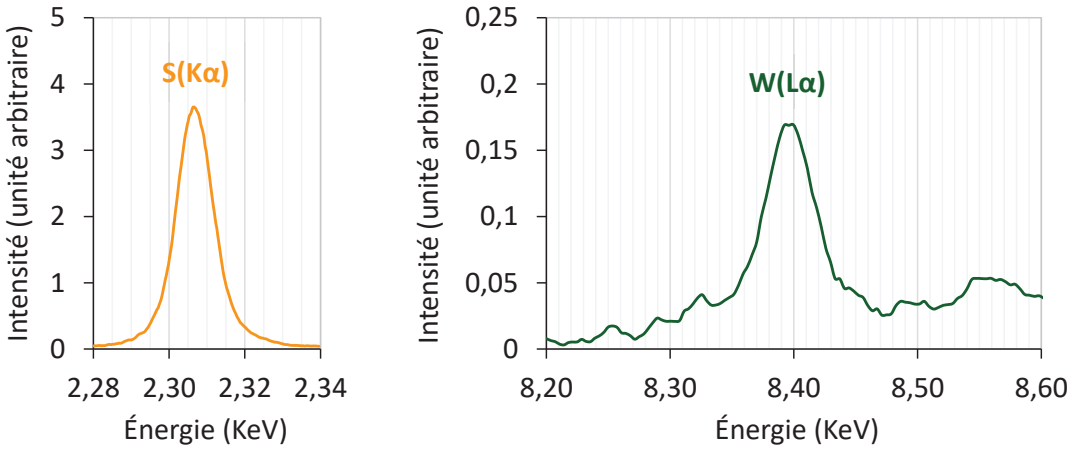


Figure 2.29 : Spectre de fluorescence X (analyse dispersive en longueur d'onde) du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C).

L'analyse du dépôt par XPS (cf. spectre général en annexe I. 2. d page 159) indique la présence de deux états chimiques pour le tungstène, avec un doublet majoritaire correspondant à WS_2 (W $4f_{7/2}$ à 33,4 eV et W $4f_{5/2}$ à 35,6 eV) et un autre moins intense décalé de 0,8 eV vers les hautes énergies (cf. Figure 2.30-**A**). Par analogie avec les résultats décrits dans la partie précédente pour le molybdène (cf. Figure 2.20-**A** page 54), ces deux composantes ont été respectivement attribuées à un thiolate ou sulfure de tungstène(IV) pour celle à basse énergie, et à un polysulfure de tungstène(IV) pour celle à haute énergie.

L'analyse des niveaux de cœur S 2p du soufre confirme la présence d'ions S^{2-} et S_2^{2-}, avec un signal qui s'étend jusqu'à 167 eV (cf. Figure 2.30-**B**).

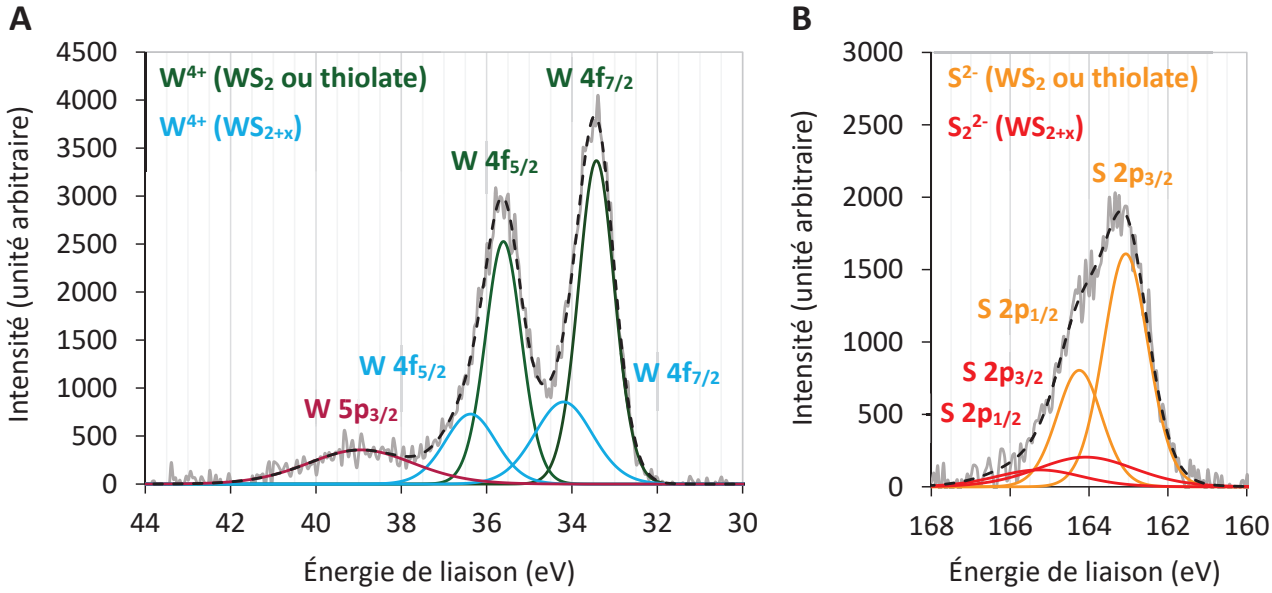


*Figure 2.30 : Spectres XPS des niveaux de cœur 4f du tungstène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C).*

L'analyse AFM de l'échantillon non recuit indique une rugosité quadratique moyenne de 0,50 nm, donc légèrement plus faible que celle de l'échantillon précédemment obtenu avec $Mo(CO)_6$ à 145°C (Rq = 0,65 nm). Le dépôt est par ailleurs toujours composé de particules mesurant 10-20 nm de large (cf. Figure 2.31).

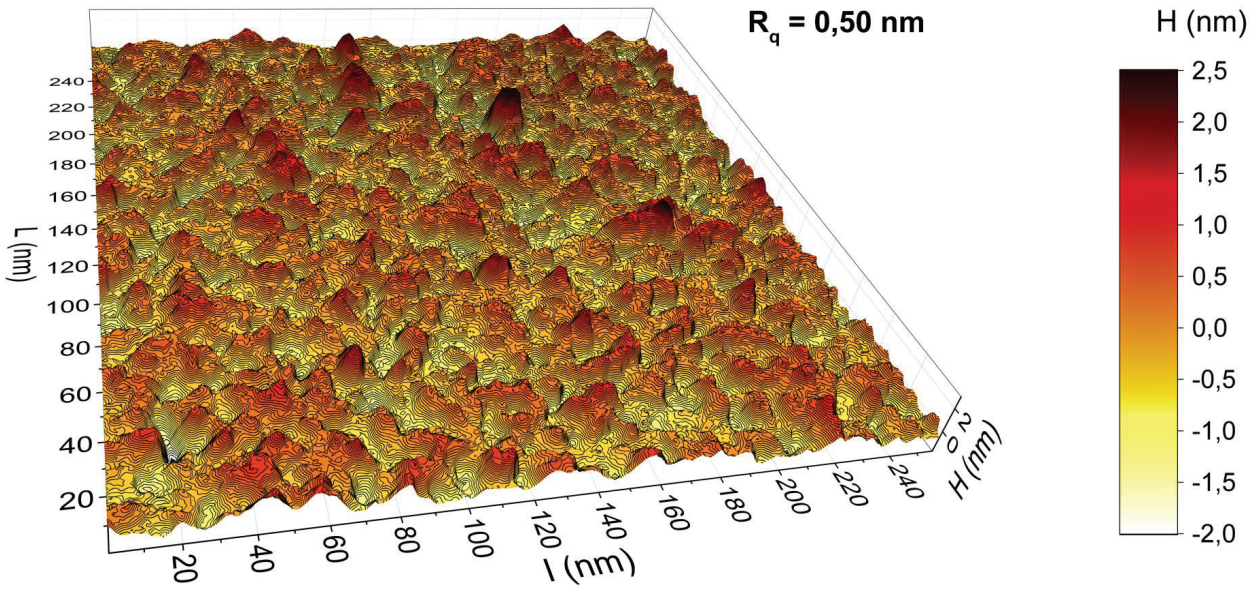


Figure 2.31 : Image AFM du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C).

VI. 2. Analyse du dépôt après recuit sous argon à 800°C

L'analyse par fluorescence X de l'échantillon recuit indique un ratio S/W assez proche de 2 (S/W = 1,79 ; cf. Tableau 2.10). La quantité de tungstène déposée sur l'échantillon recuit est de 26 at./nm², ce qui rapporté au nombre d'atomes de tungstène par unité de surface dans un feuillet de WS_2 (cf. Figure 2.32 page 65), correspondrait en moyenne à 2,3 couches.

Tableau 2.10 : Quantités de W et de S déterminées par fluorescence X dans le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon.

W (% at.)	S (% at.)	Ratio S/W	Masse surfacique W + S (µg/cm²)	Masse molaire pour $WS_{1,79}$ (g/mol)	Nombre d'atomes de W par nm²	Nombre de feuillets de WS_2 équivalents*
35,78%	64,22%	1,79	1,03	241,39	26	**2,3**

**Le nombre de feuillets équivalent est calculé à partir de la quantité théorique d'atomes de tungstène par unité de surface dans une monocouche de WS_2 (cf. Figure 2.32 page 65).*

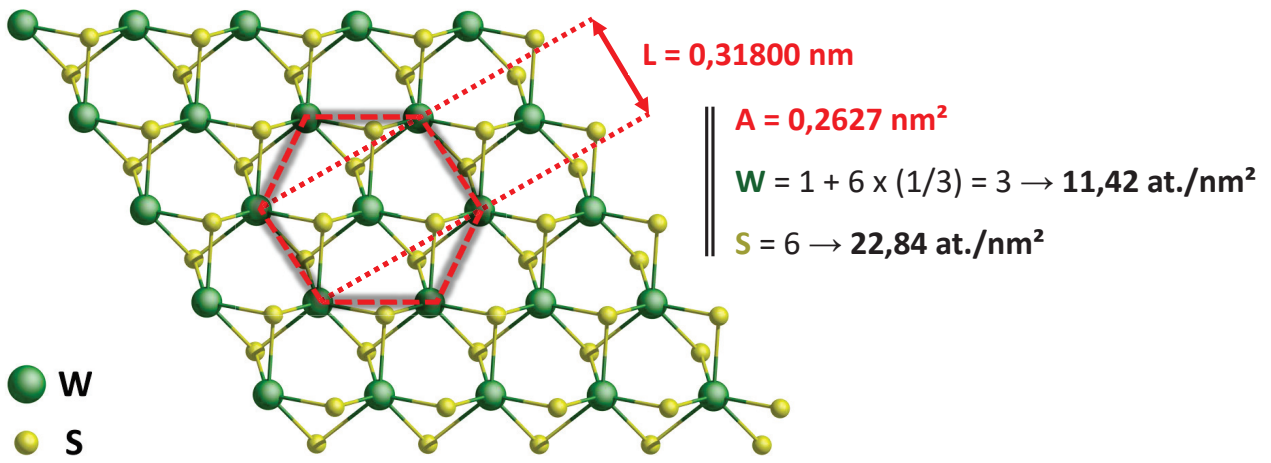


Figure 2.32 : Détermination du nombre d'atomes de tungstène et de soufre par unité de surface dans un feuillet de tungsténite (WS_2) à partir des paramètres de maille publiés par Wyckoff.[21]

L'analyse par XPS des niveaux de cœur 4f du tungstène confirme que le dépôt recuit contient majoritairement du WS_2,[184] avec une composante principale W $4f_{7/2}$ à 33,2 eV et W $4f_{5/2}$ à 35,4 eV (cf. Figure 2.33-**A**). La présence d'un doublet de faible intensité à plus basse énergie (W $4f_{7/2}$ à 32,3 eV et W $4f_{5/2}$ à 34,5 eV) a été attribuée à des atomes de tungstène déficients en soufre (WS_{2-x}), et le doublet à plus haute énergie (W $4f_{7/2}$ à 36,2 eV et W $4f_{5/2}$ à 38,4 eV) à la présence de cations W^{6+} (oxydation superficielle de l'échantillon).

Le spectre des électrons 2p du soufre est également conforme à ce qui est attendu pour WS_2, avec un unique doublet S $2p_{3/2}$ à 162,8 eV et S $2p_{1/2}$ à 164,1 eV (cf. Figure 2.33-**B**).

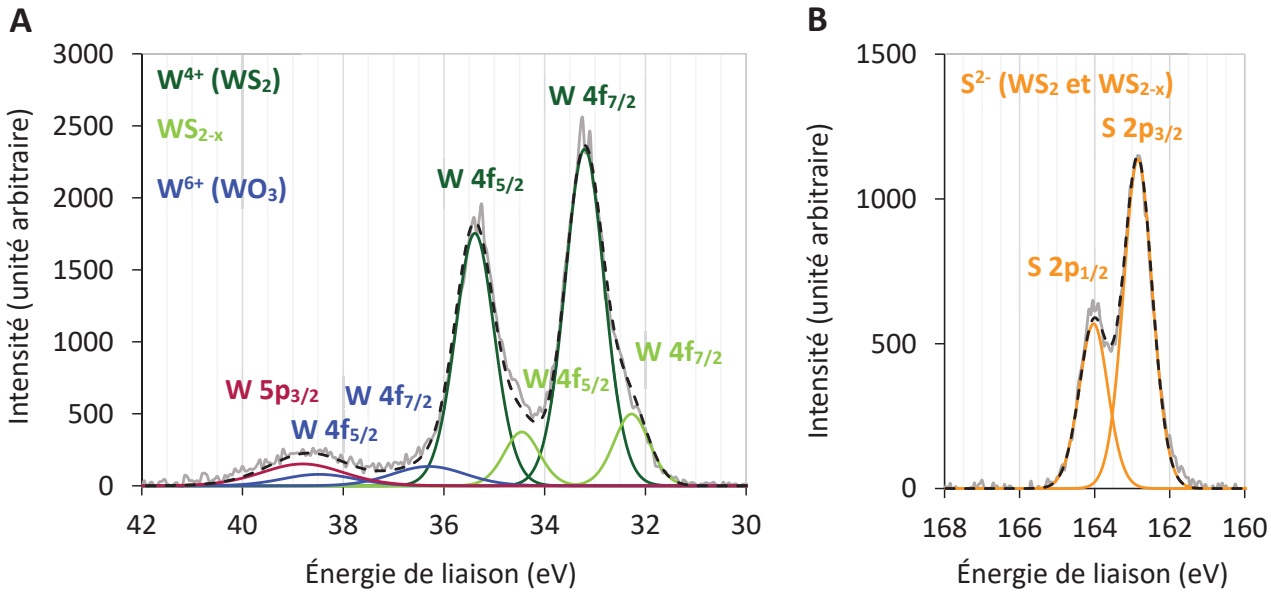
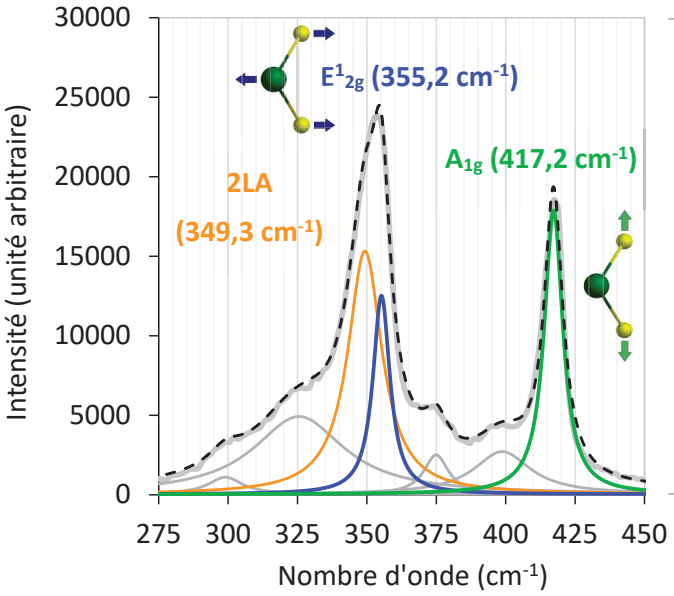


*Figure 2.33 : Spectres XPS des niveaux de cœur 4f du tungstène (figure **A**) et 2p du soufre (figure **B**) pour le dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon.*

Le dépôt recuit a également été analysé par spectroscopie Raman, mettant en évidence les principaux modes de vibration A_{1g} et E^1_{2g} attendus pour du WS_2 cristallin. Le spectre obtenu est un peu plus complexe que celui de MoS_2 et nécessite une déconvolution afin d'extraire la position exacte du mode de vibration E^1_{2g}, superposé à de nombreuses vibrations acoustiques, dont le mode 2LA distant de seulement 5 cm^{-1} (cf. Figure 2.34-**A**).

Par comparaison aux données publiées par A. Berkdemir et al.,[185] la position des modes de vibration A_{1g} et E^1_{2g} dans le dépôt correspond aux énergies attendues pour une monocouche de WS_2 (cf. Figure 2.34-**B**).

A



B

Longueur d'onde d'analyse	Nombre de couches	Position des modes de vibration (cm^{-1})		
		A_{1g}	E^1_{2g}	2LA
514,5 nm	**1**	**417,2**	**355,2**	351,1
	2	418,4	355	350,7
	3	419	354,4	349,7
647 nm	1	417,2	355,3	350,4
	2	418,7	354,2	349,5
	3	419,2	354	349,5

*Figure 2.34 : **A** : Spectre Raman (λ = 532 nm) dans l'intervalle 275-450 cm^{-1} du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon ; **B** : Positions (à titre de comparaison) des principaux modes de vibrations actifs en Raman publiés par A. Berkdemir et al. pour des échantillons de WS_2 exfoliés en monocouches, bicouches ou tri-couches.[185]*

Comme précédemment pour MoS_2, le dépôt de WS_2 a été observé par microscopie en transmission après dissolution du substrat dans l'acide fluorhydrique (cf. méthode de préparation en partie III. 5. j du chapitre 4, page 151). Une première analyse à faible grossissement révèle la présence de domaines jointifs de WS_2 mesurant 5 à 10 nm et recouvrant environ 80% de la surface du substrat (Figure 2.35 page 67). À quantité déposée égale, l'uniformité du dépôt de WS_2 est donc bien meilleure que celle précédemment obtenue avec MoS_2 (environ 30% de couverture, cf. Figure 2.25 page 58).

Cette différence peut être liée au changement des paramètres expérimentaux, la température de dépôt étant plus élevée et la pression partielle en précurseur métallique plus faible, $W(CO)_6$ étant moins volatil que $Mo(CO)_6$. Il faut toutefois considérer le fait que le dépôt de WS_2 est beaucoup moins déficient en soufre que ne l'était celui de MoS_2, et qu'il a certainement mieux cristallisé et donc mieux résisté au traitement à l'acide fluorhydrique.

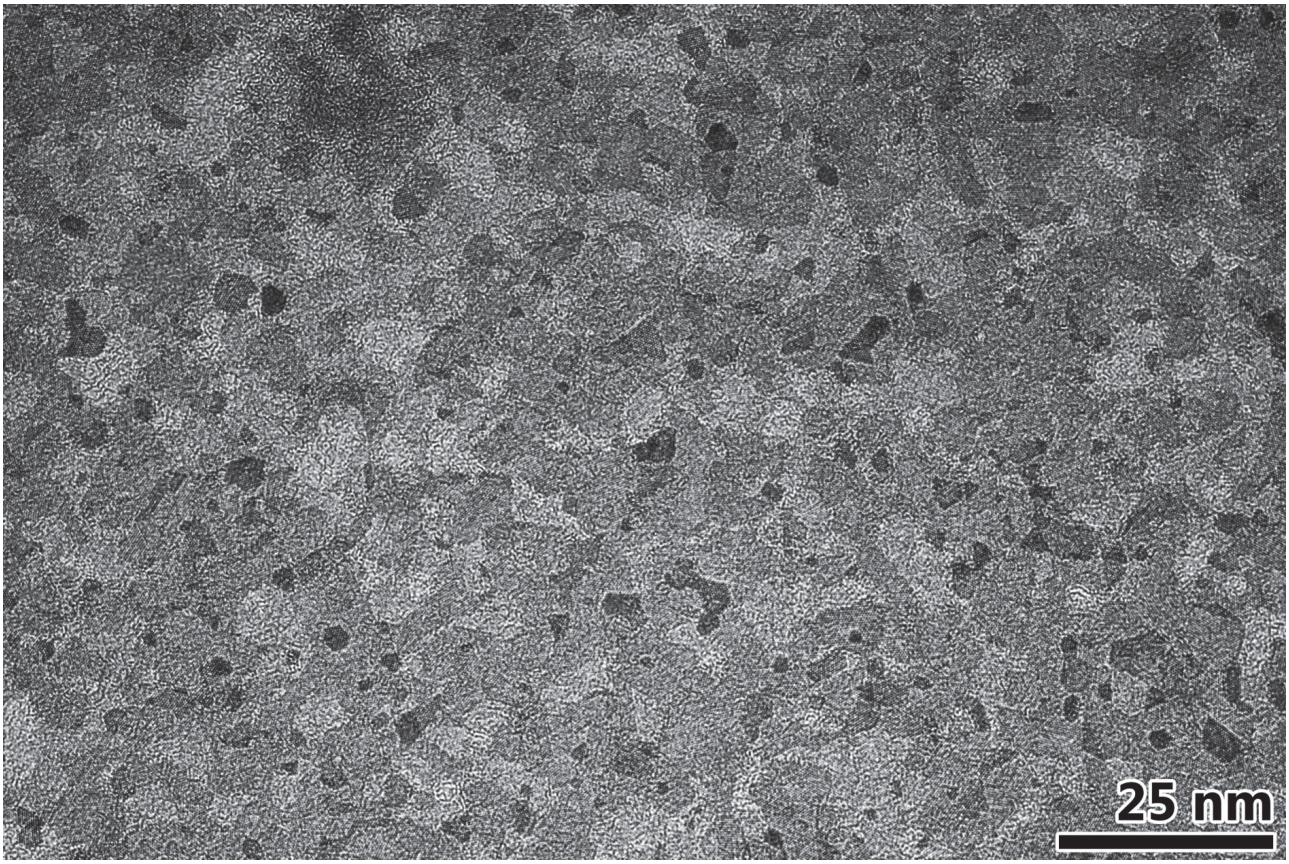


Figure 2.35 : Image TEM (150x100 nm) du dépôt de WS_2 obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon.

L'observation du dépôt à plus haute résolution met en évidence une prédominance de monocouches et bicouches, avec toujours un réseau de carbone visible entre les domaines de WS_2 (cf. Figure 2.36 page 68). Contrairement au dépôt de MoS_2, où les feuillets superposés étaient bien alignés entre eux (cf. Figure 2.26 page 59), les zones en bicouche forment ici des empilements turbostratiques[186] (rotation aléatoire des feuillets entre eux), générant des motifs d'interférence (moiré) à plus ou moins longue distance selon l'angle de rotation (cf. zones **2**, **3** et **4** sur la Figure 2.36 page 68).

Ce défaut d'alignement des feuillets de WS_2, causé par une température de recuit insuffisante, pourrait expliquer pourquoi les modes de vibration observés en Raman possèdent des énergies similaires à celles décrites dans la littérature pour des monocouches (cf. Figure 2.34 page 66) alors que le dépôt est majoritairement composé de bicouches. En effet, il est possible que des feuillets superposés mais non alignés puissent se comporter comme des monocouches isolées, la résonnance des modes de vibration d'un feuillet vers l'autre pouvant être perturbée par le défaut d'alignement.

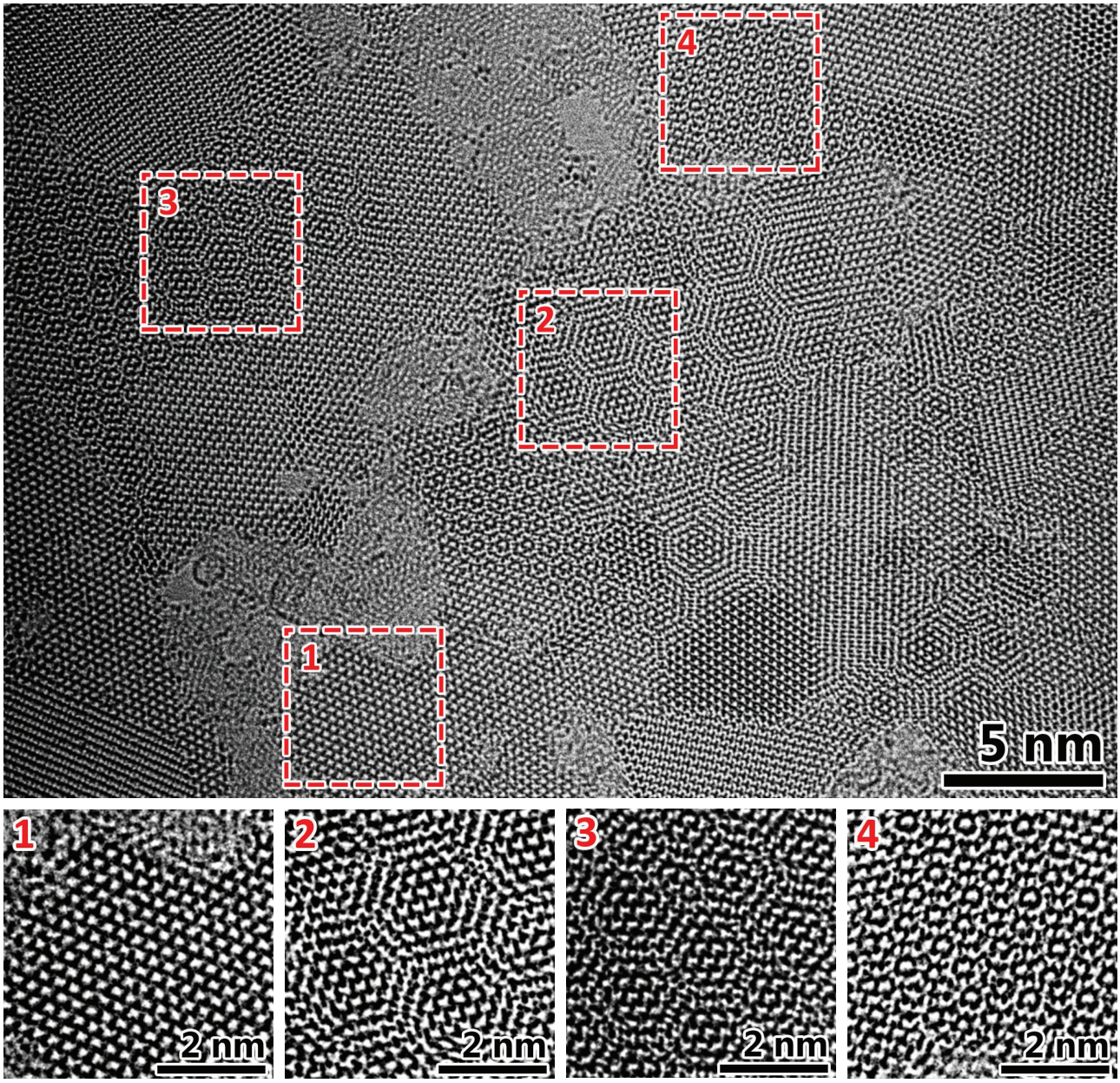


*Figure 2.36 : Image TEM (35x25 nm) du dépôt de WS_2 obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon, sur laquelle on peut distinguer des monocouches de WS_2 (zone **1**) ainsi que des zones présentant deux couches de WS_2 superposées avec différents angles de rotation, déterminés sur les FFT (zone **2** : 7,5° ; zone **3** : 12° ; zone **4** : 30°).*

L'analyse par AFM de l'échantillon de WS_2 confirme l'obtention d'une couche relativement uniforme avec une rugosité quadratique moyenne de seulement 0,31 nm (cf. Figure 2.37). On note toutefois la présence de quelques cristaux plus épais (3-4 couches) qui étaient déjà visibles en TEM (cf. Figure 2.35 page 67).

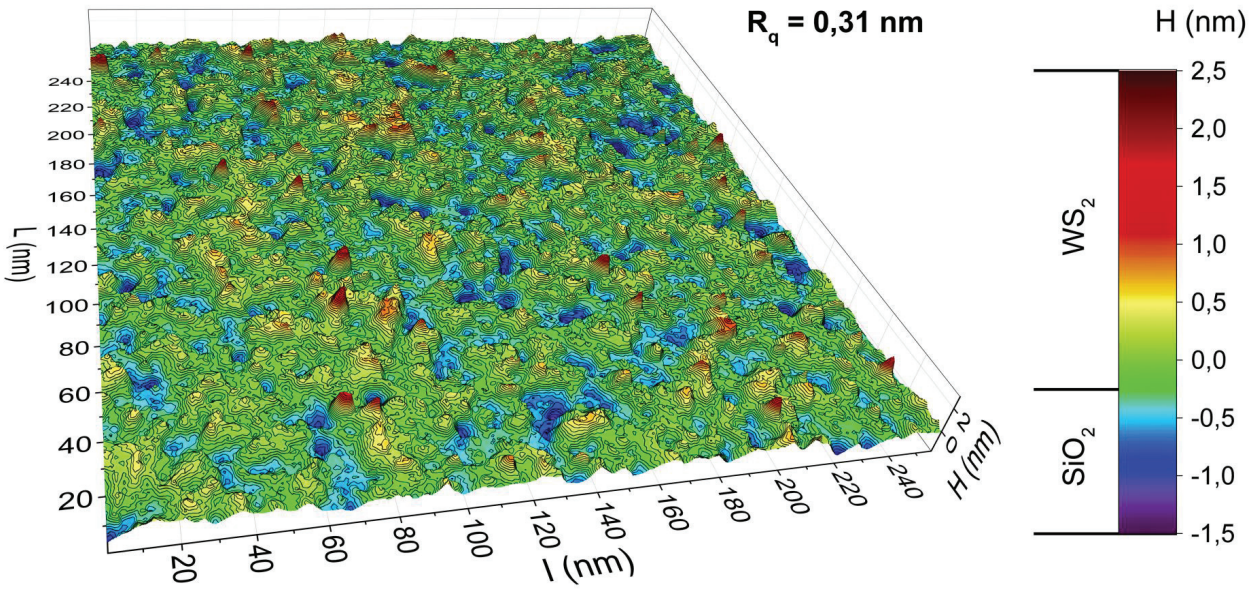


Figure 2.37 : Image AFM du dépôt obtenu par CVD pulsée (réaction de $W(CO)_6$ avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C), puis recuit à 800°C sous argon. L'échelle de couleur a été ajustée qualitativement par rapport au taux de couverture observé en TEM (cf. Figure 2.35 page 67).

Le procédé mis au point pour la synthèse de couches minces de MoS_2 a donc pu être transféré avec succès au tungstène, permettant l'obtention d'une couche de WS_2 de seulement 1 à 2 feuillets d'épaisseur recouvrant presque intégralement la surface du substrat. Le dépôt reste toutefois composé de domaines cristallins d'environ 10-20 nm orientés dans des directions aléatoires du plan, générant un grand nombre de joints de grains.

Conclusions et perspectives

Après avoir identifié l'hexacarbonylmolybdène comme précurseur de choix pour le dépôt de MoS_2 par CVD à basse température, nous avons donc étudié les différentes alternatives à l'utilisation de H_2S comme agent sulfurant, et décidé de mettre en œuvre un procédé original basé sur le dépôt d'un thiolate de molybdène amorphe dans un premier temps, puis sa décomposition thermique pour former une couche mince de MoS_2 dans un second temps.

La décomposition thermique du méthanethiolate de molybdène, obtenu par réaction entre l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diméthyle à 150°C, a permis de produire des dépôts uniformes et très peu rugueux, mais légèrement déficients en soufre après recuit à 500°C sous vide (S/Mo ≈ 1,8). Nous avons donc testé plusieurs précurseurs alternatifs au disulfure de diméthyle et sélectionné le 1,2-éthanedithiol, ce dernier étant le seul parmi tous les composés choisis à former un thiolate capable d'évoluer vers un sulfure de molybdène riche en soufre au cours de l'étape de recuit (S/Mo ≈ 2,3 après recuit à 500°C sous vide). Cette propriété représente un atout majeur si l'on considère la capacité des phases amorphes MoS_{2+x} à perdre leur soufre excédentaire entre 250°C et 500°C pour former du MoS_2 pur.[26] Les dépôts obtenus à partir de l'hexacarbonylmolybdène et du 1,2-éthanedithiol contiennent toutefois une quantité assez conséquente de carbone résiduel (ratio atomique C/Mo proche de 1 après recuit à 500°C sous vide), qui peut être considérablement réduite par la présence d'hydrogène au cours du recuit, mais au prix d'une désulfuration partielle du dépôt.

Après optimisation des conditions expérimentales, l'utilisation du couple $Mo(CO)_6$/1,2-éthanedithiol a permis d'obtenir des couches minces de moins de 2 nm d'épaisseur par CVD pulsée (145°C sur wafer SiO_2/Si), composées d'un mélange de 1,2-éthanedithiolate, sulfure et polysulfure de molybdène avec un ratio global S/Mo proche de 2,5. Le recuit de l'échantillon à 800°C sous argon a conduit à la formation d'un dépôt de MoS_2 cristallin composé de domaines de 10-20 nm avec des épaisseur allant de 1 à 4 feuillets, et couvrant environ 30% du substrat. La comparaison des ratios S/Mo entre un dépôt réalisé par CVD pulsée et par CVD standard à 145°C (respectivement 1,34 et 1,85) a permis de mettre en évidence la nécessité de réduire (à l'avenir) les temps de pulse ou la température de dépôt afin d'éviter une décomposition de l'hexacarbonylmolybdène en l'absence du précurseur soufré.

Le procédé a finalement été adapté avec succès à la synthèse de WS_2 en faisant réagir l'hexacarbonyltungstène avec le 1,2-éthanedithiol à 220°C, permettant l'obtention d'une couche amorphe de structure et d'épaisseur comparable à celle déposée à 145°C avec $Mo(CO)_6$. Le recuit du dépôt à 800°C sous argon a finalement conduit à la formation d'une couche de WS_2 cristallin de seulement 1 à 2 feuillets d'épaisseur composée de nanodomaines (5-10 nm de largeur) recouvrant 80% de la surface du substrat.

Bien que les paramètres expérimentaux nécessitent encore des ajustements et que le choix de travailler en CVD pulsée reste assez arbitraire faute d'avoir pu étudier l'uniformité de dépôts d'épaisseurs similaires obtenus par CVD standard, ces résultats mettent en évidence la capacité d'un dépôt de sulfure ou thiolate amorphe de molybdène ou de tungstène à former, après recuit à 800°C sous atmosphère inerte, des cristaux de MoS_2 ou de WS_2 parallèles au substrat, et dont l'épaisseur est imposée par celle du dépôt initial. De plus, la faible toxicité des précurseurs choisis et le fait qu'ils soient disponibles chez la plupart des

fournisseurs à des coûts raisonnables rendent ce procédé pertinent dans un contexte industriel.

Le manque d'uniformité des dépôts reste toutefois problématique, et devra être optimisé en vue d'obtenir des couches amorphes parfaitement couvrantes, avec des épaisseurs de seulement de 1 à 2 nm. Il serait également intéressant de trouver un moyen de diminuer la quantité de carbone présente dans le dépôt, et si possible de parvenir à un degré de cristallinité satisfaisant à des températures moins élevées. Dans cette perspective, plusieurs pistes peuvent être explorées :

- ***Utilisation d'un précurseur soufré alternatif au 1,2-éthanedithiol***

Il est possible d'imaginer un grand nombre de composés soufrés volatils pouvant réagir avec $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$, mais peu d'entre eux seront capables de produire des phases riches en soufre à basse température. L'étude de la réactivité du 1,2-éthanedithiol a mis en évidence l'intérêt pour cet objectif d'avoir recours à un précurseur capable de générer des ligands polysulfures. D'autre précurseurs soufrés pourraient présenter le même type de réactivité, tout en évitant la formation de carbone au cours du recuit.

- ***Modification du substrat***

Un des points critiques de notre approche est de pouvoir recouvrir uniformément le substrat avec un dépôt amorphe de seulement 1 à 2 nm d'épaisseur afin d'obtenir une monocouche continue de MoS_2 ou WS_2 après recuit. La solution proposée dans ce chapitre pour améliorer l'uniformité du dépôt était d'avoir recours à un procédé de CVD pulsée de manière à favoriser l'interaction de $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ avec les fonctionnalités nucléophiles présentes à la surface du substrat (silanols et ponts siloxane) avant que le précurseur soufré ne soit introduit. Par ailleurs l'utilisation d'une séquence pseudo-ALD (envoi séquentiel des précurseurs), malgré le fait que $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ ne forment pas de liaison covalentes avec la surface de silice en dessous de leurs températures de décomposition respectives, a été décrit en littérature avec le couple $Mo(CO)_6$/DMDS, et ne donne visiblement pas de meilleurs résultats puisque les auteurs ont également dû déposer 4-5 nm avant d'obtenir une couche uniforme.[129]

Le recours à un procédé de CVD pulsée est donc probablement utile, mais pas suffisant pour permettre l'obtention d'un dépôt uniforme à une échelle subnanométrique. Des solutions complémentaires pourraient toutefois être envisagées, telles que l'utilisation d'un substrat présentant une meilleure affinité que la silice avec nos précurseurs (graphite/graphène, ZnS,…), ou l'introduction de fonctionnalités à la surface du substrat capable de réagir avec $Mo(CO)_6$ ou $W(CO)_6$ pour former des liaisons covalentes.

Une autre problématique évoquée dans le dernier paragraphe du chapitre (page 69) est l'obtention après recuit de nanodomaines cristallins, certes tous parallèles au substrat, mais orientés entre eux dans des directions aléatoires du plan. Cette caractéristique, liée à une croissance des feuillets de MoS_2 ou WS_2 à partir de points de nucléation générés aléatoirement sur les irrégularités du substrat (nucléation hétérogène), empêche les cristaux

de fusionner entre eux et génère de nombreux joints de grains dont la présence pourrait être préjudiciable pour des applications en microélectronique.

L'utilisation d'un substrat présentant un accord de maille avec les plans basaux de MoS_2 et WS_2 (voir partie II. 2. a du chapitre 1, page 21) permettrait d'induire une orientation préférentielle des cristaux au moment de la nucléation, et ainsi de créer des joints de grain commensurables dont une grande partie pourrait sans doute fusionner à haute température pour former des domaines monocristallins beaucoup plus larges.

- ***Extension du procédé aux séléniures***

Pour des raisons de temps, mais également de toxicité des composés séléniés, nous n'avons pas étudié le transfert du procédé aux diséléniures de molybdène et de tungstène. Il est tout de même important de préciser que le choix initial du disulfure de diméthyle pour la sulfuration de l'hexacarbonylmolybdène était en partie lié à la possibilité d'obtenir des réactivités similaires avec le diséléniure de diméthyle (T_E = 155°C), qui est l'une des rares alternatives à H_2Se (dont la toxicité est encore plus élevée que celle de H_2S).

Chapitre 3 - Élaboration de monocouches de MoS_2 par ALD

Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont permis de valider la stratégie consistant à cristalliser des monocouches de MoS_2 ou WS_2 à partir d'un dépôt amorphe, mais également mis en évidence la difficulté d'obtenir un dépôt suffisamment fin et uniforme par CVD. Si quelques pistes ont été proposées pour améliorer l'uniformité du dépôt, le recours à un procédé de type ALD semble beaucoup plus apte à pouvoir garantir une couverture optimale du substrat pour des épaisseurs aussi faibles que celles requises pour l'obtention d'une monocouche de MoS_2.

L'ALD n'ayant encore jamais été utilisée pour le dépôt de MoS_2 lorsque la thèse a débuté, et le contexte laissant présager l'arrivée imminente d'une publication visant l'obtention de monocouches de MoS_2 par ALD à partir de $MoCl_5$ et H_2S, nous avons décidé de focaliser nos recherches sur l'identification de précurseurs plus réactifs et moins toxiques, adaptés à des dépôts à basse température.

Ce chapitre expliquera en premier lieu notre approche de l'ALD en lien avec l'expertise du laboratoire C2P2 dans le domaine de la chimie organométallique de surface (partie I), puis présentera les précurseurs retenus pour cette étude ainsi que leur pertinence par rapport aux objectifs visés (partie II). Après avoir également justifié le choix des conditions expérimentales (partie III), les résultats seront présentés en deux parties, la première concernant l'étude de la réactivité des précurseurs et la compréhension des mécanismes de dépôts sur silice en poudre (partie IV) et la seconde l'élaboration d'une monocouche de MoS_2 sur wafer, ainsi que sa caractérisation par diverses méthodes spectroscopiques et microscopiques (partie V). Enfin, une conclusion résumera les points importants du chapitre, puis reprendra les différents problèmes évoqués en essayant d'y apporter des éléments de réponse.

Analyse de la littérature et mise en place de la stratégie d'étude

I. L'importance de la chimie organométallique de surface en ALD

La méthode ALD tire avant tout avantage de la grande conformité qu'elle permet d'obtenir. C'est cette exclusivité qui, malgré le prix souvent élevé des précurseurs utilisés et des vitesses de croissance jugées trop lentes, la rend irremplaçable dans la fabrication des circuits intégrés.[187]

Cette conformité dépend avant tout de la capacité des précurseurs à réagir de manière totale et auto-limitante avec le substrat (voir description générale de la méthode ALD en partie II. 2. b, du chapitre 1, page 24), et implique une parfaite connaissance de leur réactivité.

I. 1. Les symptômes d'une réactivité de surface mal maitrisée

Lors de procédés de dépôt par ALD il n'est pas rare d'observer un « retard au démarrage », c'est-à-dire une vitesse de croissance beaucoup plus faible au cours des premiers cycles. Ce phénomène s'observe par exemple lors du dépôt de CdS sur TiO_2 à 150°C à partir de $Cd(CH_3)_2$ et de H_2S[188] ou encore lors du dépôt de TiN sur SiO_2 à 425°C à partir de $TiCl_4$ et NH_3.[189]

Cette difficulté à recouvrir le substrat au cours des premiers pulses peut provenir d'un manque de réactivité des précurseurs vis-à-vis des fonctionnalités de surface, de ligands trop encombrants qui vont jouer un rôle d'espaceurs, ou tout simplement d'une trop faible densité de sites réactifs en surface.[190] Quelle qu'en soit l'origine, le dépôt va commencer à croître à partir d'îlots et le régime de croissance permanent ne sera atteint que lorsque tous ces îlots se seront rejoints pour former un dépôt uniforme.[191-192] Ce phénomène est également observé lors du dépôt par ALD de HfO_2 sur silice à partir de $HfCl_4$ et H_2O, et a pu être simulé de manière satisfaisante par la méthode de Monte-Carlo cinétique (cf. Figure 3.1 page 76).[193]

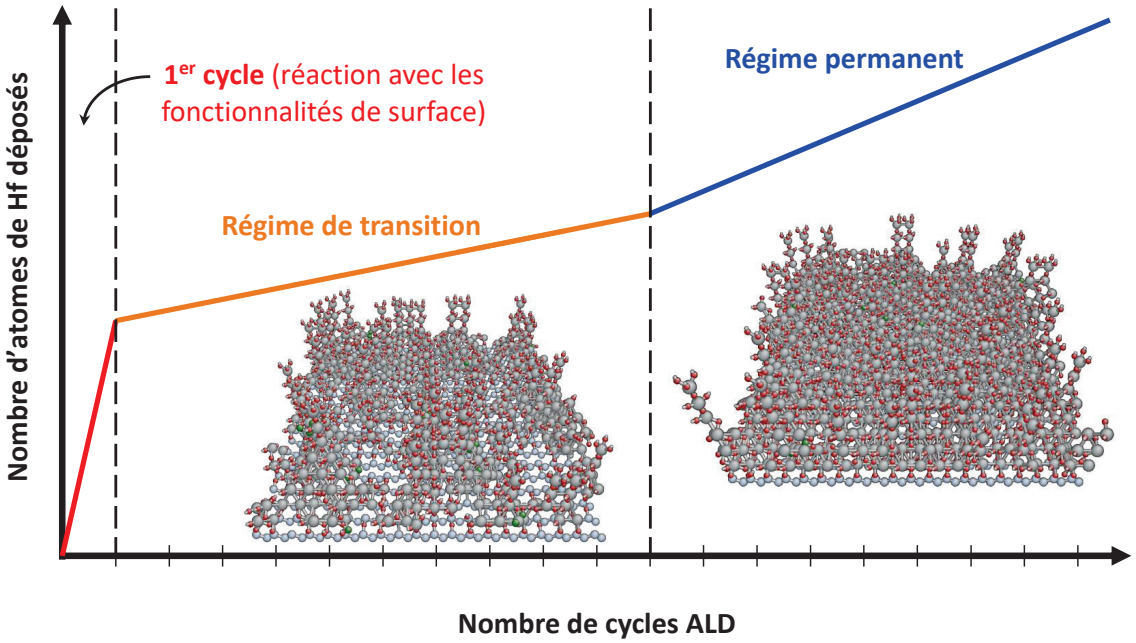


Figure 3.1 : Cinétiques et régimes de croissance observés lors de la croissance de HfO_2 par ALD sur silice. Le régime permanent est atteint lorsque le taux de recouvrement est de 100%.[193]

Lorsqu'il s'agit d'obtenir rapidement un dépôt uniforme, il est donc important de maitriser la quantité de fonctionnalités réactives disponible à la surface du substrat ainsi que leur réactivité vis-à-vis des précurseurs, en particulier lorsque les épaisseurs visées sont extrêmement faibles (moins de 12 atomes de molybdène par nm² dans le cas d'une monocouche de MoS_2). Nous avons donc décidé d'aborder l'ALD par une approche de chimie organométallique de surface, en lien avec l'expertise du laboratoire C2P2 dans ce domaine.

Le concept de chimie organométallique de surface (COMS), popularisé par Jean-Marie Basset en 1990,[194] consiste à considérer la surface d'un oxyde inorganique comme un ensemble d'espèces moléculaires afin de pouvoir appréhender les réactions de surface avec les mêmes outils que ceux déjà connus de la chimie moléculaire. Cette approche a permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans les procédés de catalyse hétérogène (tels que l'oligomérisation des alcanes[195] ou la synthèse de polymères par métathèse d'oléfines)[196] mais également de maîtriser la quantité et la nature des sites réactifs à la surface de divers substrats oxydes ainsi que leur réactivité vis-à-vis des composés organométalliques que l'on souhaite greffer dessus.[197]

L'objectif étant d'utiliser les fonctionnalités présentes à la surface d'une silice amorphe pour contrôler l'épaisseur déposée à l'échelle d'une monocouche de MoS_2 en un minimum de cycles ALD, il est important de commencer par décrire la réactivité du substrat.

I. 2. Description d'une surface de silice et de sa réactivité

La surface de la silice amorphe a été décrite et modélisée par L. T. Zhuravlev.[198] En conditions atmosphériques, elle est composée d'un mélange de ponts siloxane ≡Si–O–Si≡ et de silanols ≡Si–O–H. Ces silanols sont issus de l'ouverture des ponts siloxane par de l'eau selon la réaction ≡Si–O–Si≡ + H_2O ⟶ 2 ≡Si–O–H (réaction d'hydrolyse des siloxanes). Ils peuvent être géminaux (positionnés sur un même atome de silicium), vicinaux (suffisamment rapprochés pour interagir via des liaisons hydrogène) ou encore isolés (cf. Figure 3.2).

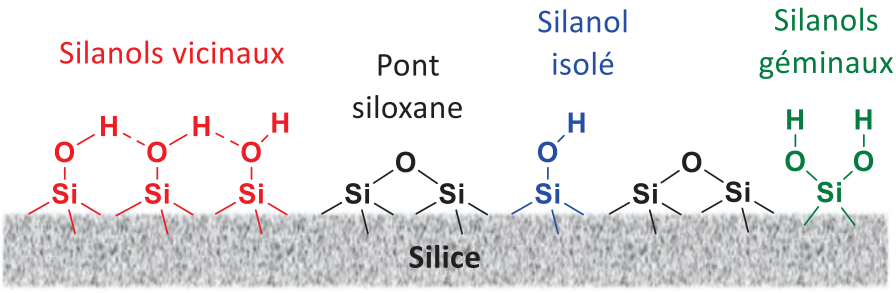


Figure 3.2 : Nature des fonctionnalités présentes à la surface d'une silice amorphe.

La quantité de silanols par unité de surface ainsi que leur nature (géminaux, vicinaux ou isolés) dépendent de la température. Plus cette dernière augmente, plus la réaction de déshydroxylation (l'inverse de la réaction d'hydrolyse des siloxane) devient rapide et plus la densité de silanols (exprimée en –OH/nm²) diminue. L'espacement des fonctions silanols par la création de nouveaux ponts siloxane va également avoir pour effet de diminuer la proportion de silanols géminaux et vicinaux et d'augmenter celle des silanols isolés. Le modèle établi par L. T. Zhuravlev (cf. Figure 3.3 page 78) permet de prédire la quantité et la nature des silanols présents à la surface d'une silice amorphe en fonction de la température.

À température ambiante, des molécules d'eau (naturellement présentes dans l'atmosphère) sont fortement adsorbées en surface par des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques. Il est nécessaire de chauffer la silice à 180°C sous vide pour les retirer intégralement et rendre les fonctions silanols accessibles. Jusqu'à 200°C la concentration en silanols reste constante (4,6 OH/nm²) et environ 2/3 d'entre eux sont vicinaux. Au-delà de 400°C, les silanols disponibles en surface sont suffisamment distants pour ne plus interagir entre eux, à l'exception de quelques silanols géminaux qui subsistent jusqu'à 800°C. À partir de 800°C, les ponts siloxane tendus commencent à se relaxer[199] et la surface de la silice devient hydrophobe et très peu réactive. Ce phénomène s'accompagne d'une perte de porosité progressive du substrat (frittage), qui devient totale au-delà de 1100°C (transition vitreuse).[200]

Température de prétraitement sous vide (°C)	Silanols totaux (–OH/nm²)	Silanols isolés (–OH/nm²)	Silanols géminaux (–OH/nm²)	Silanols vicinaux (–OH/nm²)	Ponts siloxane (≡Si–O–Si≡/nm²)
180-200	4,60	1,20	0,60	2,80	0
300	3,55	1,65	0,50	1,40	0,53
400	2,35	2,05	0,30	0	1,13
500	1,80	1,55	0,25	0	1,40
600	1,50	1,30	0,20	0	1,55
700	1,15	0,90	0,25	0	1,73
800	0,70	0,60	0,10	0	1,95
900	0,40	0,40	0	0	2,10
1000	0,25	0,25	0	0	2,18
1100	0,15	0,15	0	0	2,23
1200	0	0	0	0	2,30

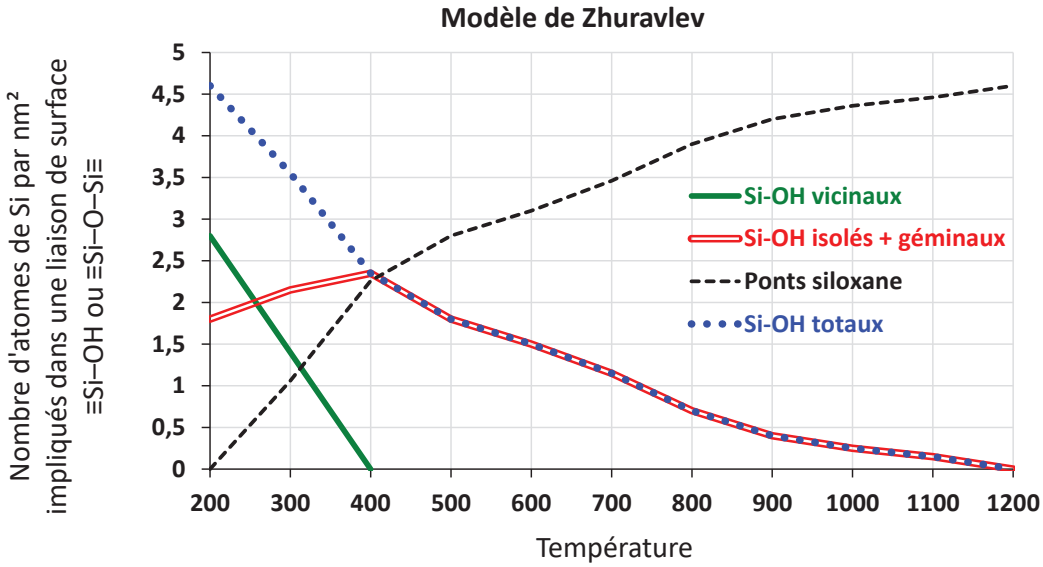


Figure 3.3 : Évolution de la quantité et de la nature des silanols présents sur une surface de silice entre 200 et 1200°C d'après le modèle de Zhuravlev.[198]

Les silanols présents à la surface d'un substrat de silice possèdent une réactivité qui est très semblable à celle de silanols moléculaires,[201] et vont pouvoir réagir avec divers complexes de métaux via une réaction de silanolyse (attaque nucléophile de l'oxygène du silanol sur le centre métallique, cf. Figure 3.4).[197]

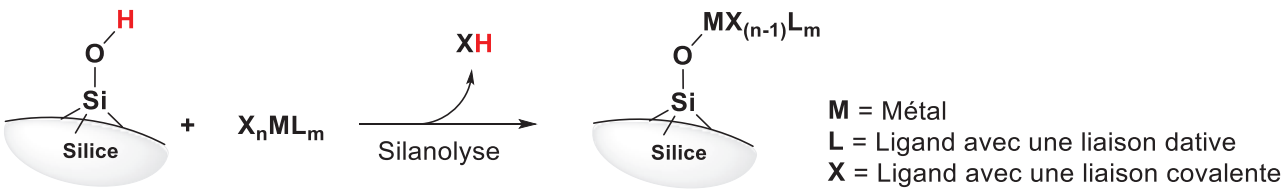


Figure 3.4 : Mécanisme général pour le greffage d'un complexe de métal sur une surface de silice hydroxylée.[197]

Dans l'approche COMS, on utilise souvent une silice déshydroxylée à 500°C ou 700°C afin que les complexes greffés en surface soient suffisamment éloignés pour ne pas interagir entre eux. Bien qu'en ALD il semble au contraire intéressant de maximiser la quantité de silanols afin d'obtenir une couverture de surface la plus importante possible, l'utilisation d'une silice déshydroxylée à haute température peut permettre de rendre le système moins complexe dans un objectif plus en amont de compréhension des mécanismes réactionnels.

I. 3. Choix des substrats et légitimité du transfert 3D → 2D

Bien que l'objectif final soit d'obtenir une monocouche de MoS_2 sur substrat plan (type wafer de silicium), nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur silice en poudre afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt et de faciliter la caractérisation des espèces intermédiaires. En effet, il est plus simple d'obtenir des données analytiques précises sur un échantillon en poudre contenant plusieurs dizaines de milligrammes de produit par gramme que sur une plaque contenant moins d'un microgramme de produit par cm^2. Cette approche, qui aurait été difficilement envisageable en CVD en raison du manque de conformité des dépôts et de la difficulté de chauffer une poudre de manière uniforme, se prête tout à fait à l'ALD qui, grâce à son caractère autolimitant, laisse le temps aux réactifs de diffuser dans les zones les moins accessibles jusqu'à recouvrir intégralement la surface du substrat.

Pour l'étude des mécanismes de dépôt, nous avons utilisé la silice AEROSIL® 200 commercialisée par Evonik. Il s'agit d'une silice pyrogénée à partir d'un mélange de tétrachlorure de silicium, d'hydrogène et d'air à très haute température.[202] Ce procédé conduit à la formation de nanobilles de silice quasi-sphériques, ce qui permet d'avoir un substrat non poreux déployant une aire spécifique importante (200 m^2/g pour la silice AEROSIL® 200). La similarité entre la réactivité de telles nanobilles et celle d'un substrat de silice 2D (wafer de silicium recouvert d'une couche d'oxyde) a récemment pu être démontrée, validant ainsi une méthodologie plus globale qui consiste à étudier et optimiser un procédé sur silice en poudre avant de le transférer sur wafer de silicium (cf. schéma illustratif en Figure 3.5).[203-205]

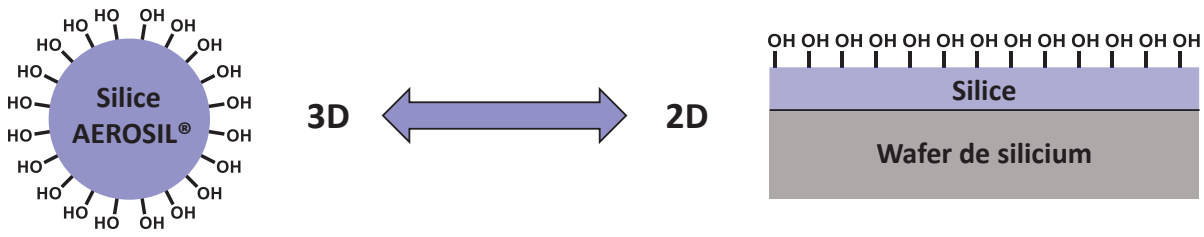


Figure 3.5 : Représentation schématique de la surface d'une nanobille de silice pyrogénée (support 3D) et de celle d'un wafer de silicium recouvert d'une couche de SiO_2 (support 2D).

Avant leur utilisation en tant que substrat, les billes de silice AEROSIL® 200 ont été prétraitées à 500°C sous vide (cf. méthode de préparation du substrat en partie I. 3. a du chapitre 4, page 133). D'après le modèle de Zhuravlev[198] la densité de silanols disponibles est de 1,8 OH/nm². Il est toutefois important de considérer cette valeur comme une approximation qui ne tient pas compte de la différence de réactivité entre un silanol géminal et un silanol isolé, ou encore du manque d'accessibilité de certains silanols (lié à l'encombrement stérique du complexe que l'on souhaite greffer).

Pour le dépôt sur support 2D, nous avons utilisé des wafers de silicium avec une couche superficielle de 275 nm de SiO_2. Cette épaisseur d'oxyde génère un contraste optique optimal avec une monocouche de MoS_2,[172] ce qui permet à l'œil nu de discerner une différence de couleur entre l'échantillon avant et après le dépôt (cf. Figure 3.6).

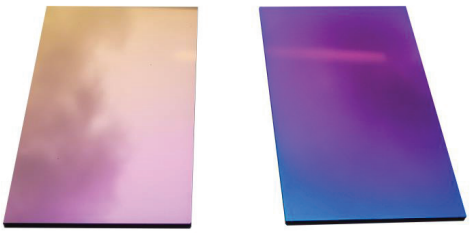


Figure 3.6 : Fragments d'un wafer de silicium avec 275 nm de SiO_2 thermique sans dépôt (à gauche) et avec un dépôt de MoS_2 de 2-3 nanomètres d'épaisseur déposé par CVD (à droite).

La couche de SiO_2 de 275 nm étant obtenue au CEA par croissance d'un oxyde thermique à 950°C, elle est fortement hydrophobe en sortie de procédé (absence de silanols et formation de ponts siloxane extrêmement stables).[202] De plus, les wafers étant stockés dans des boites en polypropylène, leur surface est contaminée par une couche d'hydrocarbures, ce qui la rend encore moins réactive. Il est donc nécessaire d'éliminer cette contamination au carbone et de réhydroxyler la surface avant de pouvoir bénéficier de la réactivité des silanols de surface. Une méthode communément utilisée permettant à la fois de brûler les hydrocarbures et de réhydroxyler la surface consiste à faire bouillir les échantillons dans un mélange piranha (mélange 3:1 H_2SO_4 98% / H_2O_2 30%) à 100°C. Cette méthode laisse toutefois une grande quantité d'acide sulfurique résiduel adsorbé à la surface de la silice, même après plusieurs lavages à l'eau déminéralisée.[206] Afin d'obtenir une surface propre, les wafers ont donc été calcinés sous air à 800°C puis réhydroxylés toute une nuit en présence de vapeur d'eau à 80°C (procédure décrite en partie I. 3. b du chapitre 4, page 133).

Avant leur utilisation en tant que substrat pour le dépôt par ALD, les échantillons sont traités 30 min à 200°C sous vide primaire (directement dans le réacteur de dépôt) afin de retirer toute l'eau adsorbée à leur surface. La densité de silanols est alors de 4,6 OH/nm²,[198] ce qui permet d'envisager une densité de greffage optimale des précurseurs.

II. Choix des précurseurs pour le dépôt de MoS_2 par ALD

L'objectif de cette partie est d'identifier des précurseurs volatils du molybdène et du soufre qui puissent réagir séquentiellement pour former des liaisons Mo–S à la température la plus basse possible (objectif d'obtention d'un dépôt amorphe), et répondent à toutes les exigences nécessaires au bon fonctionnement d'un procédé d'ALD (citées en partie II. 2. b du chapitre 1, page 24).

II. 1. Précurseur du molybdène

Le choix du précurseur métallique est d'une importance toute particulière en ALD puisque dans la majorité des cas (à l'exception des substrats métalliques) c'est lui qui réagit en premier sur la surface. L'uniformité du dépôt ainsi que la qualité de l'interface entre le substrat et la couche déposée vont donc fortement dépendre de ce choix. De plus, la plupart des métaux possédant un poids moléculaire relativement élevé (du moins en comparaison avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre), il n'est pas toujours aisé de trouver des précurseurs métalliques qui puissent satisfaire à la fois aux exigences de volatilité, de stabilité thermique et de réactivité que requiert l'ALD.

Le Tableau 3.1 regroupe tous les composés du molybdène que nous avons pu identifier comme étant suffisamment volatils pour se prêter à des dépôts en phase vapeur (voir annexe III page 165 pour plus d'informations quant au comportement chimique et aux méthodes de synthèse de ces précurseurs potentiels). Parmi tous ces composés, seuls MoF_6, $MoCl_5$ et plus récemment $Mo(CO)_6$[207-209] et $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$[210-212] ont à ce jour été utilisés en ALD.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physiques et volatilité de complexes volatils du molybdène. Les mentions « dist. » ou « subl. » indiquent qu'il ne s'agit pas de pressions de vapeur à proprement parler mais des températures et pressions utilisées pour la distillation ou la sublimation du produit.

Formule semi-développée **Nom complet**	Forme physique (T_{fusion})	Volatilité		$T_{décomposition}$ (°C)	Ref.
		P (Torr)	T (°C)		
Halogénures de molybdène					
Mo_2Cl_{10} **Pentachlorure de molybdène(V)**	Solide noir (194°C)	**2**	**55**	270	[126, 213]
MoF_6 **Hexafluorure de molybdène(VI)**	Liquide incolore	**420**	**20**	1300	[126, 214]
Composés du molybdène(0)					
$Mo(CO)_6$ **Hexacarbonylmolybdène(0)**	Solide incolore (150°C)	**0,1**	**20**	150	[149, 151]
$Mo(CO)_5(C_5H_{11}N{\equiv}C)$ **1-méthylbutylisonitrilepentacarbonylmolybdène(0)**	Liquide jaune	**0,01**	**65** (dist.)	> 65	[215]
$Mo(CO)_4(\eta^4\text{-}C_7H_8)$ **Tétracarbonyl(norbornadiène)molybdène(0)**	Solide jaune (77°C)	**10^{-3}**	**80** (subl.)	85	[216]
$Mo(CO)_3(\eta^4\text{-}C_7H_8)$ **Tricarbonyl(cycloheptatriène)molybdène(0)**	Solide rouge (100°C)	**10^{-3}**	**85** (subl.)	100	[217]
$Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$ **Bis(toluène)molybdène(0)**	Solide vert (100°C)	**10^{-3}**	**115** (subl.)	> 115	[218]
$Mo(\eta^4\text{-}C_4H_6)_3$ **Tris(butadiène)molybdène(0)**	Solide jaune	**10^{-3}**	**50** (subl.)	130	[219]

Précurseurs de type alkylmolybdène					
$MoH(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ **Hydrure de cyclopentadiényltricarbonylmolybdène(II)**	Solide jaune (50°C)	**10^{-4}**	**45** (subl.)	50	[220-221]
$MoH_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ **Dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV)**	Solide jaune (185°C)	**10^{-3}**	**50** (subl.)	> 185	[222]
$Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$ **Tétraallylmolybdène(IV)**	Solide jaune	**0,01**	**80** (subl.)	60	[223]
$Me_3CC{\equiv}Mo(-CH_2CMe_3)_3$ **Tris(néopentyl)néopentylidynemolybdène(VI)**	Liquide jaune	**10^{-4}**	**60** (dist.)	> 60	[224]
β-dicétonates de molybdène					
$Mo(acac)_3$ **Acétylacétonate de molybdène(III)**	Solide rouge (225°C)	**0,1**	**180** (subl.)	225	[225]
Alcoolates homoleptique de molybdène					
$Mo_2(OiPr)_6$ **Hexakis(isopropoxy)dimolybdène(III)**	Solide jaune	**10^{-3}**	**90** (subl.)	> 90	[226]
$Mo(Ot\text{-}Bu)_4$ **Tétrakis(tert-butoxy)molybdène(IV)**	Solide vert	**10^{-3}**	**70** (subl.)	70	[227]
Thiolates homoleptiques de molybdène					
$Mo(St\text{-}Bu)_4$ **Tétrakis(tert-butylthiolato)molybdène(IV)**	Solide rouge (108°C)	**10^{-3}**	**70** (subl.)	110	[137, 228]
Amidures homoleptiques de molybdène					
$Mo_2(NMe_2)_6$ **Hexakis(diméthylamino)dimolybdène(III)**	Solide jaune	**10^{-3}**	**120** (subl.)	> 120	[229]
$Mo(NMe_2)_4$ **Tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)**	Solide violet (50°C)	**0,1**	**40** (subl.)	> 70	[230-231]
$Mo(NEt_2)_4$ **Tétrakis(diéthylamino)molybdène(IV)**	Liquide violet	**10^{-3}**	**65** (dist.)	> 90	[232]
Précurseurs de type iminomolybdène					
$Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ **Bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI)**	Liquide orange	**0,13**	**50**	190	[210-211]
$Mo(=Nt\text{-}Bu)_2[(N\text{-}iPr)_2CMe]_2$ **Bis(tert-butylimino)bis(N,N'-diisopropylacétimidamido)molybdène(VI)**	Solide orange	**10^{-3}**	**130** (subl.)	250	[233]

Nous allons donc étudier la réactivité d'une partie de ces précurseurs afin de choisir le candidat qui réponde le mieux à notre objectif de dépôt à basse température.

II. 1. a. Halogénures de molybdène

Les halogénures $MoCl_5$ et MoF_6 sont les précurseurs du molybdène les plus utilisés pour le dépôt en phase vapeur,[234] sans doute en raison de leur faible coût, de leur volatilité[235] et de leur excellente stabilité thermique.[126] $MoCl_5$ a notamment été utilisé pour le dépôt par ALD de molybdène métallique par réaction avec de la vapeur de zinc entre 400°C et 500°C.[236] Son utilisation a également permis le dépôt par ALD des nitrures MoN et Mo_2N (réaction avec l'ammoniac à 500°C[237] ou avec la 1,1-dimethylhydrazine à 400°C)[238] ou encore du disulfure de molybdène (réaction avec H_2S à 300°C).[128] MoF_6 a quant à lui été utilisé comme précurseur d'ALD pour le dépôt de molybdène métallique par réaction avec le disilane à 120°C.[239]

Un des principaux inconvénients à utiliser des précurseurs halogénés en ALD est la formation de sous-produits corrosifs au cours du dépôt (HF dans le cas de MoF_6 et HCl dans le cas de $MoCl_5$) pouvant nuire à la conformité des couches déposées en provoquant des réactions secondaires avec le substrat.[240] En effet, malgré la robustesse de la liaison Si–O dans la silice (810 KJ/mol à 25°C), elle est plus vulnérable en surface (484 KJ/mol à 25°C pour

une liaison Si–OH)[241] et peut être aisément rompue par l'acide fluorhydrique, comme le confirme le calcul de l'enthalpie libre de réaction entre HF et SiO_2 à différentes températures (cf. Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Calcul (à l'aide du logiciel FactSage) des enthalpies libres ΔrG°(T) et constantes d'équilibre (K) à 100°C, 200°C et 500°C pour les réactions attendues de HF et HCl avec la silice.

Réactif	***Réaction attendue avec SiO_2***	***$\Delta_r G°(T)$ (KJ/mol)***			***K***		
		100°C	**200°C**	**500°C**	**100°C**	**200°C**	**500°C**
HF	$SiO_2 + 4\ HF(g) \rightarrow SiF_4(g) + 2\ H_2O(g)$	-67	-59	-32	2.10^{+9}	3.10^{+6}	140
HCl	$SiO_2 + 4\ HCl(g) \rightarrow SiCl_4(g) + 2\ H_2O(g)$	164	172	197	10^{-23}	10^{-19}	5.10^{-14}

Le lien entre la corrosion de la silice par HF et la présence des groupements silanols a été mis en évidence expérimentalement. En effet, l'attaque d'une silice déshydroxylée par de l'hydrogène fluoré sec est extrêmement lente au début, puis devient beaucoup plus rapide lorsque l'eau formée par la réaction commence à réhydroxyler la surface.[242]

Si le chlorure d'hydrogène ne présente quant à lui aucune réactivité vis-à-vis de la silice (cf. Tableau 3.2), l'utilisation de $MoCl_5$ pour le dépôt de MoS_2 à basse température n'en est pas moins problématique. L'étude du dépôt de MoS_2 par CVD à partir du pentachlorure de molybdène et de l'hydrogène sulfuré a en effet pu mettre en évidence une contamination au chlore de l'ordre de 15-20% atomique dans la couche obtenue à 300°C.[139] Cette contamination serait liée d'après les auteurs à la présence des phases $MoCl_3$ et MoS_2Cl_2, et il est nécessaire de travailler à plus de 600°C pour substituer tous les atomes de chlore et atteindre des niveaux inférieurs à 1% atomique.

Malgré tout, le dépôt de MoS_2 par ALD à 300°C à partir de $MoCl_5$ et H_2S a été publié en 2014[128] et a permis l'obtention de monocouches orientées parallèlement au substrat. Plusieurs éléments sont cependant à prendre en considération :

- Le dépôt a été réalisé sur saphir orienté (001) afin de bénéficier d'un effet d'épitaxie (accord de maille avec les plans (002) du MoS_2)[113] et ainsi favoriser la cristallisation et l'orientation des feuillets dans le plan du substrat.
- Un recuit à 800°C en présence de vapeurs de soufre élémentaire a été nécessaire à l'obtention de monocouches cristallines. Aucune donnée n'est indiquée quant à la contamination au chlore, mais en supposant que la réactivité de $MoCl_5$ et H_2S soit similaire en ALD et en CVD,[139] il semble raisonnable de penser que la présence de soufre lors du recuit était nécessaire à l'élimination du chlore non substitué à 300°C et à la correction des lacunes en soufre.

L'utilisation de $MoCl_5$, bien qu'elle apporte une solution peu dispendieuse pour le dépôt de MoS_2, ne convient donc pas à un procédé à basse température. De plus, la présence de chlore, même à l'état de traces, pourrait altérer les propriétés électroniques du MoS_2.[243]

II. 1. b. Hexacarbonylmolybdène

L'hexacarbonylmolybdène $Mo(CO)_6$, bien qu'étant plutôt un précurseur de CVD en raison de la nécessité de le chauffer à la limite de sa décomposition pour le rendre suffisamment réactif (cf. chapitre 2, partie I. 4 page 33), a été utilisé pour le dépôt par ALD de MoO_3 (réaction avec l'ozone à 163°C)[207-208] et de MoN (réaction avec l'ammoniac à 170°C).[209] L'analyse des vitesses de croissance obtenues à différentes températures met évidence un palier entre 155°C et 170°C, indiquant que le précurseur réagit à la surface du substrat de manière à peu près contrôlée dans cet intervalle restreint de température.

Récemment, des couches minces de MoS_2 ont été déposées par ALD sur silice en faisant séquentiellement réagir l'hexacarbonylmolybdène et le disulfure de diméthyle à 100°C, puis en effectuant un recuit à 900°C sous argon afin de cristalliser le dépôt.[129] Cependant les auteurs ne sont pas parvenus à obtenir une monocouche, le dépôt le plus fin mesurant 5 nm d'épaisseur (environ 8 monocouches).

L'hexacarbonylmolybdène ne semble donc pas être un précurseur idéal pour le dépôt de monocouches de MoS_2 par ALD, de même que les autres composés du molybdène(0) qui en plus d'être hydrophobes et hydrolytiquement stables, sont sensibles à l'oxygène et se décomposent à des températures encore plus basses.[216-219]

II. 1. c. Bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI)

Le complexe $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$, dont l'utilisation a été décrite pour la première fois en 2007 pour le dépôt de nitrures par ALD[210] est probablement le précurseur présentant le meilleur compromis entre volatilité (0,13 Torr à 50°C)[211] et stabilité thermique (décomposition à partir de 190°C). Le problème de ce composé pour son utilisation en ALD réside toutefois dans la trop grande robustesse chimique des groupements tert-butylimino, capables de résister à l'hydrolyse jusqu'à 300°C.[211] Pour cette raison, son utilisation en ALD est restreinte au dépôt de nitrures, ou nécessite une chimie radicalaire (substitution possible du groupement tert-butylimino en présence d'ozone ou d'un plasma d'oxygène).[211-212]

II. 1. d. Sélection d'un complexe volatil du molybdène(IV)

Les précurseurs volatils du molybdène commercialisés chez les principaux fournisseurs se limitent à MoF_6, $MoCl_5$, $Mo(CO)_6$, $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ (seulement depuis 2015) et quelques autres composés du molybdène(0). Comme expliqué précédemment, ces précurseurs ne répondent pas aux objectifs que nous nous sommes fixés de réaliser un dépôt amorphe à basse température en vue d'obtenir une monocouche uniforme de MoS_2 après recuit.

Parmi tous les autres précurseurs présentés dans le Tableau 3.1 page 81 et détaillés en Annexe III page 165, trois d'entre eux semblent particulièrement intéressants en raison de leur excellente volatilité, mais surtout parce qu'ils sont déjà au degré d'oxydation 4 et pourraient potentiellement conduire à la formation de MoS_2 par un simple échange de ligand avec l'hydrogène sulfuré (cf. Figure 3.10 page 87). Il s'agit du dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV) ($MoCp_2H_2$), du tétraallylmolybdène(IV) ($Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$) et du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) ($Mo(NMe_2)_4$).

Le dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV) n'a à notre connaissance jamais été utilisé en tant que précurseur de molybdène pour le dépôt en phase vapeur, mais est isomorphe au composé WCp_2H_2 qui a servi de précurseur ALD pour le dépôt de tungstène métallique.[244] Il est le moins volatil des trois composés précédemment cités et également le moins réactif. En effet, il se solubilise dans l'eau en milieu acide sans se décomposer pour former le trihydrure cationique $[MoCp_2H_3]^+$.[222] On peut donc s'attendre à ce que sa réactivité vis-à-vis des silanols soit assez lente voire inexistante à basse température. De plus, $MoCp_2H_2$ est décrit comme étant un composé hautement photosensible[245] qui libère de l'hydrogène lorsqu'il est exposé à la lumière pour former du molybdènocène (un dimère très peu volatil).[246] Cette photosensibilité semble d'ailleurs commune à la plupart des hydrures de molybdène.[220-221]

De manière générale, les cyclopentadiénures de métaux de transition sont difficilement hydrolysables et leur utilisation en ALD pour le dépôt d'oxyde nécessite souvent des hautes températures et l'utilisation d'oxydants puissants (ozone ou plasma d'oxygène).[247]

Le tétraallylmolybdène(IV) est quant à lui extrêmement réactif et possède une bonne volatilité, mais il se décompose violemment à 60°C pour former majoritairement du molybdène, du carbure de molybdène et du propène,[223] ce qui rend son confinement très dangereux, et ne laisse pas beaucoup de marge quant à la température de dépôt.

Le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) a été décrit pour la première fois par D. C. Bradley et M. H. Chisholm en 1971 qui ont pu l'obtenir en faisant réagir du pentachlorure de molybdène avec du diméthylamidure de lithium dans un mélange THF/éther de pétrole.[232] À l'état pur, $Mo(NMe_2)_4$ est un solide violet très volatil (pression de vapeur 0,01 Torr à température ambiante et 0,1 Torr à 50°C)[231] qui fond vers 50°C et possède une structure tétraédrique légèrement déformée par l'interaction des doublets non liants des atomes d'azote avec le centre métallique (cf. structure en Figure 3.7).[230] Son analyse par spectrométrie de masse indique que c'est un monomère à l'état gazeux.[232]

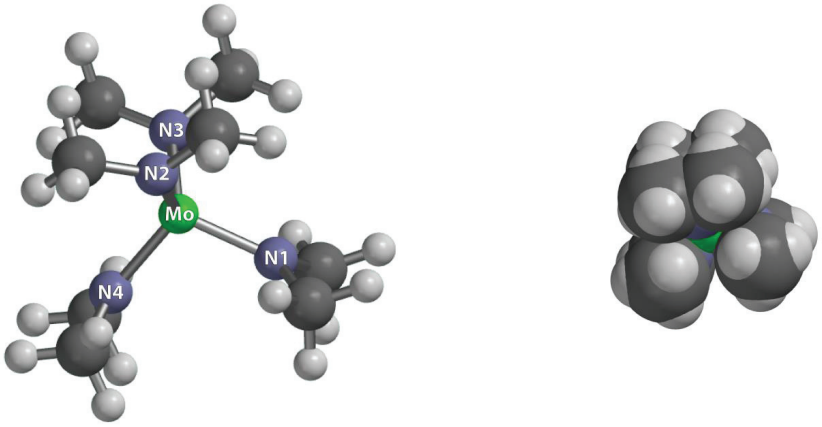


Figure 3.7 : Structure du complexe $Mo(NMe_2)_4$. Les liaisons N3-Mo-N4 et N1-Mo-N2 forment des angles respectifs d'environ 111° et 112,5° contre 108° et 109° pour les liaisons N1-Mo-N4 et N2-Mo-N3.[230]

$Mo(NMe_2)_4$ est un composé extrêmement réactif vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Son hydrolyse en milieu oxydant génère une énergie thermique de 755 KJ/mol.[248] Il réagit à température ambiante avec des alcools[227] ou des thiols[228] pour former les alcoolates ou thiolates correspondants, ainsi qu'avec le disulfure de carbone (CS_2) qui s'insère dans la liaison Mo–N pour former le diméthyldithiocarbamate de molybdène(IV) avec un rendement quantitatif (cf. schémas réactionnels en Figure 3.8 page 86).[232]

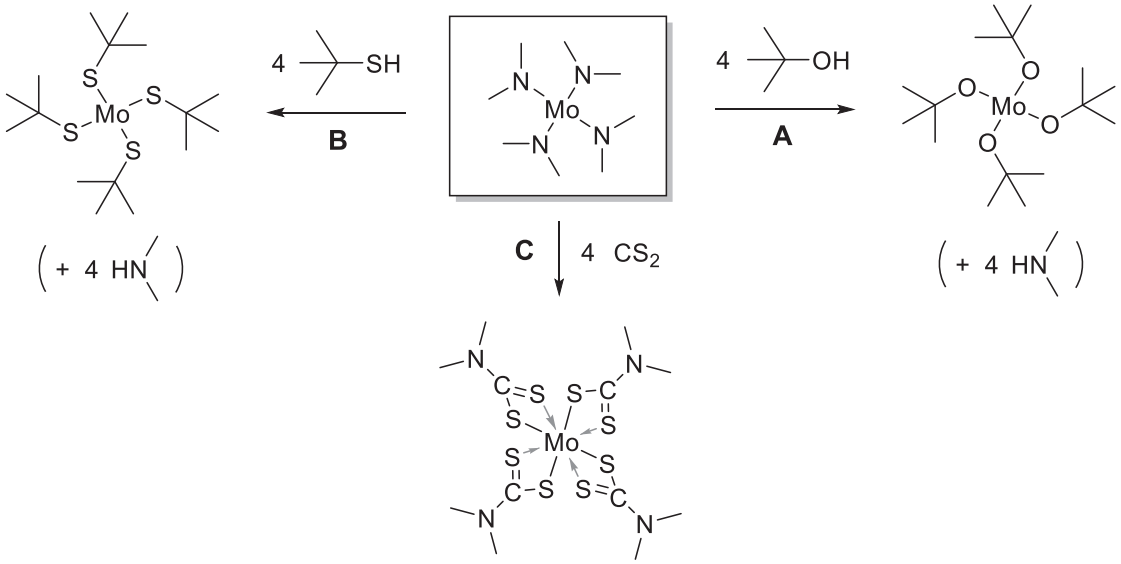


*Figure 3.8 : Réactions du complexe $Mo(NMe_2)_4$ à température ambiante avec : **A** : le tert-butanol[227] ; **B** : le tert-butylthiol[228] et **C** : le disulfure de carbone.[232]*

Compte tenu de sa grande volatilité, de sa réactivité à basse température vis-à-vis des liaisons O–H et S–H, de son faible rayon moléculaire, ainsi que du degré d'oxydation +4 de son centre métallique, nous avons donc choisi $Mo(NMe_2)_4$ pour le dépôt de MoS_2 par ALD à basse température.

L'utilisation de ce composé en ALD n'a à notre connaissance jamais été publiée bien que son homologue $Mo(NEtMe)_4$ (liquide à température ambiante) figure dans les revendications d'un brevet pour le dépôt de MoO_2 par ALD.[249] Sa réactivité avec des silanols n'a pas non plus été décrite mais devrait être similaire à celle des composés $Zr(NMe_2)_4$ et $Hf(NMe_2)_4$, largement utilisés pour le dépôt de ZrO_2 et HfO_2 dans l'industrie électronique, et qui réagissent très rapidement à 50°C avec une surface de silice hydroxylée (cf. Figure 3.9).[250]

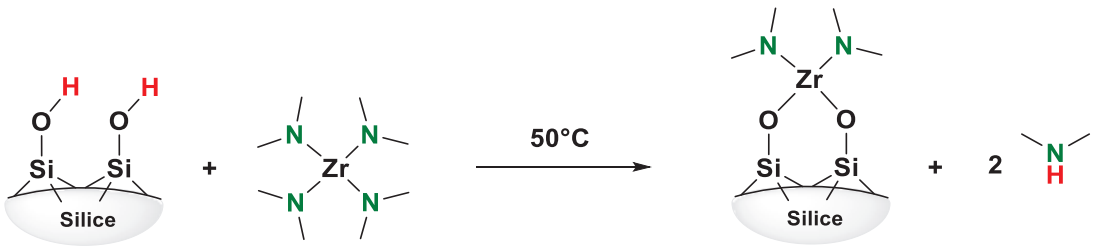


Figure 3.9 : Réaction du précurseur $Zr(NMe_2)_4$ sur une surface de silice hydroxylée.[250]

II. 2. Précurseur du soufre

Afin de pouvoir utiliser $Mo(NMe_2)_4$ pour le dépôt de sulfure de molybdène par ALD, il est nécessaire de choisir une molécule volatile qui puisse substituer séquentiellement les ligands dimethylamino pour former des liaisons Mo–S.

Sauf exceptions, l'hydrogène sulfuré (H_2S) est systématiquement utilisé comme précurseur du soufre pour le dépôt par ALD de sulfure de métaux. Il a notamment prouvé sa capacité à réagir séquentiellement avec des précurseurs métalliques de type chlorures,[251] fluorures,[252] alkyles,[253] alcoolates,[254] β-dicétonates,[255] amidures[256] ou amidinates.[257] Dans tous les cas, les ligands du métal sont substitués pour former des liaisons M–SH de surface qui peuvent à leur tour réagir avec le précurseur métallique lors du pulse suivant (cf. Figure 3.10).

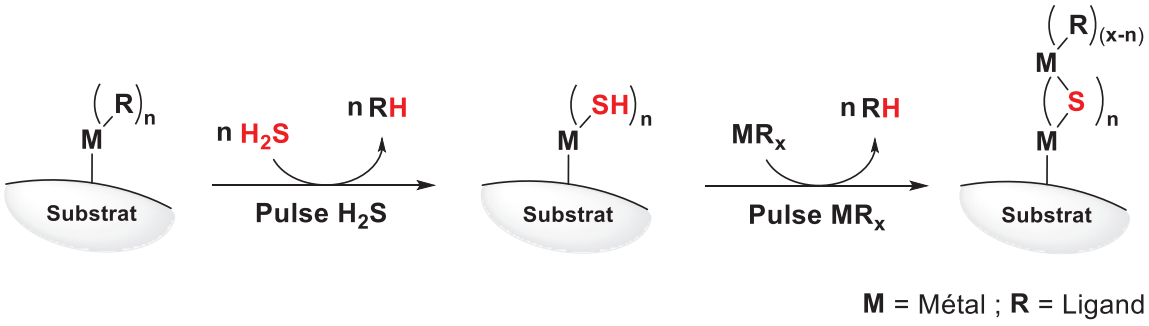
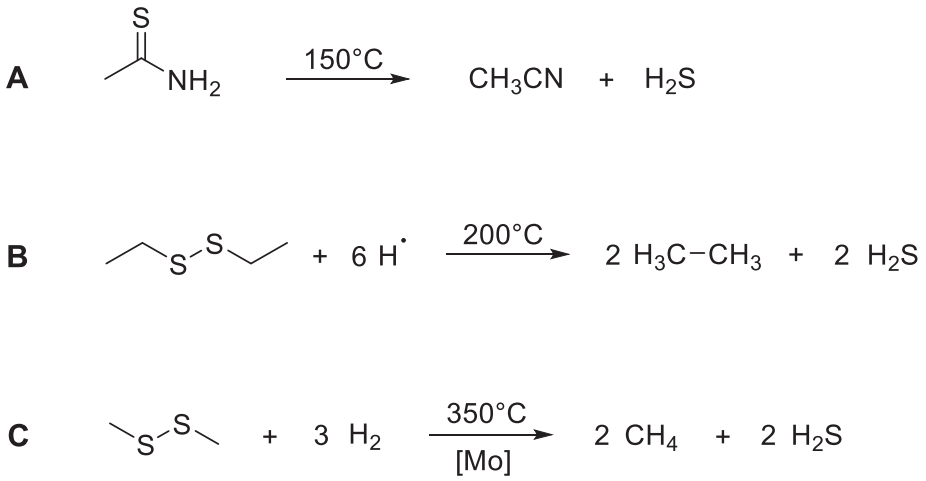


Figure 3.10 : Mécanisme général proposé pour le dépôt de sulfures par ALD en utilisant H_2S comme précurseur du soufre.[252-253, 256]

Le précurseur de molybdène que nous avons choisi étant déjà au degré d'oxydation +4, la substitution de ses ligands par H_2S paraît être la solution la plus simple puisqu'elle devrait conduire directement à la formation de MoS_2 par création de ponts μ^2-S entre les atomes de molybdène (cf. Figure 3.10). Il serait cependant intéressant de trouver une alternative à l'hydrogène sulfuré qui, comme expliqué dans la partie I. 3 du chapitre 2 (page 33), est une substance extrêmement dangereuse.

Une méthode communément utilisée pour éviter le stockage massif de H_2S consiste à en générer tout juste la quantité dont on a besoin via une réaction chimique. Le dépôt par ALD de ZnS a par exemple été effectué en générant de l'hydrogène sulfuré par décomposition du thioacétamide à 150°C[258] (Équation 3.1-**A** page 88) ou encore par réaction du disulfure de diéthyle (DEDS) avec un plasma d'hydrogène à 200°C (Équation 3.1-**B** page 88).[259] En dehors de l'ALD, cette approche est également utilisée pour la préparation des catalyseurs de désulfuration dans l'industrie pétrolière où l'anhydride molybdique MoO_3 est converti en MoS_2 par un mélange de disulfure de diméthyle (DMDS) et d'hydrogène à 350°C (Équation 3.1-**C** page 88).[260]



*Équation 3.1 : Exemples de réactions utilisées pour générer de l'hydrogène sulfuré afin d'éviter son stockage ; **A** : Décomposition thermique du thioacétamide[258] ; **B** : Hydrogénation radicalaire du disulfure de diéthyle[259] ; **C** : Hydrogénation catalytique du disulfure de diméthyle.[260]*

Ces méthodes de production *in situ* d'hydrogène sulfuré s'accompagnent toutefois de produits secondaires de réaction qui peuvent réagir avec le précurseur métallique ou se décomposer à la surface de l'échantillon, générant des impuretés.

Encouragés par les résultats obtenus en CVD avec le 1,2-éthanedithiol et compte tenu de sa faible dangerosité (en comparaison à H_2S),[261] nous avons choisi d'évaluer son potentiel en tant que précurseur ALD pour le dépôt de MoS_2. En effet, cette molécule possède deux fonctionnalités thiol réactives vis-à-vis des ligands diméthylamino (cf. Figure 3.8 page 86) , et probablement capables de les substituer séquentiellement pour permettre l'assemblage d'un thiolate polymérique à la surface du substrat. Comme démontré dans le chapitre 2, ce thiolate pourra ensuite être décomposé à plus haute température pour former du MoS_2 cristallin.

Résultats et discussion

III. Conditions expérimentales

III. 1. Synthèse et stabilité thermique du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)

Le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) n'étant pas commercialisé, il a été nécessaire de le synthétiser. La méthode décrite par D. C. Bradley et M. H. Chisholm à partir de $MoCl_5$ et $LiNMe_2$ dans le THF donne de faibles rendements (22%),[232] ce qui peut s'expliquer par la nécessité de réduire $MoCl_5$ (molybdène V) avant de former $Mo(NMe_2)_4$ (molybdène IV). Pourtant aucun réducteur n'a été utilisé. D'après une étude récente sur la réactivité de $MoCl_5$ avec le THF, il semblerait que ce dernier soit capable d'induire la réduction de $MoCl_5$ en $MoCl_4$ et de le stabiliser en formant le complexe $MoCl_4(THF)_2$, mais également de réagir pour former des oxychlorures (cf. Figure 3.11).[262] De plus, la formation de l'amidure dinucléaire de molybdène(III) $Mo_2(NMe_2)_6$ a également été mise en évidence lors de la réaction de $MoCl_5$ avec $LiNMe_2$,[229] ce qui signifie que le milieu réactionnel contient au moins 3 degrés d'oxydation différents pour le molybdène ainsi que des liaisons Mo=O qui sont particulièrement stables (464 KJ/mol), ce qui peut expliquer pourquoi le rendement est aussi faible.[263]

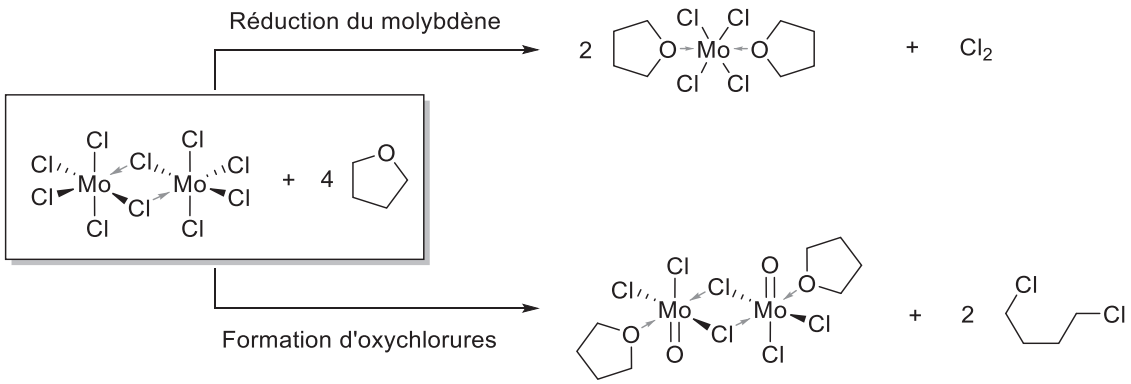


Figure 3.11 : Réactivité du pentachlorure de molybdène avec le THF.[262]

Dans le but d'améliorer le rendement de la synthèse de $Mo(NMe_2)_4$, il nous a donc semblé opportun de remplacer le THF par l'éther diéthylique (moins réactif) et d'utiliser le complexe de molybdène(IV) $MoCl_4(Et_2O)_2$ à la place de $MoCl_5$. Plusieurs méthodes ont été décrites pour la synthèse de ce complexe, telles que la réduction de $MoCl_5$ par l'étain[264] ou par le norbornène[265] dans l'éther diéthylique. Il faut toutefois considérer la tendance du complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$ à perdre jusqu'à un équivalent d'éther lorsqu'on essaye de l'isoler pur.[264] Nous avons donc choisi de le synthétiser en utilisant le cyclopentène[266] comme réducteur afin que tous les produits présents dans le milieu réactionnel à l'exception du complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$ puissent être facilement retirés sous vide (cf. Figure 3.12). Le complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$ peut ainsi être isolé avec un rendement quantitatif sans devoir passer par une étape de filtration sous atmosphère inerte qui occasionnerait des pertes et obligerait l'utilisateur à devoir estimer la quantité d'un produit dont la masse moléculaire est variable ($MoCl_4(Et_2O)_{2-x}$ avec $0 < x < 1$).

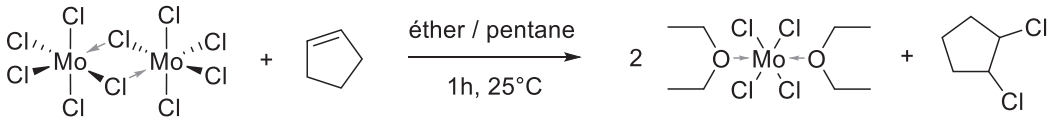


Figure 3.12 : Réaction bilan de la synthèse du complexe $MoCl_4(THF)_2$ par réduction du pentachlorure de molybdène dans l'éther en présence de cyclopentène.[266]

Le composé $Mo(NMe_2)_4$ a ensuite pu être synthétisé par réaction du complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$ avec le diméthylamidure de lithium selon l'équation indiquée en Figure 3.13, et directement isolé par sublimation depuis le résidu solide obtenu après avoir éliminé le solvant du milieu réactionnel (cf. procédure en partie I. 2. a du chapitre 4, page 131).

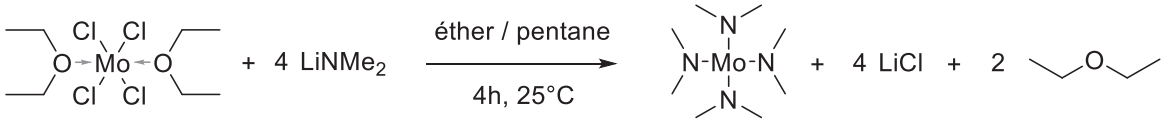


Figure 3.13 : Réaction bilan de la synthèse du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) par réaction entre le complexe $MoCl_4(THF)_2$ et le diméthylamidure de lithium.

Malgré l'utilisation du complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$, le rendement reste médiocre (8% isolé) et l'optimisation de la synthèse mériterait davantage de temps et de réflexion.

Avant de pouvoir utiliser $Mo(NMe_2)_4$ en ALD, il est nécessaire de connaître sa stabilité thermique afin de savoir quelle sera la température maximale de dépôt. Cette donnée n'étant pas disponible dans la littérature, nous l'avons estimée nous-mêmes. Ne disposant pas d'un calorimètre différentiel installé en boite à gants, ce qui est indispensable pour évaluer la stabilité thermique de produits aussi sensibles à l'air, nous avons introduit quelques milligrammes de $Mo(NMe_2)_4$ dans un tube qui a été scellé sous vide et chauffé

progressivement dans une étuve par paliers de 10°C (30 min par palier). La décomposition sous vide de notre précurseur conduisant entre autres à la formation de carbure de molybdène (solide gris),[267] elle peut être visualisée par la formation d'un dépôt sur les parois du tube (cf. Figure 3.14). Cette expérience rudimentaire nous a permis de déterminer que le diméthylamidure de molybdène(IV) fondait vers 60°C, qu'il générait une tension de vapeur conséquente à 70°C, et qu'il se décomposait sous vide à partir de 110-120°C.

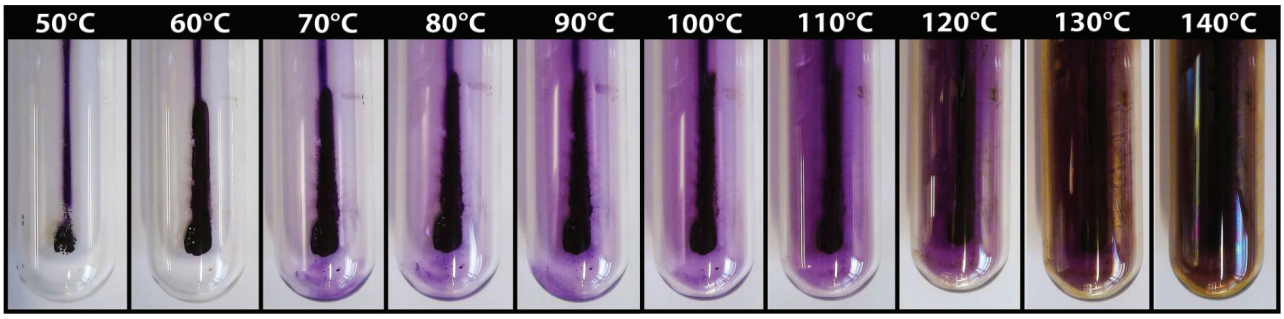


Figure 3.14 : Photographies d'un échantillon de $Mo(NMe_2)_4$ scellé sous vide dans un tube en verre et chauffé dans une étuve de 50 à 140°C par paliers de 10°C (30 min par palier).

III. 2. Température de dépôt

Dans la majorité des procédés de dépôt par ALD, la température utilisée est très proche du seuil de décomposition du précurseur, ce qui permet d'avoir une cinétique de réaction la plus élevée possible tout en conservant un régime autolimitant. Ce choix est également motivé par le fait que lors du dépôt, les sous-produits de réaction vont s'adsorber sur la surface, bloquant temporairement l'accès à une partie des fonctionnalités réactives. Une température de travail élevée va favoriser leur désorption, ce qui contribue à atteindre plus rapidement le régime de saturation de la surface par les précurseurs. Une température trop élevée risque en revanche d'induire une cristallisation du dépôt conduisant à une non-uniformité des vitesses de croissance et à l'obtention d'un dépôt rugueux. Le choix de la température est donc un juste équilibre à trouver entre d'une part la réactivité et la stabilité thermique des précurseurs, et d'autre part les objectifs d'épaisseur et de conformité visés (cf. Figure 3.15 page 92).

À la différence de procédés usuels où le but est d'obtenir le plus rapidement possible des dépôts d'une centaine de nanomètres, notre objectif est d'obtenir un dépôt de MoS_2 le plus fin et le plus uniforme possible. Nous avons donc effectué la démarche inverse et choisi la température la plus basse possible garantissant la réactivité de nos précurseurs en un temps raisonnable. Compte tenu de tenu du fait que $Zr(NMe_2)_4$ réagit en quelques secondes avec des silanols à 50°C[250] et que $Mo(NMe_2)_4$ réagit avec les thiols à température ambiante,[228] les dépôts ont donc été réalisés à 50°C. Cette température permet également d'atteindre une tension de vapeur convenable pour le précurseur de molybdène (0,1 Torr)[231] tout en évitant sa décomposition thermique (110-120°C).

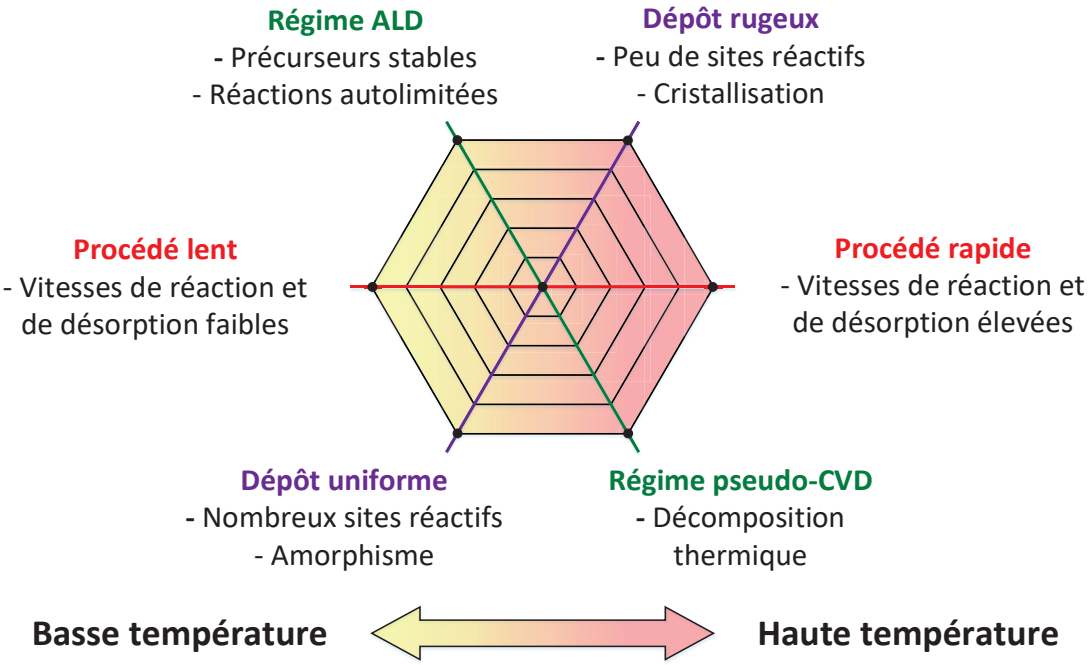


Figure 3.15 : Influence générale de la température de dépôt sur les performances globales d'un procédé ALD et sur la qualité du film obtenu.

III. 3. Conditions de recuit

Ayant choisi de déposer un matériau amorphe, l'étape de recuit est essentielle pour induire la cristallisation du dépôt et former le disulfure de molybdène hexagonal. Les résultats obtenus en CVD (chapitre 2) ont démontré que des dépôts de sulfure de molybdène recuits à 500°C sous vide ou sous hydrogène possédaient un faible degré de cristallinité. Dans le cas d'un échantillon de sulfure de molybdène en poudre, il est en effet nécessaire de chauffer à plus de 1000°C pour achever la dernière étape de cristallisation qui consiste à aligner tous les plans (001) du MoS_2 dans la géométrie 2H de la molybdénite (cf. partie I. 1. a du chapitre 1, page 5).[26] Toutefois cette étape n'est plus nécessaire si on considère un seul feuillet de MoS_2 et il a été démontré qu'il était possible d'obtenir une monocouche bien cristallisée à des températures moins élevées (550°).[124]

Nous avons donc utilisé deux modes de recuit différents :

- Un recuit à haute température (800°C sous flux d'argon) permettant d'assurer la cristallisation systématique du dépôt.
- Un recuit à température plus modérée (450°C sous flux d'hydrogène) permettant de mieux éliminer les résidus carbonés et d'évaluer la possibilité d'obtenir un dépôt cristallin à plus basse température.

Les procédures de recuit sont détaillées dans la partie II. 4 du chapitre 4, page 146.

IV. Étude des mécanismes de dépôt sur nanobilles de silice

Afin de valider le choix des conditions expérimentales et de comprendre les mécanismes intervenant à chaque étape du procédé de dépôt par ALD, nous avons d'abord étudié les mécanismes de dépôt sur nanobilles de silice. Cette étude est basée sur la détermination par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire des structures obtenues après chaque pulse ALD. Elle se limitera aux trois premiers pulses, qui correspondent respectivement : **1** - à l'étape de greffage du complexe $Mo(NMe_2)_4$ sur les silanols de surface, **2** - à la réaction du 1,2-éthanedithiol sur l'amidure de molybdène greffé lors du premier pulse, et **3** - à la réaction du complexe $Mo(NMe_2)_4$ sur le produit de greffage du 1,2-éthanedithiol obtenu lors du second pulse. Les pulses suivants n'étant qu'une répétition des étapes **2** et **3** qui constituent un cycle ALD (cf. généralités sur le dépôt par ALD en partie II. 2. b du chapitre 1, page 24), ils n'ont pas été étudiés en détails.

Dans un second temps, nous avons étudié l'étape de recuit, au cours de laquelle la couche de thiolate de molybdène déposée par 3 cycles ALD est convertie en MoS_2. Le processus de décomposition thermique a été a été suivi par spectroscopie infrarouge *in situ,* couplée à de la chromatographie en phase gazeuse pour l'identification des produits de décomposition gazeux. Cette étude a été réalisée sous argon et sous hydrogène afin de pouvoir étudier l'influence de ce dernier sur la composition finale du dépôt et ainsi consolider nos hypothèses de mécanismes.

IV. 1. Caractérisation des espèces de surface après chaque pulse

IV. 1. a. Méthode de dépôt

Le substrat choisi pour cette étude étant une poudre, l'utilisation d'un réacteur ALD ne semble pas raisonnable d'une part en raison du risque d'entrainer des particules solides dans le système de pompage, mais également à cause de la grande quantité de précurseur qu'il serait nécessaire de gaspiller en flux continu avant de saturer l'échantillon. Nous avons donc réalisé chaque pulse ALD dans un réacteur tubulaire de 500 ml qui a été chargé sous atmosphère inerte avec 500 mg de substrat et 100 mg du précurseur à déposer, puis placé sous vide statique et chauffé 1h à 50°C dans une étuve afin de laisser le temps aux précurseurs de diffuser entre les billes de silice et de réagir avec tous les silanols accessibles. L'excès de précurseur n'ayant pas réagi ainsi que les sous-produits volatils de la réaction de greffage ont ensuite été évacués sous vide à température ambiante (1h en isobare lorsque le vide atteint 5.10^{-5} Torr). La procédure de dépôt et le réacteur utilisé sont décrits en partie II. 3 du chapitre 4 (page 145).

IV. 1. b. Suivi du dépôt par spectroscopie infrarouge et analyses élémentaires

Les interprétations des spectres infrarouges et les attributions des bandes de vibrations ont été réalisées en se basant sur le recueil de données spectroscopiques infrarouge et Raman de G. Socrates.[268]

L'analyse par spectroscopie infrarouge de la silice AEROSIL® 200 prétraitée à 500°C sous vide (SiO_2^{500}) révèle un pic unique à 3750 cm^{-1} correspondant à la vibration d' étirement de la liaison Si–OH (cf. spectre **0** sur la Figure 3.16). La finesse et la position de ce pic sont caractéristiques des silanols isolés. En effet, la présence de silanols vicinaux ou d'eau adsorbée provoquerait un fort élargissement du signal ainsi qu'un décalage de 50 à 200 cm^{-1} vers les basses énergies (dispersion en énergie liée à la présence de liaisons hydrogène). Le pic à 1860 cm^{-1} résulte d'une combinaison vibrationnelle de liaisons Si–O dans la matrice silicique et a été utilisé pour la normalisation en intensité des spectres.[269] À plus basse énergie, les données infrarouge n'ont pas été exploitées car l'intensité des bandes de vibrations liées au substrat masque tout autre signal.

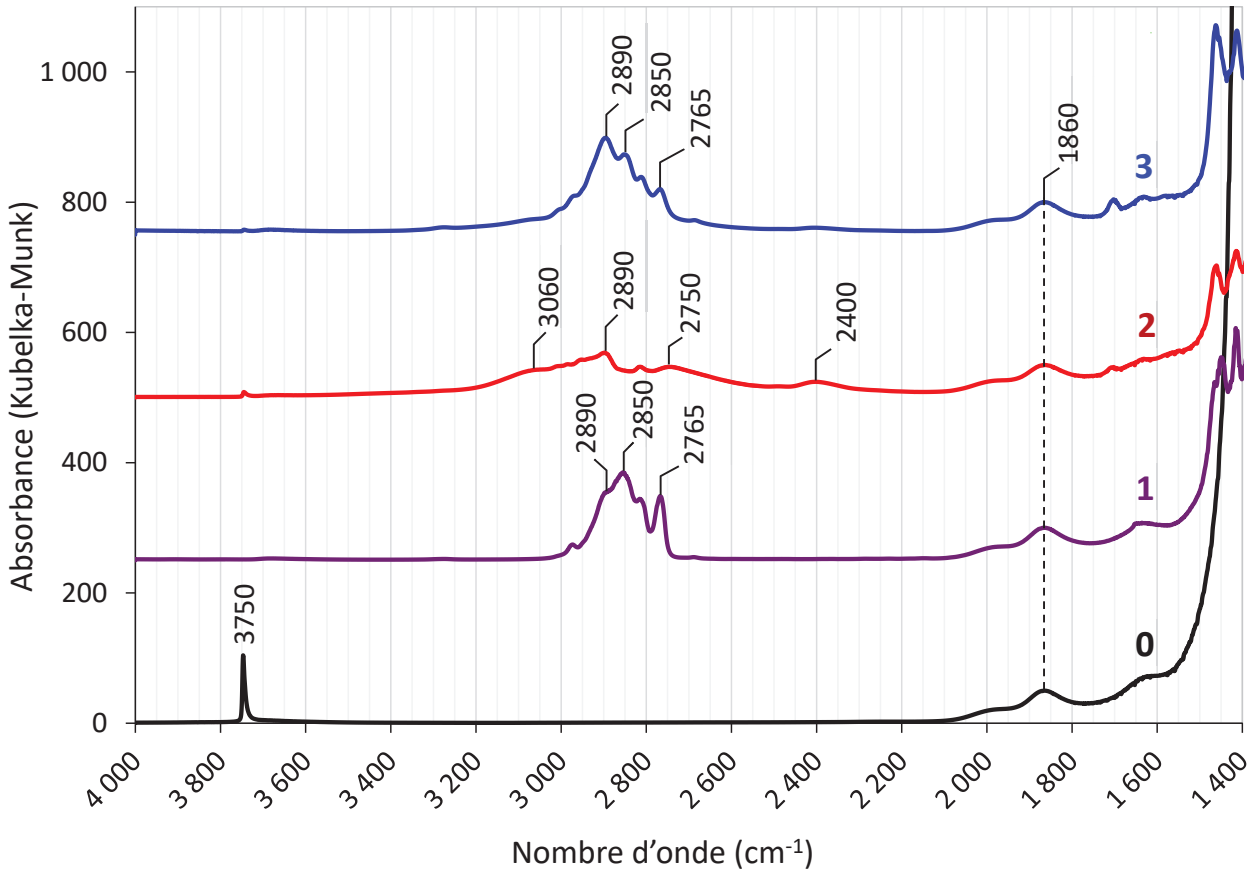


*Figure 3.16 : Spectres infrarouges entre 1400 et 4000 cm^{-1} de l'échantillon de SiO_2^{500} avant dépôt (spectre **0**), après le premier pulse du précurseur $Mo(NMe_2)_4$ (spectre **1**), après le premier pulse de 1,2-éthanedithiol (spectre **2**) et après le second pulse de $Mo(NMe_2)_4$ (spectre **3**).*

- ***1er pulse ALD***

Lorsque cette silice est exposée à une vapeur de $Mo(NMe_2)_4$, il en résulte une rapide coloration brune de l'échantillon. Après 1h à 50°C puis traitement sous haut vide, l'analyse infrarouge de l'échantillon révèle une disparition totale du pic à 3750 cm^{-1} correspondant aux silanols et l'apparition de nouvelles bandes de vibration entre 2750 et 2950 cm^{-1} (cf. spectre **1** sur la Figure 3.16 page 94). Ces bandes ont été attribuées aux vibrations d'étirement C–H des groupements diméthylamino (les autres vibrations attendues pour ce groupement étant hors de la fenêtre spectrale).

Le complexe $Mo(NMe_2)_4$ semble donc avoir réagi avec tous les silanols présents à la surface du substrat. L'analyse élémentaire du même échantillon nous indique un taux de molybdène de 5,11% massique, ce qui rapporté à la surface spécifique du substrat (200 m^2/g) correspond à 1,8 atome de molybdène par nanomètre carré (cf. Tableau 3.3).

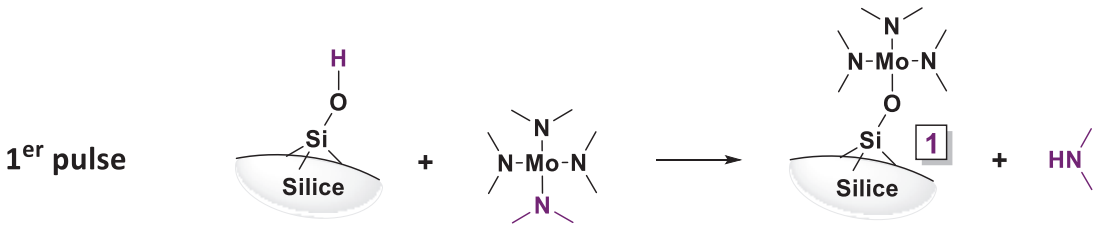
Tableau 3.3 : Compositions élémentaires (déterminées par ICP-AES pour le Mo et par combustion pour les éléments S, N et C) des échantillons obtenus après le 1er pulse ($Mo(NMe_2)_4$), après le 2nd pulse (1,2-éthanedithiol) et après le 3ème pulse ALD ($Mo(NMe_2)_4$).

	Analyse élémentaire (% massique)				*Densités surfaciques* (atomes/nm²)*				*Ratios atomiques (théoriques)†*		
	Mo	***S***	***N***	***C***	***Mo***	***S***	***N***	***C***	***S/Mo***	***N/Mo***	***C/Mo***
1er pulse	5,11 %	0 %	2,19 %	3,61 %	1,8	0	5,3	10,2	0 *(0)*[a]	2,94 *(3)*[a]	5,64 *(6)*[a]
2nd pulse	4,65 %	6,01 %	0,79 %	3,49 %	1,7	6,6	2,0	10,3	3,87 *(4)*[b]	1,16 *(1)*[b]	6,00 *(6)*[b]
3ème pulse	8,62 %	5,63 %	2,00 %	4,78 %	3,4	6,7	5,4	15,2	1,95 *(2)*[c]	1,59 *(1,5)*[c]	4,43 *(5)*[c]

**Les densités surfaciques sont calculées en considérant une surface spécifique de 200 m^2/g pour le substrat et une masse totale du dépôt égale à la somme des masses déterminées pour les atomes de Mo, S, N et C (la masse de l'hydrogène est négligée).*

*†Les ratios atomiques théoriques correspondent aux structures **1**[a], **2**[b] et **3**[c] proposées dans la Figure 3.22 (page 100).*

Cette valeur de 1,8 correspond précisément à la densité de silanols prédite par le modèle de Zhuravlev (cf. Figure 3.3 page 78),[198] ce qui signifie que chaque silanol a réagi avec un équivalent du complexe $Mo(NMe_2)_4$. Les ratios atomiques N/Mo et C/Mo déterminés par analyse élémentaire sont respectivement de 2,94 et 5,64, ce qui est cohérent avec l'obtention d'une espèce de surface de formule $\equiv Si–O–Mo(NMe_2)_3$ (ratios théoriques N/Mo = 3 et C/Mo = 6). Le mécanisme de greffage est donc bien similaire à ce qui a été décrit en littérature pour le complexe $Zr(NMe_2)_4$: une liaison Mo–O est formée par silanolyse du complexe $Mo(NMe_2)_4$, libérant de la diméthylamine (cf. Équation 3.2 page 96).[250]



Équation 3.2 : Équation bilan proposée pour la réaction de greffage du complexe $Mo(NMe_2)_4$ sur les silanols présents à la surface d'une silice prétraitée sous vide à 500°C, d'après les analyses élémentaires et l'interprétation des spectres infrarouges.

Cette réaction peut s'effectuer soit directement par métathèse de liaisons σ, soit en deux temps via une addition oxydante du silanol sur le molybdène, suivie d'une élimination réductrice libérant de la diméthylamine (cf. Figure 3.17).

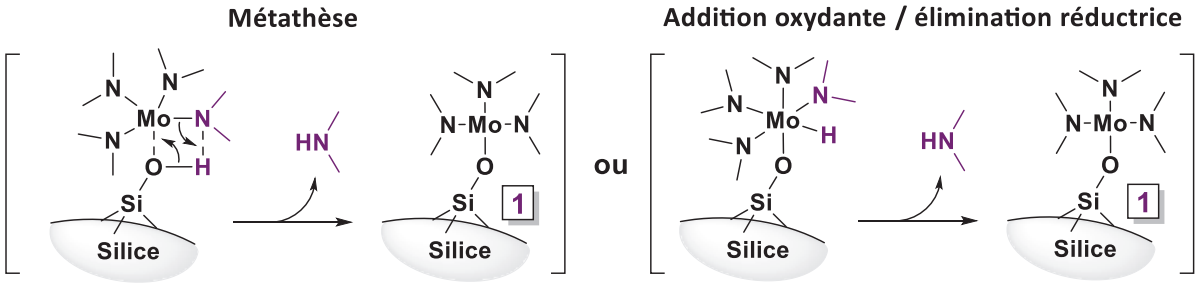


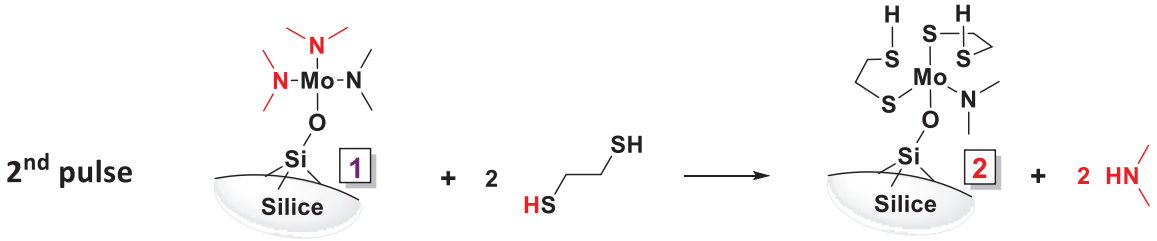
Figure 3.17 : Mécanismes proposés pour la silanolyse du composé $Mo(NMe_2)_4$ sur SiO_2^{500}.

- ***2nd pulse ALD***

Lorsque les espèces de surface ≡Si–O–$Mo(NMe_2)_3$ sont exposées à une vapeur de 1,2-éthanedithiol à 50°C, l'échantillon devient totalement noir. Après 1h de réaction puis traitement sous haut vide, les analyses élémentaires révèlent des ratios atomiques S/Mo, N/Mo et C/Mo de 3,87, 1,16 et 6,00 respectivement (cf. Tableau 3.3 page 95). Ces valeurs suggèrent la substitution de deux des trois ligands diméthylamino restants par deux molécules de 1,2-éthanedithiol (ratios attendus : S/Mo = 4, N/Mo = 1 et C/Mo = 6).

L'analyse de l'échantillon par spectroscopie infrarouge révèle un élargissement entre 2700 et 3000 cm^{-1} du signal attribué aux vibrations d'étirement des liaisons C–H, ainsi que l'apparition de deux larges bandes, respectivement vers 2400 cm^{-1} et 3060 cm^{-1} (cf. spectre **2** sur la Figure 3.16 page 94). Ces observations sont compatibles avec une substitution partielle des ligands diméthylamino par le 1,2-éthanedithiol (présence de groupements -CH_3 et -CH_2-). Le signal autour de 2400 cm^{-1} a été attribué à des fonctionnalités thiol, dont la vibration d'étirement de la liaison S–H se situe normalement vers 2550 cm^{-1}, mais peut être affaiblie par la proximité d'un métal. En effet, des ν(S–H) à 2400 cm^{-1} ont déjà été observés pour des liaisons S–H particulièrement faibles, comme par exemple celles présentes dans les acides phosphinodithioïques.[270]

Ces observations convergent vers la formation d'une espèce de surface ayant pour formule ≡Si–O–Mo(–NMe_2)(–SC_2H_4SH)$_2$ et dont les groupements thiol sont en interaction avec le centre métallique (cf. Équation 3.3).



*Équation 3.3 : Équation bilan proposée pour la réaction du 1,2-éthanedithiol sur l'espèce de surface **1**, d'après les analyses élémentaires et l'interprétation des spectres infrarouges.*

La faible intensité de la bande infrarouge à 2400 cm^{-1} correspondant aux thiols ainsi que la présence d'une large bande à 3060 cm^{-1} peuvent indiquer l'interaction d'un des deux thiols avec le groupement diméthylamino non substitué pour former un thiolate d'ammonium zwitterionique (cf. Figure 3.18).

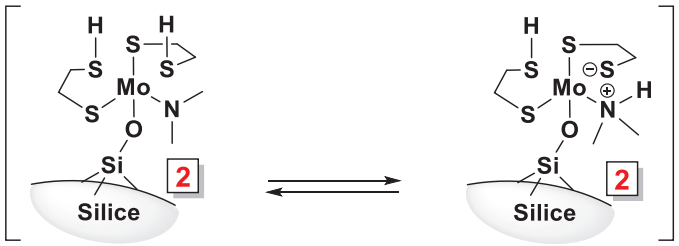


*Figure 3.18 : Équilibre thiol-amine / thiolate d'ammonium envisagé pour le composé **2**.*

- ***Hypothèses de mécanismes***

Comme précédemment, la réaction de substitution des ligands diméthylamino par le 1,2-éthanedithiol peut se faire soit directement par métathèse de liaisons σ, soit en deux temps via une addition oxydante du thiol sur le molybdène, suivie d'une élimination réductrice conduisant à la formation de diméthylamine (cf. Figure 3.19).

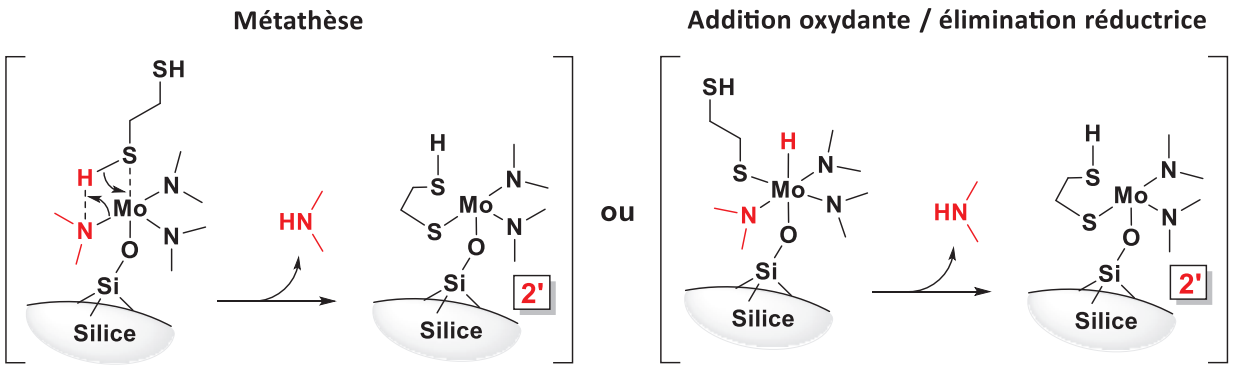


*Figure 3.19 : Mécanismes proposés pour la réaction d'un premier équivalent de 1,2-éthanedithiol sur le composé **2**.*

Dès lors qu'un premier équivalent de 1,2-éthanedithiol a été greffé, le thiol n'ayant pas réagi peut entrer en interaction avec le centre métallique, ce qui affaiblit la liaison S–H et la rend plus réactive en comparaison à celles d'une autre molécule de 1,2-éthanedithiol. La possibilité de former un 1,2-éthanedithiolate chélatant (Figure 3.20, réaction **A**) semble alors plus favorable que la réaction d'un nouvel équivalent de 1,2-éthanedithiol (Figure 3.20, réaction **B**).

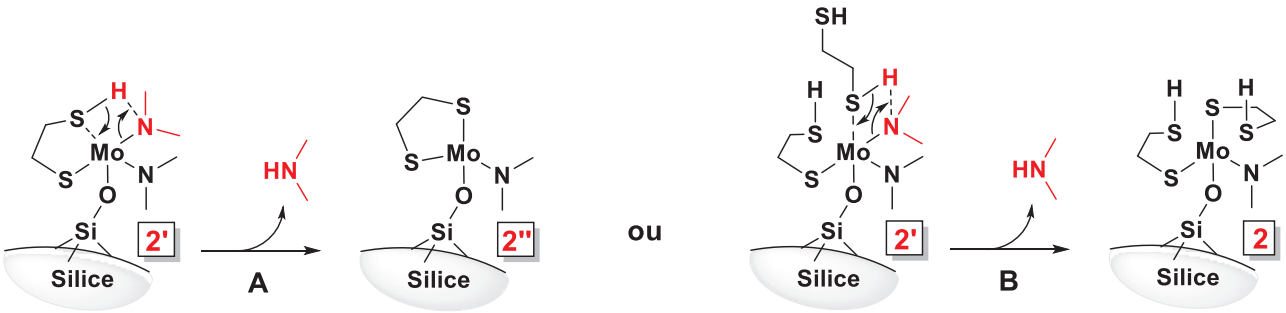


*Figure 3.20 : Réactions possibles du complexe **2'** en présence de 1,2-éthanedithiol : **A** : Formation d'un 1,2-éthanedithiolate chélatant par réarrangement intramoléculaire ou **B** : Réaction d'un second équivalent de 1,2-éthanedithiol.*

Toutefois, l'échantillon étant exposé à un large excès de 1,2-éthanedithiol lors du 2nd pulse, le chélate peut être rouvert par un second équivalent de 1,2-éthanedithiol, formant ainsi exclusivement le composé **2** (cf. Figure 3.21).

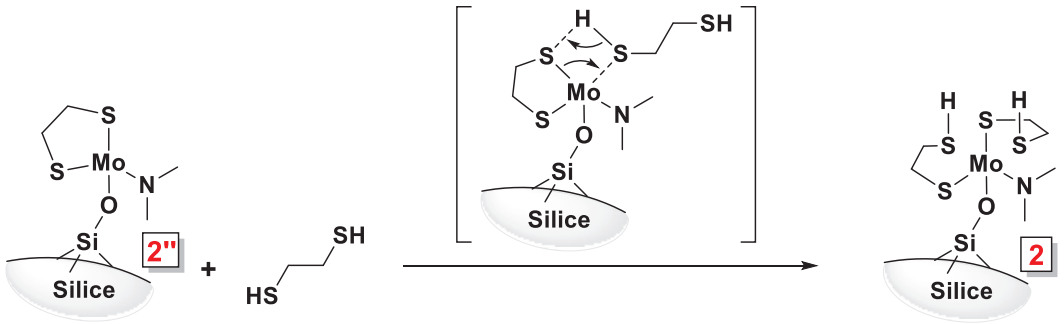


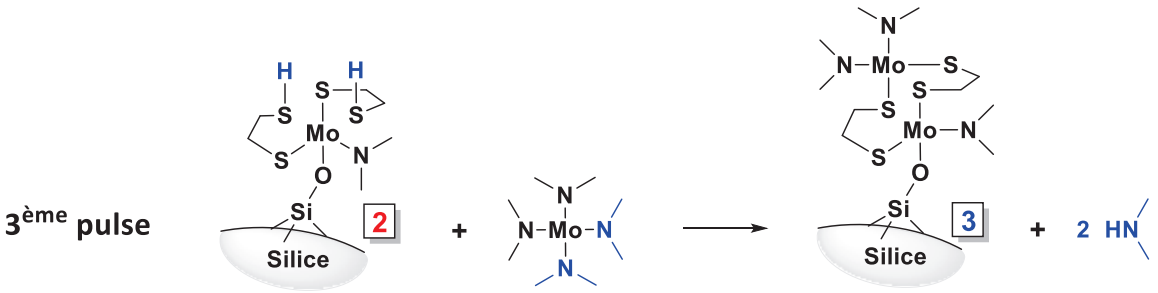
Figure 3.21 : Mécanisme proposé pour la réouverture d'un ligand 1,2-éthanedithiolate chélatant permettant d'expliquer la présence de thiols à l'issue du 2nd pulse.

Si les mécanismes et les structures postulés jusqu'à présent sont exacts, le fait que le dernier ligand diméthylamino n'ait pas été substitué ne semble pas être lié à une saturation de la sphère de coordination du métal (molybdène à 16 électrons dans le complexe **2** en considérant $-NMe_2$ comme un ligand LX selon Green)[271] ni à l'encombrement stérique des ligands, qui ne devrait pas empêcher une métathèse intramoléculaire entre le dernier ligand diméthylamino et l'un des deux thiols. Le problème serait donc plutôt thermodynamique (possiblement lié à la formation du thiolate d'ammonium qui inhibe la réactivité du thiol) et il serait intéressant d'augmenter la température du procédé afin de voir si la substitution peut avoir lieu avant la décomposition thermique du précurseur.

- ***3ème pulse ALD***

Lorsque le composé **2** est exposé pendant 1h à une vapeur de $Mo(NMe_2)_4$ à 50°C puis dégazé sous haut vide, l'analyse par spectroscopie infrarouge du complexe obtenu indique une disparition des bandes de vibration à 2400 cm^{-1} et 3060 cm^{-1}, ce qui signifie que toutes les fonctions thiol (même celles en interaction avec le ligand diméthylamino) ont réagi (cf. spectre **3** sur la Figure 3.16 page 94). L'augmentation du signal dans la zone 2700-3000 cm^{-1} est en accord avec la présence de nouveaux groupements diméthylamino issus du greffage du complexe $Mo(NMe_2)_4$ sur les fonctionnalités thiol.

L'analyse élémentaire de l'échantillon révèle une densité surfacique moyenne de 3,4 atomes de molybdène par nm^2, ce qui correspond au double de celle présente après le 2nd pulse (cf. Tableau 3.3 page 95). Un équivalent du complexe $Mo(NMe_2)_4$ a donc réagi avec les deux thiols présents à la surface du composé **2** (cf. Équation 3.4 page 100). Les ratios atomiques S/Mo, N/Mo et C/Mo sont respectivement de 1,95, 1,59 et 4,43, suggérant la formation d'espèces de surface de formule $\equiv Si-O-Mo(-NMe_2)(-SC_2H_4S-)_2Mo(-NMe_2)_2$ (ratios attendus : S/Mo = 2, N/Mo = 1,5 et C/Mo = 5, cf. Tableau 3.3 page 95).



*Équation 3.4 : Équation bilan proposée pour la réaction du composé $Mo(NMe_2)_4$ sur l'espèce de surface **2**, d'après des analyses élémentaires et l'interprétation des spectres infrarouges.*

- ***Bilan des 3 premiers pulses***

En résumé, le greffage du $Mo(NMe_2)_4$ à la surface d'une silice prétraitée à 500°C s'opère via une réaction de silanolyse conduisant à la formation de l'espèce **1** après élimination d'un équivalent de diméthylamine. Le 1,2-éthanedithiol peut ensuite réagir sur le complexe formé pour remplacer les ligands diméthylamino par des ligands 2-mercaptoéthylthiolato, la substitution du dernier ligand diméthylamino ne se produisant pas (espèce **2**). Un nouvel équivalent du complexe $Mo(NMe_2)_4$ peut ensuite réagir sur les thiols restants pour former l'espèce **3** (cf. Figure 3.22).

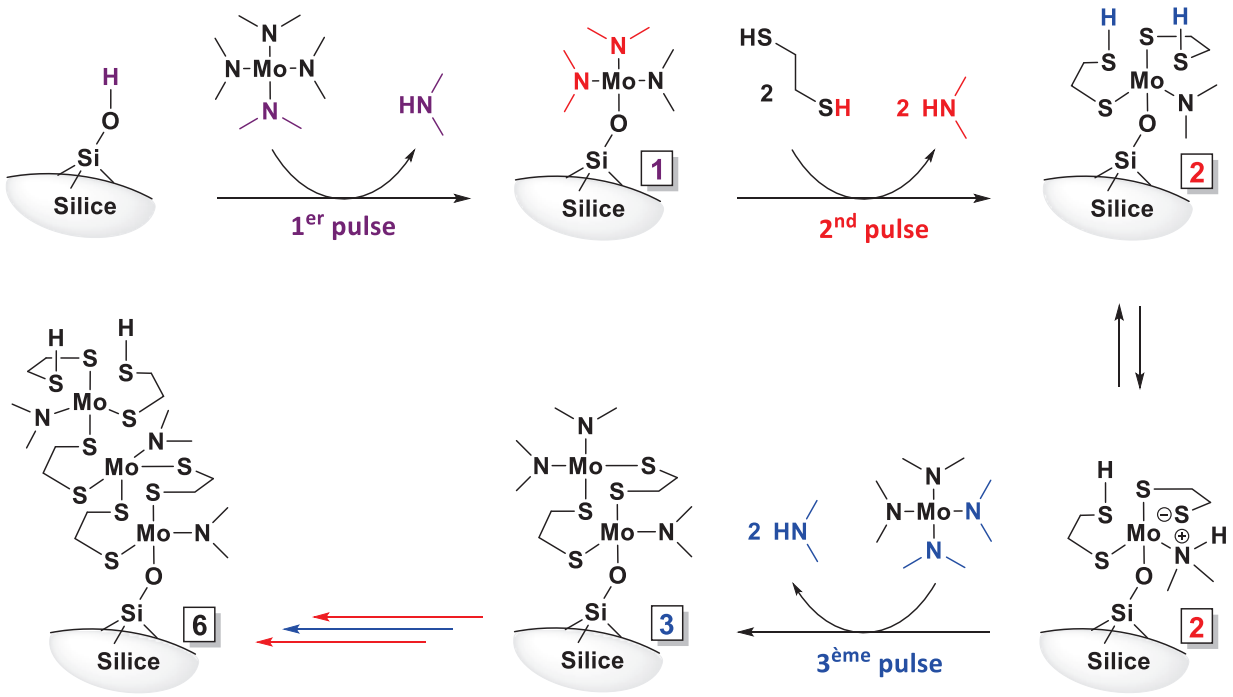


Figure 3.22 : Bilan des équations et structures intermédiaires proposées pour 3 premiers pulses ALD et extrapolées à 6 pulses (les structures sont hypothétiques mais respectent les compositions élémentaires et l'analyse des données infrarouges tout en favorisant autant que possible une coordinance de 6 et une géométrie octaédrique des centres métalliques, commune à la plupart des thiolates de molybdène).[164, 272]

- ***Structure obtenue après 6 pulses (3 cycles ALD)***

Après 6 pulses ALD réalisés dans les conditions précédemment décrites, l'analyse élémentaire révèle des ratios S/Mo, N/Mo et C/Mo de 3,29, 0,97 et 4,40 respectivement (cf. Tableau 3.4). Ces valeurs sont en accord avec la structure attendue si la réactivité observée au 2nd et au 3ème pulse se reproduit de manière cyclique au cours des pulses suivants (cf. Figure 3.22 page 100, espèce **6**).

Tableau 3.4 : Composition élémentaire (déterminée par ICP-AES pour le Mo et par combustion pour les éléments S, N et C) de l'échantillon obtenu après 6 pulses ALD.

	Analyse élémentaire (% massique)				*Densités surfaciques (atomes/nm²)**				*Ratios atomiques (théoriques)†*		
	Mo	***S***	***N***	***C***	***Mo***	***S***	***N***	***C***	***S/Mo***	***N/Mo***	***C/Mo***
6ème pulse	10,1 %	11,1 %	1,43 %	5,56 %	4,4	14,5	4,3	19,4	3,29 *(3,33)*	0,97 *(1)*	4,40 *(5,33)*

**Les densités surfaciques sont calculées en considérant une surface spécifique de 200 m²/g pour le substrat et une masse totale du dépôt égale à la somme des masses déterminées pour les atomes de Mo, S, N et C (la masse de l'hydrogène est négligée).*

†Les ratios atomiques théoriques correspondent à la structure 6 proposée en Figure 3.22 (page 100).

La faible teneur en carbone (par rapport à celle attendue) peut être rationalisée par la décomposition d'une partie des ligands 1,2-éthanedithiolato (cf. Figure 3.23), qui comme expliqué en partie IV. 2 du chapitre 2 (page 50) libère de l'éthylène pour former des ponts disulfure.[169-170]

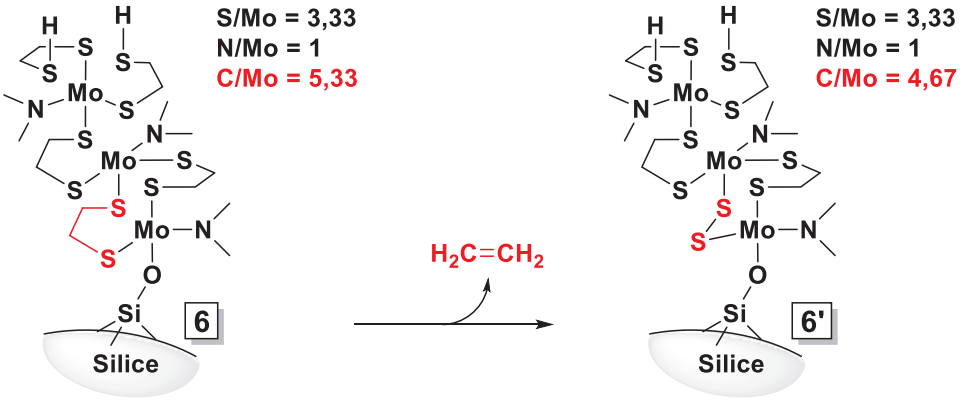


Figure 3.23 : Décomposition partielle des ligands 1,2-éthanedithiolato au cours du dépôt permettant d'expliquer la dérive progressive de la teneur en carbone par rapport à celle attendue.

IV. 2. Étude de l'étape de recuit

IV. 2. a. Mise en évidence de la formation de MoS_2

L'échantillon obtenu après 6 pulses ALD (composé **6'** sur la Figure 3.23 page 101) a finalement été recuit 30 minutes dans différentes conditions (sous flux d'argon à 300°C ou 800°C ou sous flux d'hydrogène à 300°C ou 450°C) afin d'étudier sa décomposition. Pour les quatre échantillons ainsi obtenus, l'analyse par microscopie électronique à transmission met en évidence l'obtention de cristaux de MoS_2 de 5 à 10 nm formant des monocouches ou des empilements de 2-3 feuillets à la surface des nanobilles de silice (cf. Figure 3.24). La distance de 0,65 nm (± 0,05) entre 2 feuillets correspond raisonnablement à celle attendue pour du MoS_2 hexagonal (0,616 nm),[21] et la taille des cristaux formés semble d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Toutefois, la présence du support de silice ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante pour observer la structure hexagonale des feuillets de MoS_2 en vue de dessus, et de repérer d'éventuels défauts structuraux.

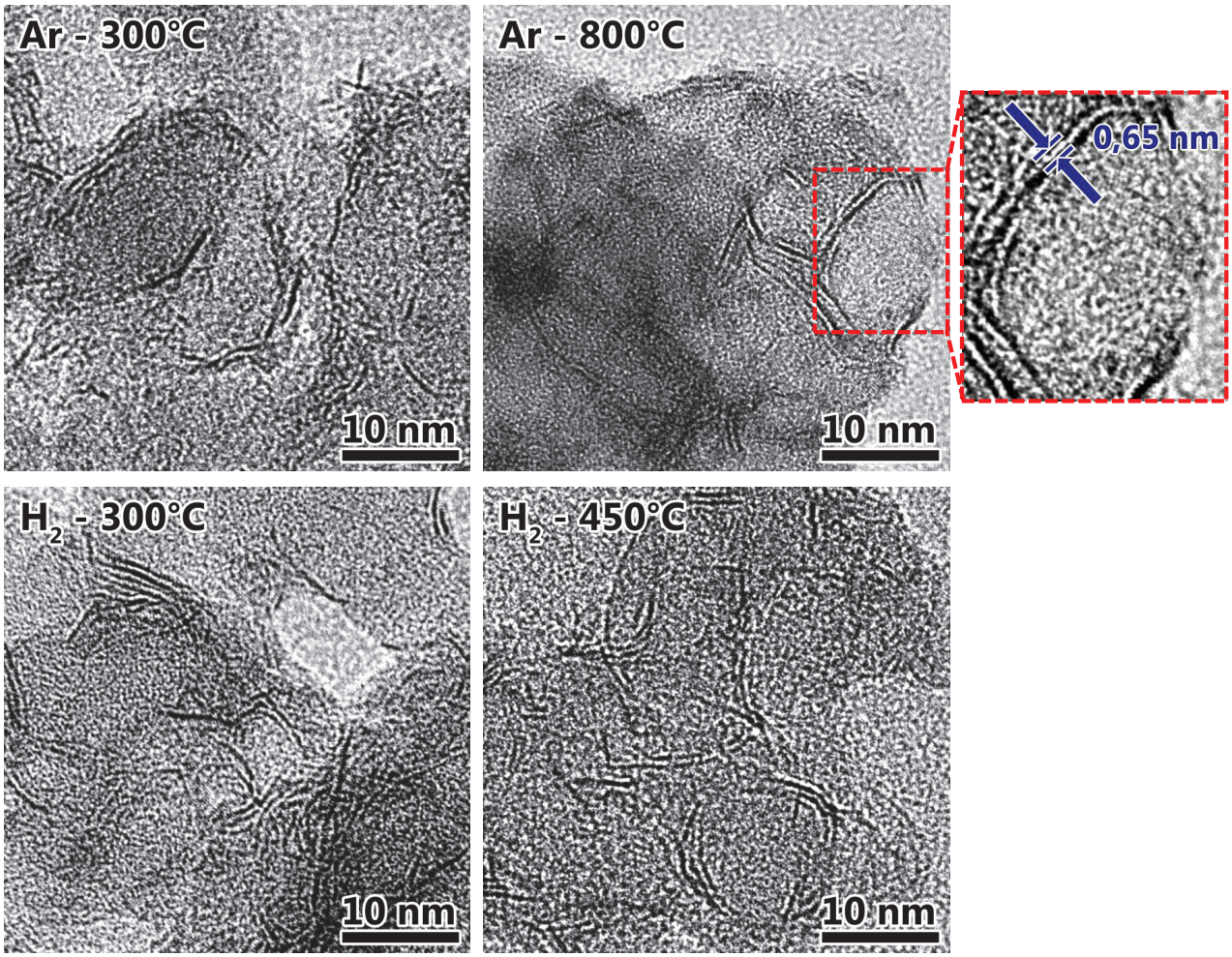


Figure 3.24 : Observation par microscopie électronique à transmission des dépôts de MoS_2 sur nanobilles de silice obtenus après recuit sous argon à 300°C ou 800°C ou sous hydrogène à 300°C ou 450°C de l'échantillon obtenu après 3 cycles ALD. La faible profondeur de champ générant une « coupe optique » de l'échantillon, les lignes noires observées correspondent aux bordures des feuillets de MoS_2 enrobant les nanobilles de silice.

L'analyse élémentaire des 4 échantillons après recuit révèle des ratios S/Mo proches de 1,75, excepté pour celui recuit sous argon à 300°C dont la décomposition thermique ne semble pas tout à fait terminée (cf. Tableau 3.5). Les teneurs en azote sont globalement assez faibles (ratios N/Mo inférieurs à 0,25) et tendent vers zéro lorsque la température de recuit augmente. L'élimination de l'azote est également facilitée par la présence d'hydrogène (ratios N/Mo de seulement 0,06 après recuit à 450°C sous hydrogène et de 0,13 après recuit à 800°C sous argon).

Tableau 3.5 : Compositions élémentaires (déterminées par ICP-AES pour le Mo et par combustion pour les éléments S, N et C) des échantillons obtenus après 6 pulses ALD ($Mo(NMe_2)_4$/1,2-éthanedithiol) avant recuit et après recuit sous argon à 300°C ou 800°C, ou sous hydrogène à 300°C ou 450°C.

Conditions de recuit	*Analyse élémentaire (% massique)*				*Densités surfaciques* (atomes/nm²)*				*Ratios atomiques*		
	Mo	***S***	***N***	***C***	***Mo***	***S***	***N***	***C***	***S/Mo***	***N/Mo***	***C/Mo***
Avant recuit	10,1%	11,1%	1,43%	5,56%	4,4	14,5	4,3	19,4	3,29	0,97	4,4
Recuit à 300°C (Ar)	10,5%	6,92%	0,39%	1,69%	4,1	8,1	1,0	5,3	1,97	0,25	1,29
Recuit à 800°C (Ar)	11,0%	6,58%	0,21%	1,21%	4,3	7,6	0,6	3,7	1,79	0,13	0,88
Recuit à 300°C (H_2)	10,8%	6,30%	0,34%	1,21%	4,2	7,3	0,9	3,7	1,75	0,22	0,89
Recuit à 450°C (H_2)	11,3%	6,52%	0,10%	1,17%	4,4	7,6	0,3	3,6	1,73	0,06	0,83

**Les densités surfaciques sont calculées en considérant une surface spécifique de 200 m²/g pour le substrat et une masse totale du dépôt égale à la somme des masses déterminées pour les atomes de Mo, S, N et C (la masse de l'hydrogène est négligée).*

La quantité de carbone restant après recuit est quant à elle assez conséquente et tend vers un ratio C/Mo de 0,8 quelle que soit l'atmosphère de recuit. Le déficit de soufre par rapport à une phase MoS_2 pure étant seulement de 0,25 S/Mo, de telles quantités de carbone ne peuvent pas être expliquées par la formation de phases carbures MoC, Mo_3C_2 ou Mo_2C.[273] Il est donc plus probable qu'il s'agisse de carbone amorphe ou graphitique qui a pu être exclu de la phase MoS_2 lors de sa cristallisation.

Le déficit en soufre est par ailleurs trop élevé pour pouvoir être attribué aux atomes de molybdène situés sur les bordures des cristaux de MoS_2,[274] ces derniers mesurant 5 à 10 nm d'après les images TEM. Il pourrait en revanche être lié à la présence d'une composante amorphe de composition MoS_{2-x} (avec x > 0,25) pouvant correspondre à une partie du dépôt qui n'aurait pas cristallisée, ou encore à la formation d'une couche interfaciale entre la silice et les feuillets de MoS_2, liée à la nature covalente de l'interaction du précurseur de molybdène avec la surface de la silice lors du premier pulse ALD (cf. Figure 3.16 page 94).



Figure 3.25 : Suggestion de structure pour le dépôt de sulfure de molybdène obtenu après recuit compte tenu des compositions élémentaires et des analyses TEM.

IV. 2. b. Suivi *in situ* de la thermolyse du précurseur

Afin de mieux comprendre les mécanismes de décomposition de l'intermédiaire thiolate conduisant à la formation de MoS_2 et de carbone, l'étape de recuit a été suivie à l'aide d'un spectromètre infrarouge couplé à une GC-MS (cf. Figure 3.26).

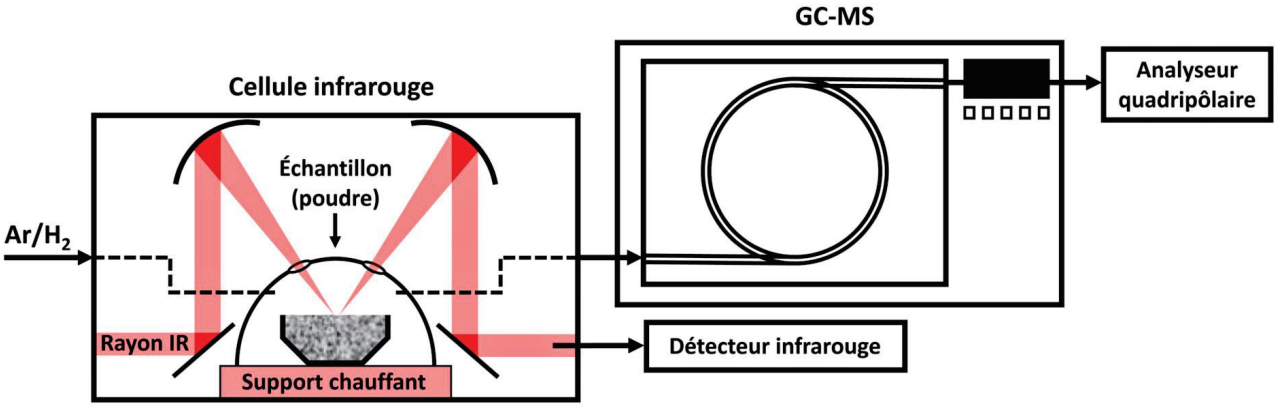


Figure 3.26 : Schéma simplifié du montage permettant l'analyse in situ de la décomposition thermique de l'échantillon par spectroscopie infrarouge couplée à une GC-MS.

Environ 50 mg de l'échantillon obtenu après 3 cycles ALD de $Mo(NMe_2)_4$ et 1,2-éthanedithiol (à 50°C sur SiO_2^{500}) ont été placés dans une cellule infrarouge conçue pour permettre la circulation d'un gaz et le chauffage progressif de l'échantillon. La cellule a ensuite été chauffée de 20 à 450°C à une vitesse de 2°C/min sous flux d'argon ou d'hydrogène pur. Pendant toute la durée de l'expérience, des spectres infrarouges de l'échantillon ont été enregistrés toutes les 5 min. Les gaz produits lors de la décomposition thermique de l'échantillon ont été récupérés à la sortie de la cellule infrarouge et injectés en GC-MS toutes les 9 min (pour plus de détails, cf. partie III. 1 du chapitre 4, page 147).

- ***Décomposition sous atmosphère inerte***

Lorsque l'échantillon est chauffé sous flux d'argon, le spectre infrarouge ne subit aucune modification jusqu'à 100°C. Au-delà, l'intensité des bandes de vibrations observées dans l'intervalle 2000-3500 cm^{-1} commence à diminuer, d'abord lentement puis rapidement à partir

de 150°C (cf. Figure 3.27-**A**). Cette partie du signal étant principalement attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C–H et S–H, cette observation confirme bien la minéralisation de l'échantillon. À 200°C, l'extinction du signal infrarouge est presque totale malgré la persistance jusqu'à 350°C d'une vibration ν(C–H) résiduelle à 2890 cm^{-1}. Dans le même intervalle de température (200-350°C), une nouvelle bande de vibration de très faible intensité apparait autour de 2050 cm^{-1}. Compte tenu de la composition de l'échantillon, cette énergie vibrationnelle peut correspondre à la formation de cyanures ν(C≡N) ou d'isothiocyanates ν(N=C=S). Au-delà de 350°C, le signal infrarouge subit d'énormes perturbations liées au rayonnement thermique de l'échantillon et possiblement à la condensation de soufre élémentaire (identifié comme produit de décomposition des ligands 1,2-éthanedithiolate dans la partie IV. 2 du chapitre 2, page 49) sur les hublots de la cellule infrarouge.

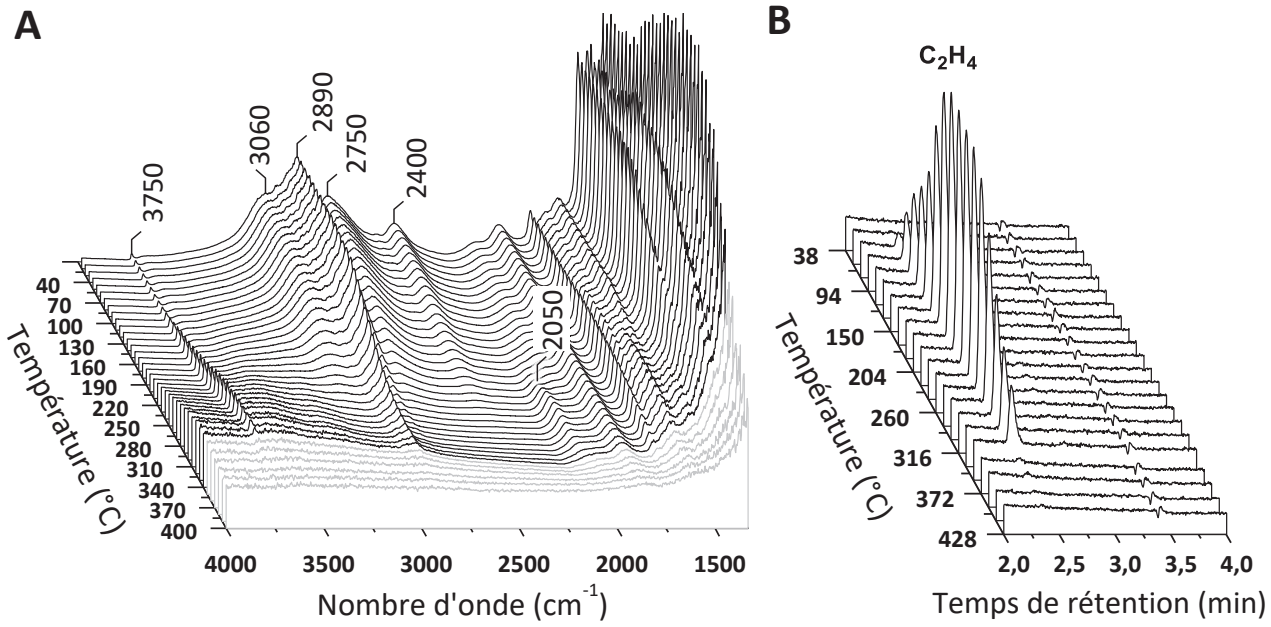


*Figure 3.27 : **A** : Spectres infrarouges de l'échantillon obtenu après 6 pulses ALD, collectés sous flux d'argon par intervalles de 10°C entre 20°C et 450°C (vitesse de chauffe : 2°C/min) ; **B** : Analyse par GC-MS des gaz collectés en sortie de cellule infrarouge par intervalles de 18°C.*

L'analyse par GC-MS des gaz de décomposition indique un rejet d'éthylène entre 100°C et 350°C avec une intensité maximale vers 200°C (cf. Figure 3.27-**B**). Une des limitations de cette expérience est que seuls les hydrocarbures et les composés organosoufrés légers ont le temps d'être élués. En effet, la durée accordée à chaque chromatographie ne permet pas d'effectuer une rampe de température (refroidissement du four trop long) et l'analyse a donc été effectuée en isotherme à 40°C. La colonne utilisée (Agilent PoraBOND Q) contenant une silice recouverte par un copolymère polystyrène-divinylbenzène poreux, des molécules trop polaires et à caractère basique telles que la diméthylamine ont tendance à s'adsorber sur les parties non recouvertes du support de silice et à disparaître dans le bruit de fond du spectre si la température d'élution n'est pas suffisante. D'autres composés plus lourds (thiophène, 1,2-éthanedithiol,…) pourraient également ne pas avoir été détectés.

- ***Décomposition sous hydrogène***

La même expérience a été reproduite sous flux d'hydrogène. Les spectres infrarouges collectés entre 20°C et 200°C sont rigoureusement identiques à ceux obtenus sous argon. En revanche, la vibration à 2050 cm^{-1} observée sous argon à partir de 200°C est cette fois absente (cf. Figure 3.28-**A**). De même que dans l'expérience réalisée sous argon, un dépôt (probablement de soufre élémentaire) sur les hublots de la cellule infrarouge rend le spectre inexploitable au-delà de 300°C.

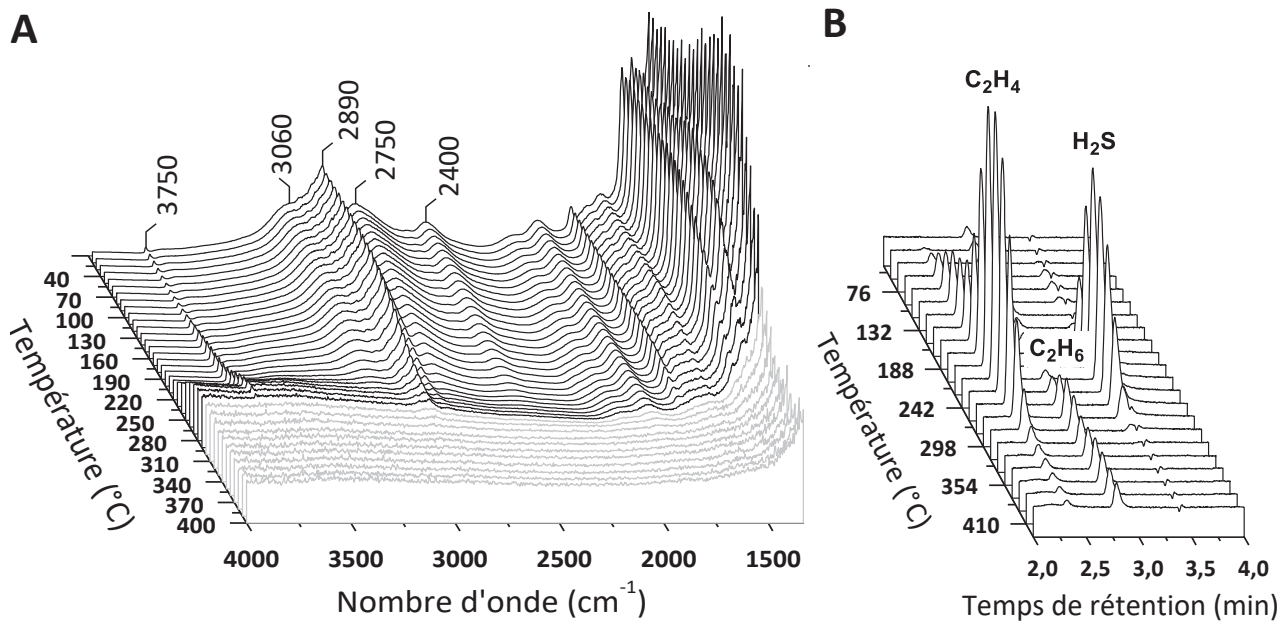


*Figure 3.28 : **A** : Spectres infrarouges de l'échantillon obtenu après 6 pulses ALD, collectés sous flux d'hydrogène par intervalles de 10°C entre 20°C et 450°C (vitesse de chauffe : 2°C/min) ; **B** : Analyse par GC-MS des gaz collectés en sortie de cellule infrarouge par intervalles de 18°C.*

L'analyse des gaz issus de la décomposition de l'échantillon sous hydrogène indique une élimination d'éthylène entre 100°C et 300°C et d'hydrogène sulfuré entre 150°C et 250°C. À partir de 250°C, un peu d'éthane est également généré (cf. Figure 3.28-**B**).

- ***Discussion et hypothèses sur les mécanismes de décomposition***

La production d'éthylène en tant que produit majoritaire de décomposition sous argon comme sous hydrogène est en accord avec le clivage concerté des liaisons C–S proposé pour la décomposition du 1,2-éthanedithiolate de molybdène en partie IV. 2 du chapitre 2 (page 50). En effet, un clivage de la liaison C–S via le centre métallique serait peu favorable étant donné la rigidité de la structure conférée par les ligands 1,2-éthanedithiolate (cf. Figure 3.29 page 107).

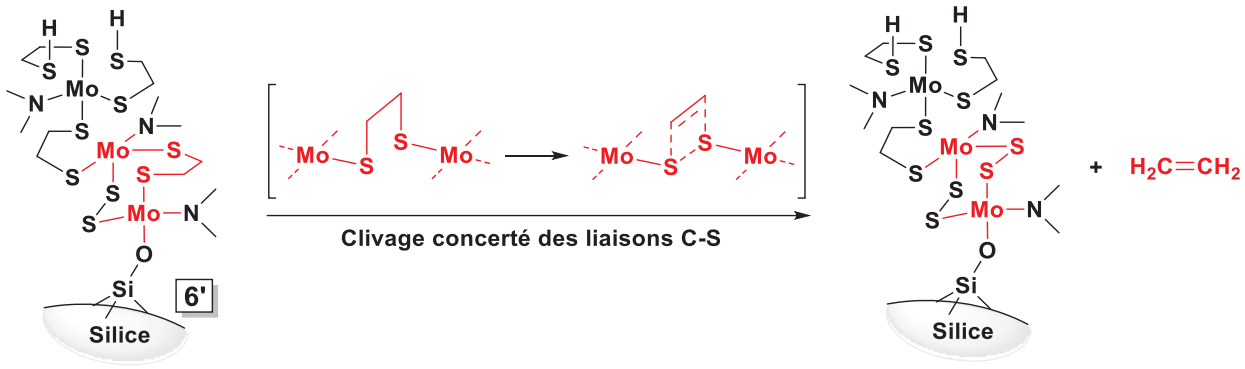


Figure 3.29 : Mécanisme proposé pour la décomposition thermique des ligands 1,2-éthanedithiolate conduisant à la libération d'éthylène, d'après D. L. Dubois et al.[169]

L'éthane observé lors de la décomposition sous hydrogène est très minoritaire et se dégage progressivement à partir de 250°C, lorsque la décomposition du précurseur thiolate est presque terminée. Il semble donc plus probable qu'il résulte de l'hydrogénation de quelques molécules d'éthylène restées adsorbées à la surface du sulfure de molybdène en formation (réaction se produisant vers 200°C)[275] plutôt que d'un processus de décomposition du thiolate assisté par l'hydrogène.

Bien que l'analyse par GC-MS n'ait pas permis l'élution des produits azotés, les analyses élémentaires présentées dans le Tableau 3.5 (page 103) indiquent qu'après recuit à 300°C sous argon, 75% de l'azote initialement contenu dans le dépôt a été éliminé. À 450°C sous hydrogène, cette valeur atteint 94%. D'après les données bibliographiques sur la décomposition thermique des amidures de métaux de transition, l'élimination de ligands diméthylamino se fait dans un premier temps via la formation de diméthylamine, puis d'hydrocarbures légers (méthane, éthane et éthylène) pour former des nitrures de plus faible valence que l'amidure d'origine.[276] Dans notre cas, le faible contenu en azote après recuit et l'effet positif de la présence d'hydrogène sur son élimination semblent être en accord avec ce mode de décomposition, l'hydrogène pouvant favoriser la formation de diméthylamine.

L'élimination des ligands diméthylamino sous forme de diméthylamine implique cependant la formation d'hydrures au cours du recuit. Compte tenu de la structure du précurseur thiolate, leur formation sous atmosphère inerte ne peut s'envisager que via une élimination type β-H d'un des ligands 1,2-éthanedithiolato, le thioacétaldéhyde issu de cette élimination pouvant ensuite se stabiliser en formant un dithiolène via une addition oxydante sur l'atome de molybdène géminal (cf. Figure 3.30 page 108). L'analyse infrarouge ne permet toutefois pas de confirmer cette hypothèse, la vibration d'élongation des liaisons C–H de ligands dithiolène étant attendue à 3033 cm^{-1},[277] et donc difficilement discernable dans notre cas (cf. Figure 3.28-**A** page 106).

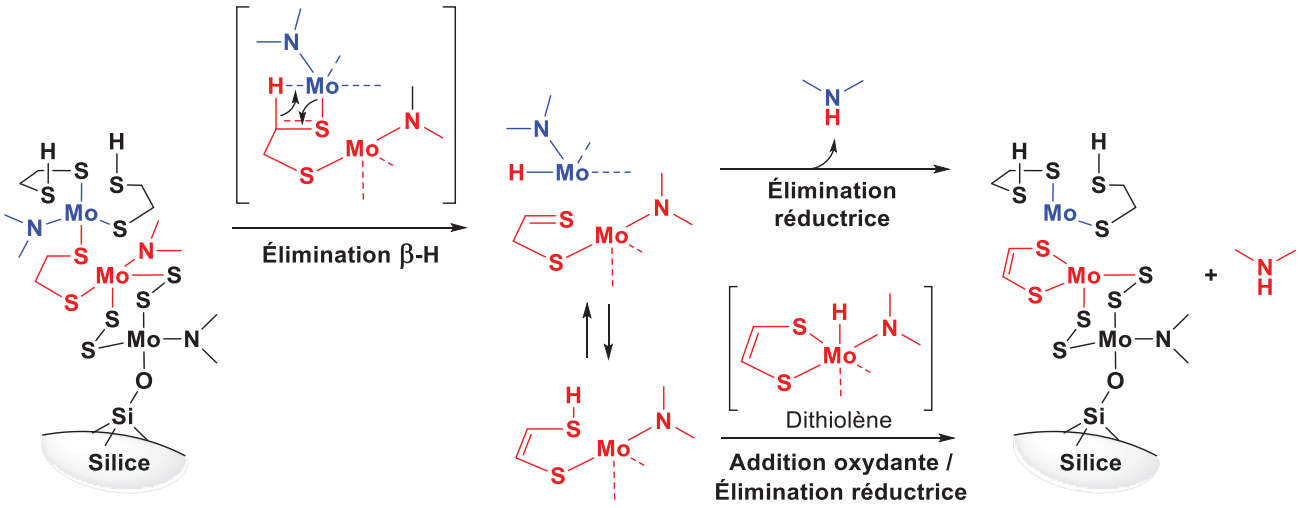


Figure 3.30 : Mécanisme proposé pour la décomposition thermique d'une partie des ligands 1,2-éthanedithiolato, permettant l'élimination des ligands diméthylamino par la formation d'hydrures.

L'élimination des ligands diméthylamino via la formation d'un dithiolène reste purement hypothétique, mais permettrait également d'expliquer pourquoi le nombre d'atomes de carbone présents dans l'échantillon après recuit est proche du nombre d'atomes d'azote qui ont été éliminés (cf. Tableau 3.5 page 103). En effet les dithiolènes de molybdène sont connus pour former des phases MoS_2 très riches en carbone par décomposition thermique (réduction des atomes de carbone adjacents au soufre). Cette propriété a notamment été utilisée pour l'élaboration de catalyseurs d'hydrodésulfuration très actifs en raison de la grande dispersion des feuillets de MoS_2 liée à la présence de carbone.[168]

Par ailleurs, le signal infrarouge à 2400 cm^{-1} attribué aux thiols disparait assez rapidement lors de la montée en température de l'échantillon (entre 150°C et 200°C), ce qui signifie que les liaisons S–H ont réagi, possiblement sur l'atome de molybdène lacunaire le plus proche pour former de nouveaux ligands 1,2-éthanedithiolate, pouvant à leur tour se décomposer via un clivage concerté des liaisons C–S en libérant de l'éthylène.

Comme expliqué dans le chapitre précédent (partie IV. 2 page 50), la décomposition des ligands 1,2-éthanedithiolate conduit à la formation de ligands μ_2-S_2 qui d'après la littérature se réarrangent spontanément entre 100 et 200°C pour former des ligands μ_2-S et du soufre élémentaire (cf. Figure 3.31 page 109),[171] sans doute à l'origine du dépôt observé sur les hublots de la cellule infrarouge à partir de 300°C. Sous hydrogène, cette décomposition produit également de l'hydrogène sulfuré, observé en GC-MS.

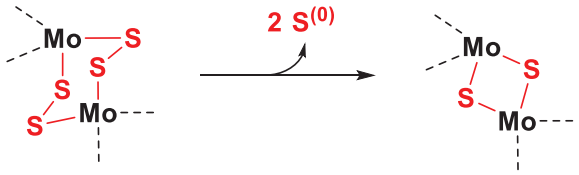


Figure 3.31 : Décomposition thermique des polysulfures de molybdène et formation de ponts μ_2-S par extrusion de soufre élémentaire.[171]

Enfin, la présence d'un signal infrarouge à 2050 cm^{-1} lors du recuit sous argon, attribuée à la présence de cyanures ou d'isothiocyanates, pourrait correspondre au craquage thermique des derniers ligands diméthylamino qui n'ont pas pu être éliminés sous forme de diméthylamine, à l'origine des résidus azotés. Sous hydrogène, la possibilité de former davantage d'hydrures, ou d'hydrogéner ces intermédiaires pour former des molécules volatiles pourrait expliquer la réduction considérable de la quantité d'azote après recuit.

Il serait intéressant par la suite de piéger l'intégralité des produits volatils de décomposition, et d'effectuer des analyses à la fois qualitatives et quantitatives afin de confirmer toutes ces hypothèses.

- ***Bilan sur l'étape de recuit***

En résumé, la décomposition thermique du dépôt de thiolate de molybdène obtenu par ALD (6 pulses) à partir des précurseurs $Mo(NMe_2)_4$ et 1,2-éthanedithiol a permis la formation de couches minces de MoS_2 (2-3 feuillets d'épaisseur) pour des températures de recuit supérieures à 300°C. Sous argon, la décomposition se produit entre 100 et 350°C et génère majoritairement l'éthylène et du soufre élémentaire. Sous hydrogène, elle produit également de l'hydrogène sulfuré ainsi que des traces d'éthane à partir de 250°C. Bien que les conditions d'analyse n'aient pas permis la détection de produits azotés, l'élimination des ligands diméthylamino semble principalement conduire à la formation de diméthylamine.

Si la présence d'hydrogène pendant l'étape de recuit permet une meilleure élimination des ligands azotés, elle n'a cependant que très peu d'effet sur la quantité de carbone résiduel, qui est presque de (1:1) par rapport au molybdène après recuit à 800°C sous argon ou à 450°C sous hydrogène. Ce taux élevé de carbone pourrait être lié à l'existence d'intermédiaires dithiolène lors du processus de décomposition, conduisant à la formation de carbone amorphe ou graphitique. La nature des résidus azotés n'a quant à elle pas pu être établie, mais le fait qu'ils persistent sous argon après recuit à 800°C est en accord avec la formation de nitrures.

Enfin, nous avons émis l'hypothèse que les cristaux de MoS_2 se formaient sur une couche interfaciale liée au substrat par des ponts Si–O–Mo (cf. Figure 3.32 page 110). Il sera montré par la suite que le carbone non éliminé s'organise en réseaux 2D à la surface du dépôt, comme précédemment observé pour les échantillons déposés par CVD (cf. chapitre 2).

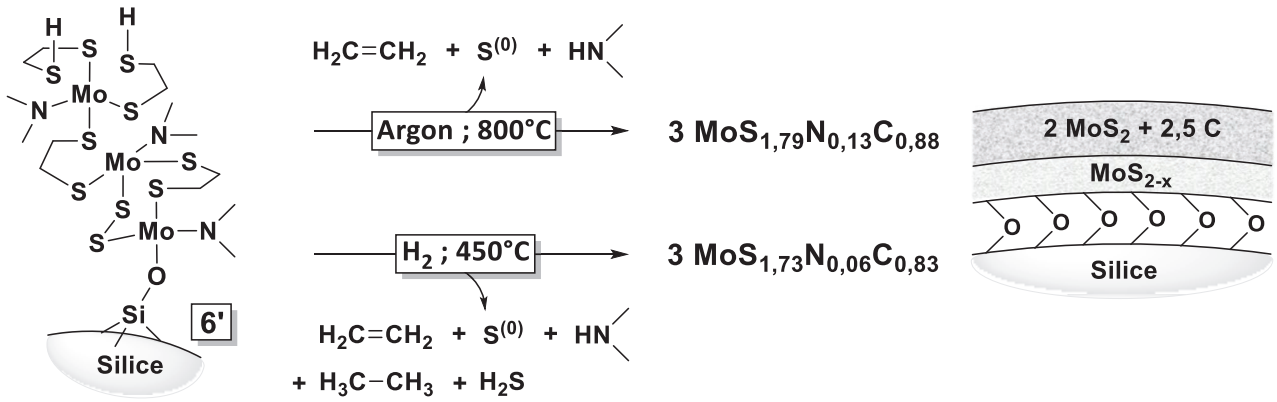


Figure 3.32 : Schéma bilan de la décomposition thermique du thiolate de molybdène obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C) au cours de l'étape de recuit sous argon à 800°C ou H_2 à 450°C. La structure finale proposée ne tient pas compte du résiduel d'azote.

V. Dépôt par ALD sur wafer : obtention d'une monocouche de MoS_2

Si l'élaboration de quelques feuillets de MoS_2 sur nanobilles de silice via un procédé d'ALD à basse température a pu être démontrée, permettant d'appréhender les mécanismes impliqués lors des étapes de dépôt et de recuit, ce type de substrat en poudre ne se prête pas à la formation de monocouches en raison de sa porosité (le dépôt pouvant par exemple former des ponts entre plusieurs nanobilles de silice). Ainsi, malgré des quantités déposées inférieures à ce qui est requis pour l'obtention d'une monocouches (environ 4 Mo/nm² après 3 cycles ALD contre 11,5 Mo/nm² dans une monocouche de MoS_2) des empilements de 2-3 feuillets de MoS_2 ont pu être observés par microscopie.

Cette partie du chapitre présentera le transfert du procédé sur substrat plan (wafer de silicium avec oxyde thermique) en mettant l'accent sur la caractérisation du dépôt après recuit.

V. 1. Conditions expérimentales

L'ALD sur wafer a été réalisé dans le réacteur décrit en partie II. 2 du chapitre 4 (page 136). Le substrat de silice (275 nm SiO_2/Si) préalablement calciné et réhydroxylé (cf. méthode de préparation du substrat en partie I. 3. b du chapitre 4, page 133) est placé dans la chambre de réaction et maintenu 1h sous vide à 200°C afin d'éliminer l'eau adsorbée en surface. La température du substrat est ensuite stabilisée à 50°C puis trois cycles de dépôts [$Mo(NMe_2)_4$ - purge - 1,2-ethanedithiol - purge] sont effectués selon la procédure décrite en partie II. 2. d du chapitre 4 (page 144).

L'échantillon est finalement transféré (sous air) dans un four tubulaire et recuit durant 30 min, soit sous flux d'argon à 800°C, soit sous flux d'hydrogène à 450°C (cf. procédure de recuit en partie II. 4 du chapitre 4, page 146).

V. 2. Caractérisation du dépôt obtenu

V. 2. a. Échantillon recuit à 800°C sous argon

L'analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS) de l'échantillon recuit sous argon à 800°C confirme la présence d'un dépôt de sulfure de molybdène discontinu ou suffisamment fin pour laisser passer les électrons éjectés de la silice sous-jacente (présence de pics liés aux électrons Si 2p, Si 2s et O 1s, cf. Figure 3.33).

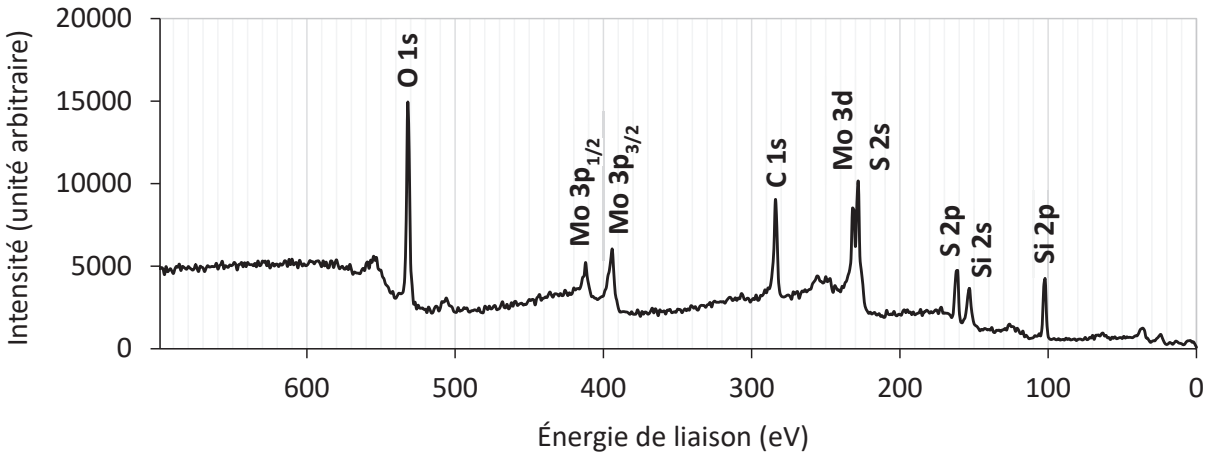


Figure 3.33 : Spectre XPS général (basse résolution) du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 800°C sous argon.

L'analyse haute résolution des niveaux de cœur Mo 3d et S 2p indique la présence d'ions Mo^{4+} (pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$ à 229,3 et 232,4 eV respectivement) et S^{2-} (pics S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ à 162,2 et 163,3 eV respectivement) dont les énergies de liaison correspondent à une phase MoS_2 stœchiométrique (cf. Figure 3.34 page 112).[177] Le doublet de faible intensité à 232,7 et 235,8 eV indique la présence de molybdène au degré d'oxydation 6,[278] pouvant provenir d'une oxydation superficielle des feuillets de MoS_2 au niveau des centres métalliques lacunaires (bordures des feuillets ou défauts structuraux)[279] lors du transfert de l'échantillon à l'air.

En considérant seulement les pics attribués au MoS_2, le ratio S^{2-}/Mo^{4+} obtenu est toutefois de seulement 1,6 (cf. méthode de calcul en partie III. 5. b du chapitre 4, page 149), ce qui indique qu'une partie non négligeable des ions Mo^{4+} présents dans la couche déposée ne sont pas liés exclusivement à du soufre.

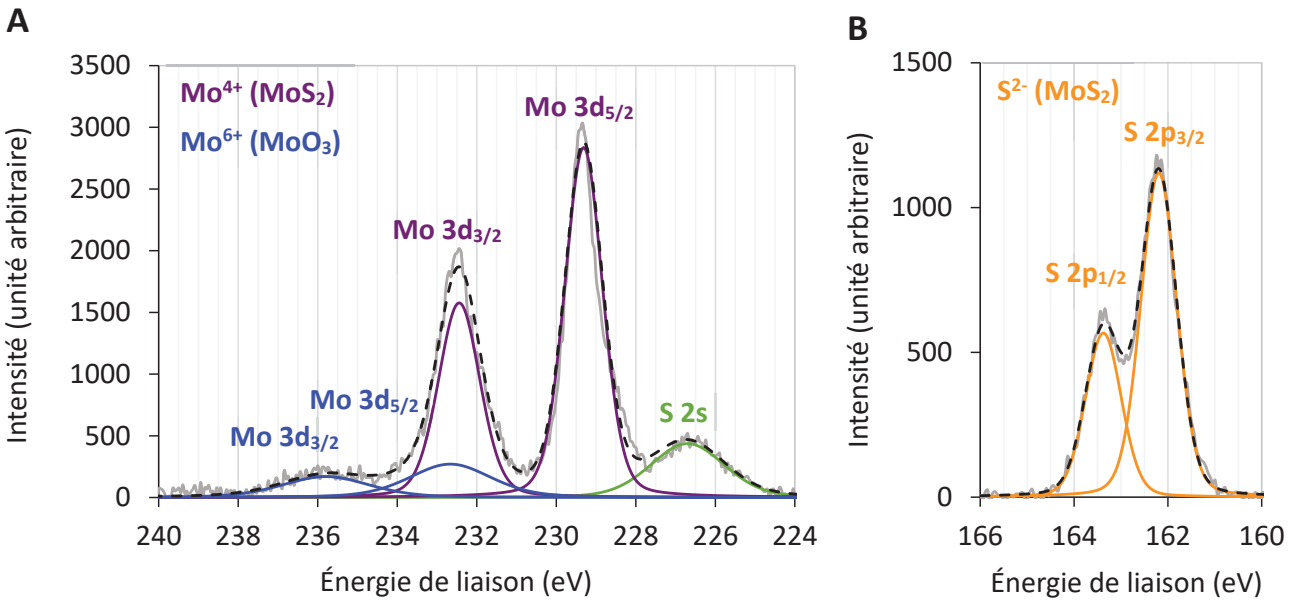


*Figure 3.34 : Spectres XPS des niveaux de cœur Mo 3d (figure **A**) et S 2p (figure **B**) pour le dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 800°C sous argon.*

Le spectre Raman du même échantillon présente les deux modes de vibration principaux E^1_{2g} et A_{1g} attendus pour du MoS_2 hexagonal, correspondant respectivement aux vibrations de flexion des liaisons Mo–S dans le plan et hors du plan (cf. Figure 3.35-**A**). D'après les valeurs disponibles dans la littérature,[178] l'écart en énergie de 20,8 cm^{-1} entre ces deux modes de vibration indique l'obtention d'une bicouche de MoS_2 (cf. Figure 3.35-**B**).

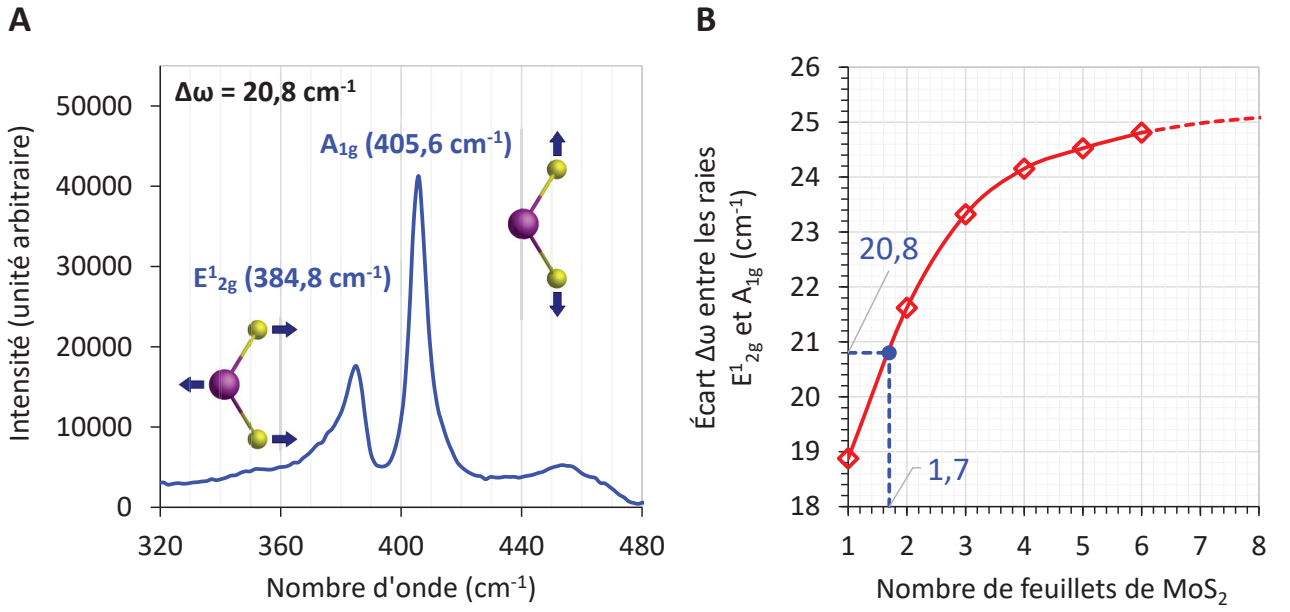


*Figure 3.35 : **A** : Spectre Raman (λ = 532 nm) dans l'intervalle 320-480 cm^{-1} du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 800°C sous argon ; **B** : Analyse du nombre de feuillets obtenus d'après la corrélation établie entre l'écart en énergie des modes A_{1g} et E^1_{2g} et le nombre de feuillets de MoS_2 superposés.[178]*

Afin d'évaluer la morphologie et le degré de cristallinité du sulfure de molybdène obtenu, le dépôt a été observé par microscopie à transmission (TEM). L'échantillon ne pouvant pas directement être observé en transmission avec son substrat, la couche déposée a été isolée après dissolution de la silice sous-jacente dans l'acide fluorhydrique puis placée sur une grille en cuivre pour TEM (cf. méthode de préparation en partie III. 5. j du chapitre 4, page 151). Le dépôt a ainsi pu être retiré du substrat tout en conservant sa structure originelle, et observé en vue de dessus.

L'observation par microscopie à transmission du dépôt recuit à 800°C sous argon révèle la présence de monocouches parfaitement cristallisées de MoS_2 formant des domaines jointifs d'environ 10 nm couvrant près de 75% de la surface du substrat (cf. Figure 3.36). Les domaines cristallins sont tous orientés dans le plan du substrat mais aléatoirement les uns par rapport aux autres, ce qui est caractéristique d'un processus de nucléation hétérogène sur substrat amorphe. Les zones non recouvertes du substrat peuvent correspondre à des zones sur lesquelles le dépôt n'a pas pu s'effectuer, mais peuvent également être rationnalisées par une densification du dépôt lors de la cristallisation, conduisant à la formation de déchirures. Dans tous les cas, ces zones ont pu être élargies par l'action de l'acide fluorhydrique sur les bordures des feuillets de MoS_2 lors de la préparation de l'échantillon (la surface des feuillets étant hydrophobe[280] et chimiquement inerte[281]).

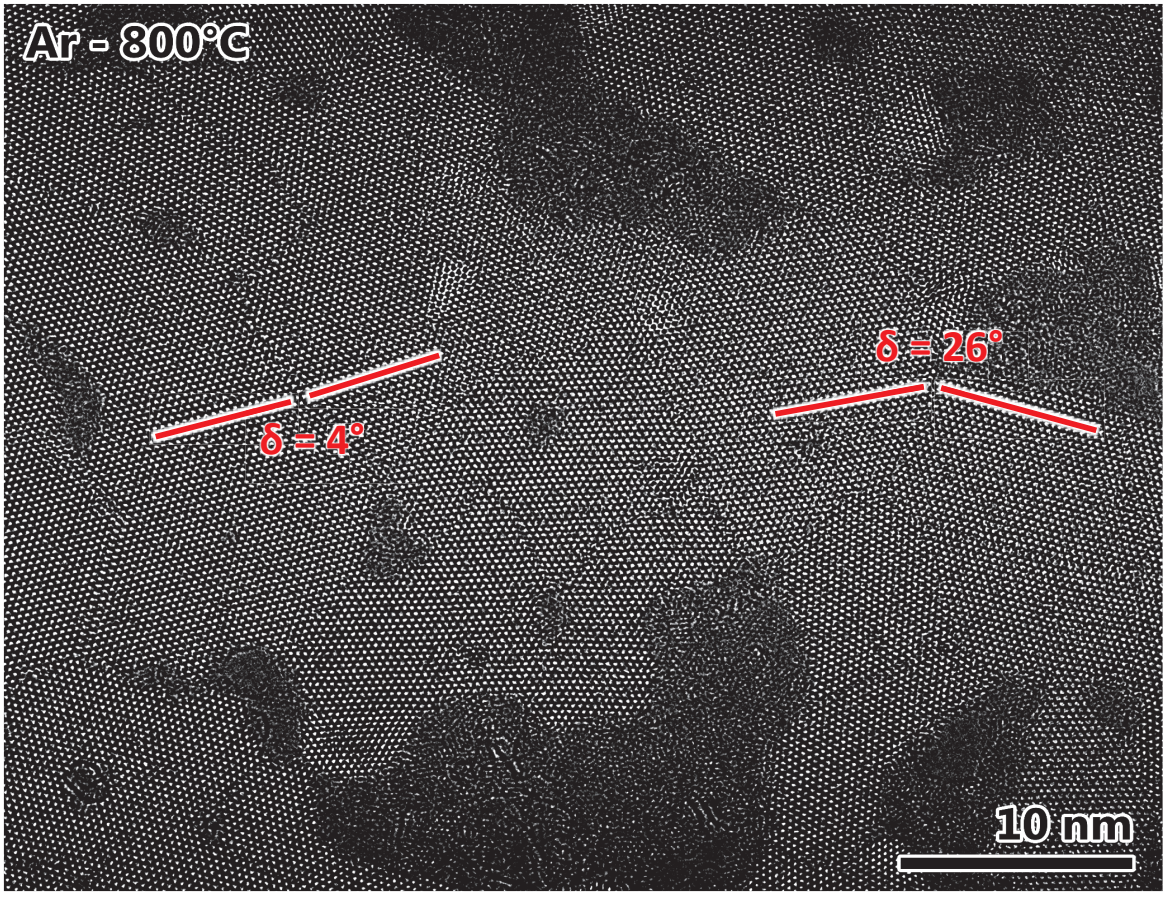


Figure 3.36 : Image TEM (40x50 nm) du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit sous argon à 800°C. Le contraste a été accentué afin de faire ressortir les zones recouvertes par les cristaux de MoS_2 (zones plus claires). Les angles indiqués correspondent à des défauts d'alignement entre deux domaines cristallins.

Une analyse à plus haute résolution permet de confirmer que les distances atomiques correspondent bien à du MoS_2 hexagonal (cf. Figure 3.37 et Figure 3.38 page 115) mais également de distinguer la présence d'un matériau structuré dans les zones non recouvertes par le sulfure de molybdène. Même si ce matériau n'est pas suffisamment cristallin pour permettre l'obtention d'une image nette, il présente par endroit des motifs hexagonaux pouvant correspondre à du carbone graphitique, (cf. Figure 3.39 page 115), probablement issu de la restructuration du carbone résiduel au cours de l'étape de recuit. Par ailleurs, le fait que ce carbone soit uniquement visible dans les zones exemptes de MoS_2 ne signifie pas qu'il n'est pas présent sur la totalité de la surface. En effet, les propriétés physiques communes entre les plans basaux du sulfure de molybdène et du graphite ainsi que l'accord de maille existant entre ces 2 matériaux[115] pourraient être en faveur d'une réorganisation du carbone résiduel à la surface des feuillets de MoS_2. La présence d'un tel empilement serait toutefois difficilement observable en raison du contraste trop faible des atomes de carbone par rapport à ceux de molybdène.

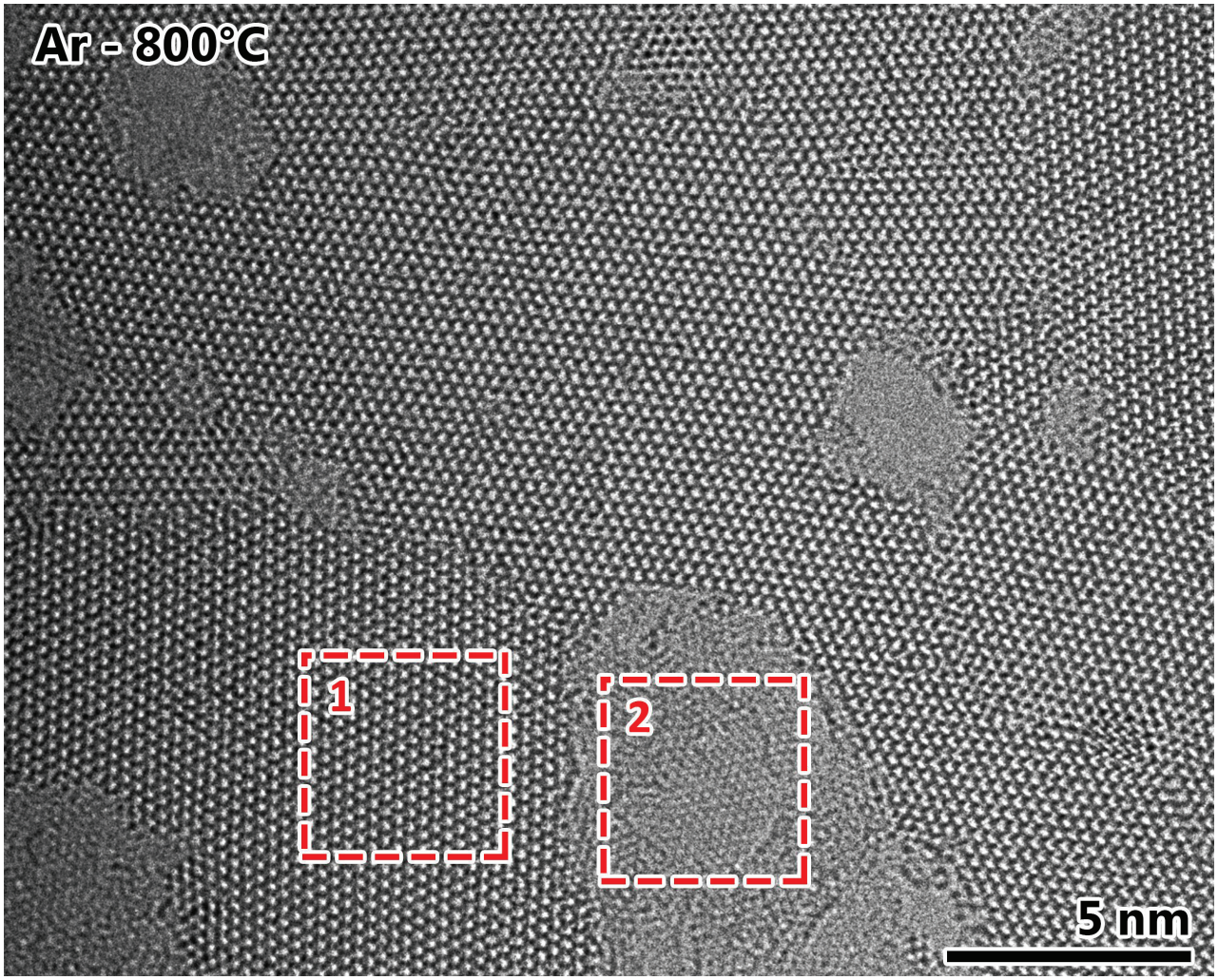


Figure 3.37 : Image TEM (20x25 nm) du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit sous argon à 800°C. La structure hexagonale des monocouches de MoS_2 est parfaitement visible (zone 1). Les zones situées entre deux domaines de MoS_2 présentent également une structuration hexagonale mais à plus petite échelle (zone 2).

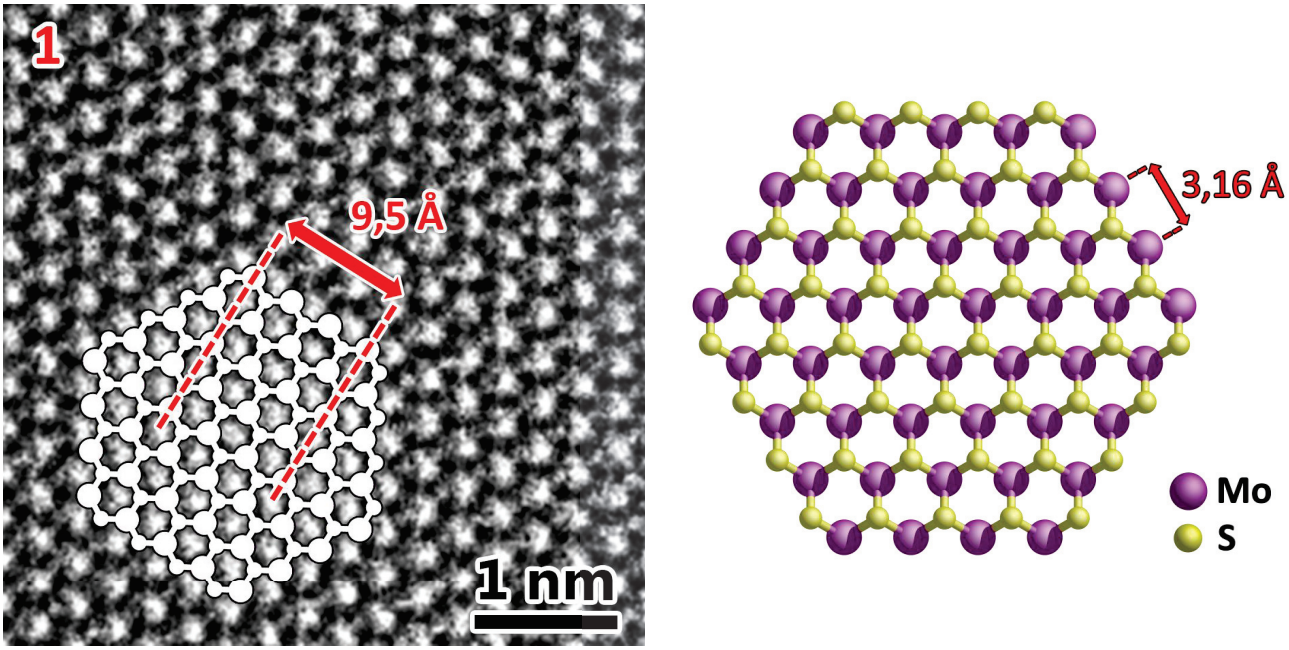


Figure 3.38 : Zoom sur la zone 1 de la Figure 3.37 mettant en évidence la présence d'une monocouche de MoS_2.

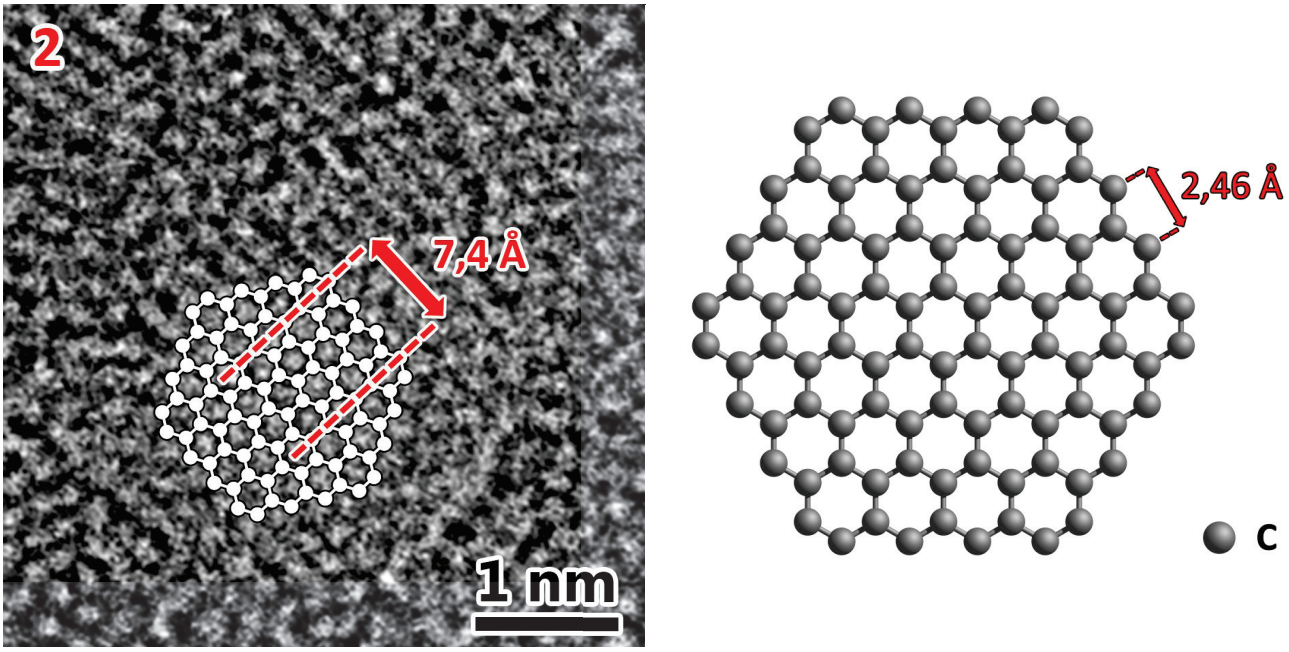


Figure 3.39 : Zoom sur la zone 2 de la Figure 3.37 mettant en évidence la présence de carbone partiellement organisé en réseaux hexagonaux entre les domaines de MoS_2.

L'observation exclusive de monocouches de MoS_2 en microscopie électronique parait toutefois être en léger désaccord avec les énergies de vibration observées en spectroscopie Raman qui indiquent majoritairement la présence de bicouches de MoS_2 (cf. Figure 3.35-**B** page 112). Il semble donc que l'échantillon original contenait deux couches de MoS_2 superposées, puis que l'une d'entre elles a été dissoute en même temps que le support par le traitement à l'acide fluorhydrique. Les cristaux de MoS_2 n'étant attaqués qu'extrêmement

lentement par l'acide fluorhydrique,[22] ce constat est compatible avec l'hypothèse d'une couche d'oxysulfure de molybdène constituant l'interface entre le support de silice et les cristaux de MoS_2 (cf. Figure 3.40).

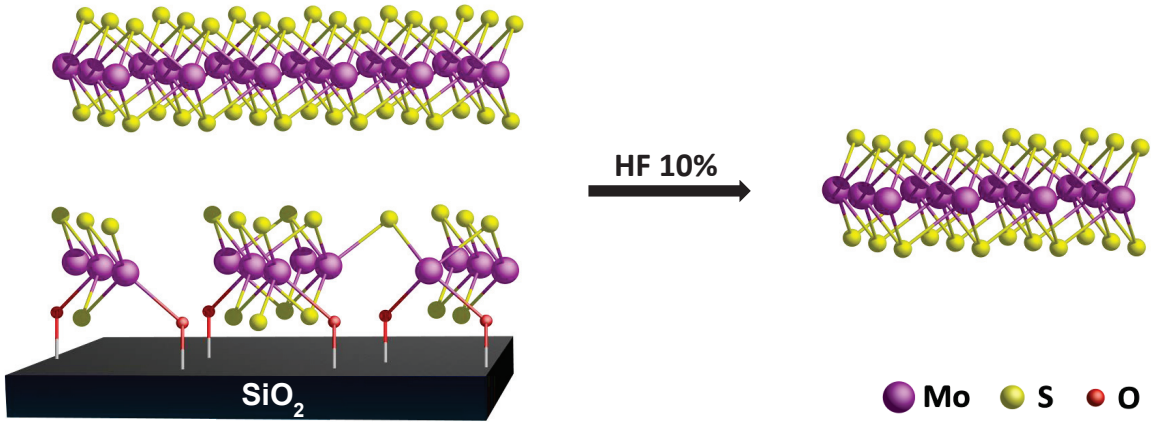


Figure 3.40 : Hypothèse de structure pour la couche de MoS_2 obtenue après recuit à 800°C sous argon permettant de rationnaliser l'interprétation des spectres Raman et XPS, ainsi que l'isolation d'une monocouche après traitement de l'échantillon par de l'acide fluorhydrique.

De plus, la variation de l'écart en énergie observé par spectroscopie Raman entre les modes de vibration dans le plan (E^1_{2g}) et hors du plan (A_{1g}) selon le nombre de feuillets de MoS_2 superposés étant liée à la résonnance des modes de vibration d'un feuillet à un autre,[178] il semble acceptable qu'une couche interfaciale d'oxysulfure de molybdène possédant une géométrie proche de celle d'un feuillet de MoS_2 puisse induire dans le feuillet voisin une modification des énergies vibrationnelles similaire à celle qui aurait été provoquée par la présence d'un second feuillet de MoS_2.

V. 2. b. Échantillon recuit à 450°C sous hydrogène

L'analyse XPS de l'échantillon recuit à 450°C sous hydrogène est très similaire à celle de l'échantillon recuit sous argon à 800°C (cf. Figure 3.41 page 117). Les énergies de liaison confirment la présence d'une phase MoS_2 (doublets Mo $3d_{5/2}$ / Mo $3d_{3/2}$ à 229,0 et 232,1 eV correspondant aux ions Mo^{4+}, et S $2p_{3/2}$ / S $2p_{1/2}$ à 161,9 et 163,0 eV correspondant aux ions S^{2-}) avec toujours la présence petites quantités de molybdène(VI) attribuées à une oxydation superficielle de l'échantillon (doublet Mo $3d_{5/2}$ / Mo $3d_{3/2}$ à 232,1 et 235,2 eV). En revanche, le ratio S^{2-}/Mo^{4+} estimé à partir de l'aire des pics est de 1,8 (contre 1,6 pour l'échantillon précédemment recuit sous argon). La présence d'hydrogène pendant l'étape de recuit provoquant habituellement une légère baisse du ratio S/Mo (cf. Tableau 3.5 page 103), cette différence semble ici plutôt indiquer que le dépôt recuit sous hydrogène était un peu plus épais que celui recuit sous argon, sans doute en lien avec une légère variabilité expérimentale (la commande des vannes étant manuelle et la purge sous flux d'argon probablement insuffisante pour éliminer la totalité des espèces restées adsorbées après chaque pulse).

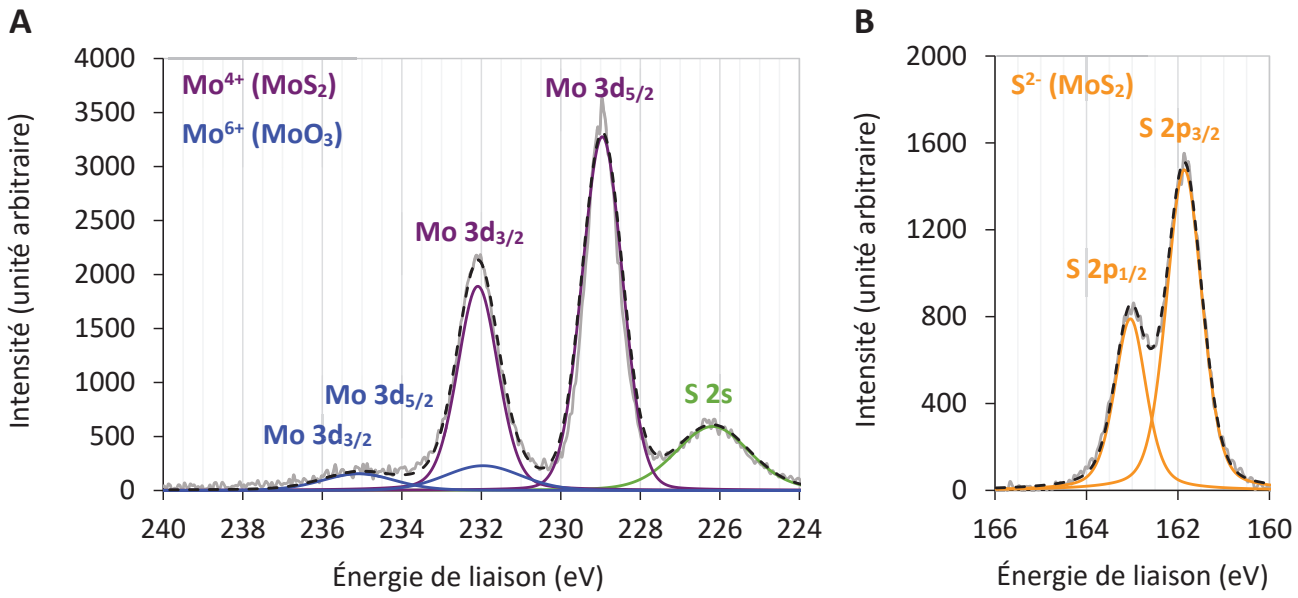


*Figure 3.41: Spectres XPS des niveaux de cœur Mo 3d (figure **A**) et S 2p (figure **B**) pour le dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 450°C sous H_2.*

Le spectre Raman de l'échantillon recuit sous hydrogène à 450°C présente également les deux pics caractéristiques du MoS_2 correspondant aux modes de vibration E^1_{2g} et A_{1g} (cf. Figure 3.42-**A**), mais ces derniers présentent une forte asymétrie et une largeur à mi-hauteur plus importante que ceux du spectre précédemment obtenu pour l'échantillon recuit sous argon à 800°C, indiquant un faible degré de cristallinité ou la présence de défauts structuraux. De plus, l'écart en énergie de 23,9 cm^{-1} entre les modes de vibration A_{1g} et E^1_{2g} correspond à un empilement moyen de 3-4 feuillets de MoS_2 (cf. Figure 3.42-**B**).[178]

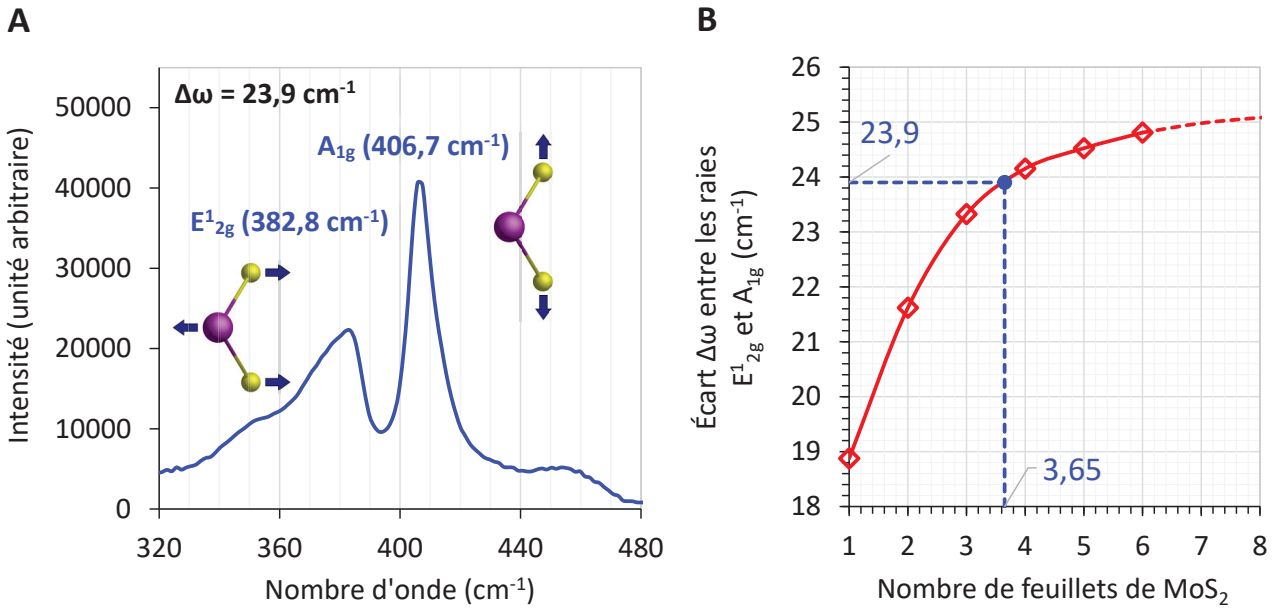


*Figure 3.42 : **A** : Spectre Raman (λ = 532 nm) dans l'intervalle 320-480 cm^{-1} du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 450°C sous hydrogène ; **B** : Analyse du nombre de feuillets de MoS_2 superposés d'après les données publiées.[178]*

L'observation par microscopie en transmission du dépôt recuit à 450°C sous hydrogène révèle la présence d'une couche continue recouvrant intégralement le substrat (cf. Figure 3.43). Contrairement au dépôt recuit sous argon à 800°C qui présentait des domaines d'environ 10 nm parfaitement structurés et tous orientés parallèlement au substrat, celui recuit sous hydrogène est composé d'une multitude de domaines nanocristallins mesurant seulement 1 à 2 nm, orientés aléatoirement dans toutes les directions. Quelques domaines orientées dans le plan du substrat mettent toutefois en évidence une structure hexagonale (zones 1 et 2), avec par endroits la présence de moirés, caractéristiques d'un défaut d'alignement entre plusieurs feuillets de MoS_2 superposés (zone 2).

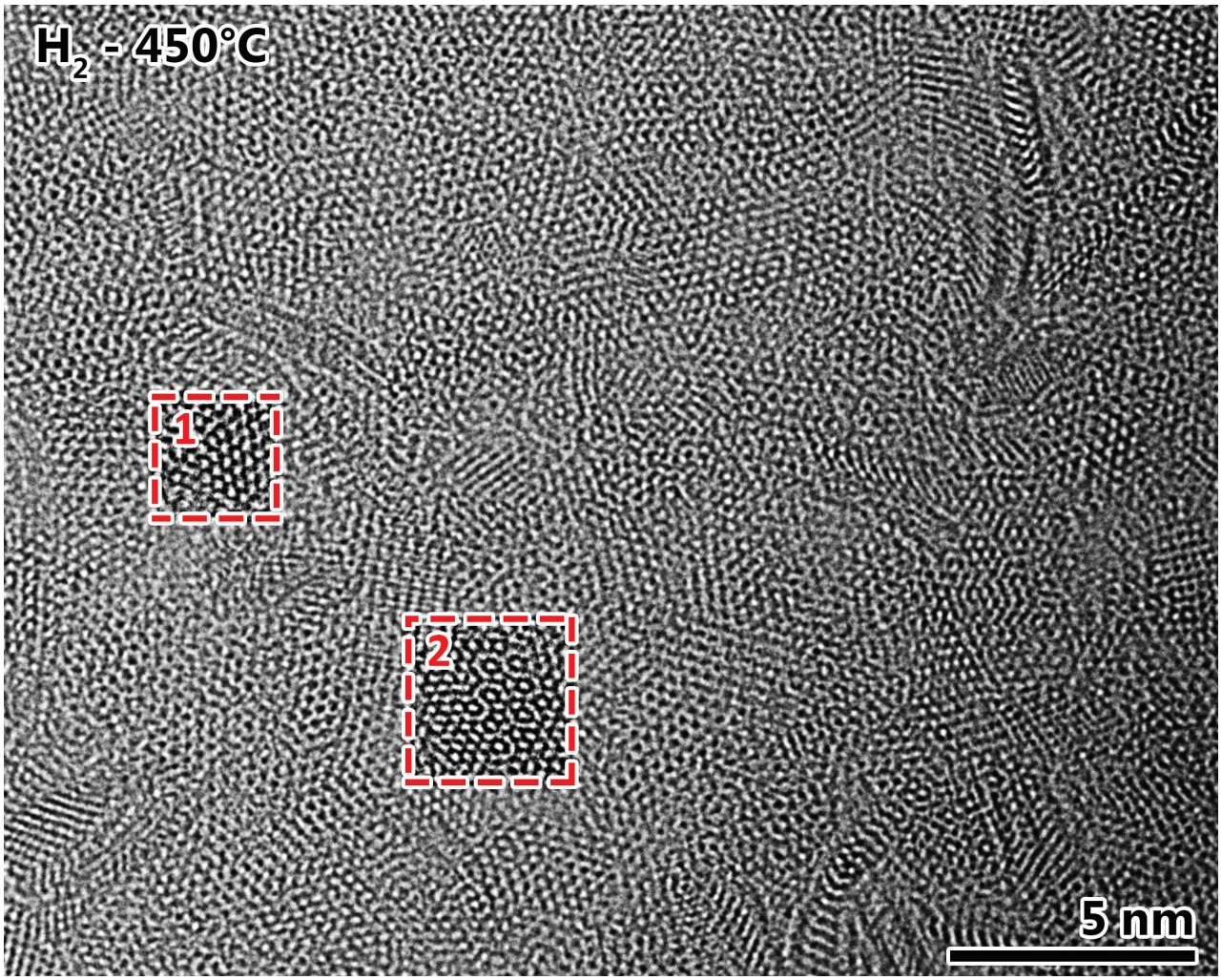


Figure 3.43 : Image TEM (20x25 nm) du dépôt de MoS_2 obtenu après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit sous hydrogène à 450°C.

Le faible degré de cristallinité observé en Raman est donc confirmé par les images TEM. Le dépôt recuit sous hydrogène étant composé de nano-domaines orientés dans une multitude de directions et présentant des défauts structuraux à l'échelle de seulement quelques atomes, il est important de préciser que l'exploitation de l'écart en énergie entre les modes de vibration A_{1g} et E^1_{2g} en Raman nécessite la plus grande prudence, les valeurs de références ayant été établies à partir de feuillets de MoS_2 parfaitement cristallins (obtenus par exfoliation à partir de cristaux de molybdénite naturelle).[178]

Même si l'utilisation de conditions de recuit plus douces (450°C sous hydrogène) n'a pas permis d'obtenir des domaines monocristallins, confirmant la nécessité, même en présence d'hydrogène, de devoir chauffer au moins à 550°C pour cristalliser correctement une monocouche de MoS_2 sur un substrat amorphe,[124] la comparaison entre la morphologie des couches recuites à 800°C sous argon ou à 450°C sous hydrogène est particulièrement intéressante. En effet, si l'analyse par microscopie électronique des dépôts réalisés sur nanobilles de silice pouvait donner la sensation que le degré de cristallinité était à peu près identique pour ces deux conditions de recuit (domaines cristallins d'environ 5-10 nm), l'observation à très haute résolution et en vue de dessus du même dépôt réalisé sur substrat plan et recuit à 450°C sous hydrogène révèle la présence de défauts structuraux à une échelle quasi-atomique (cf. Figure 3.44 page 120).

Le fait que des distances inter-feuillets de 0,65 nm soient visibles dans des échantillons de MoS_2 possédant un très faible degré de cristallinité peut s'expliquer par le processus de cristallisation séquentiel qui avait été proposée par J. C. Wildervanck et al. déjà en 1964 (cf. Figure 1.3 page 8).[26] Ainsi, au cours du recuit, le sulfure de molybdène commence à s'organiser en feuillets distincts à partir de 150°C,[132] puis adopte progressivement une structure hexagonale au sein de chaque feuillet. Il est ensuite nécessaire d'atteindre au moins 550-650°C pour obtenir des domaines cristallins exempts de défauts structuraux, l'alignement de tous les feuillets dans la géométrie 2H (pour des dépôts épais) nécessitant des températures encore plus élevées (1000-1100°C).

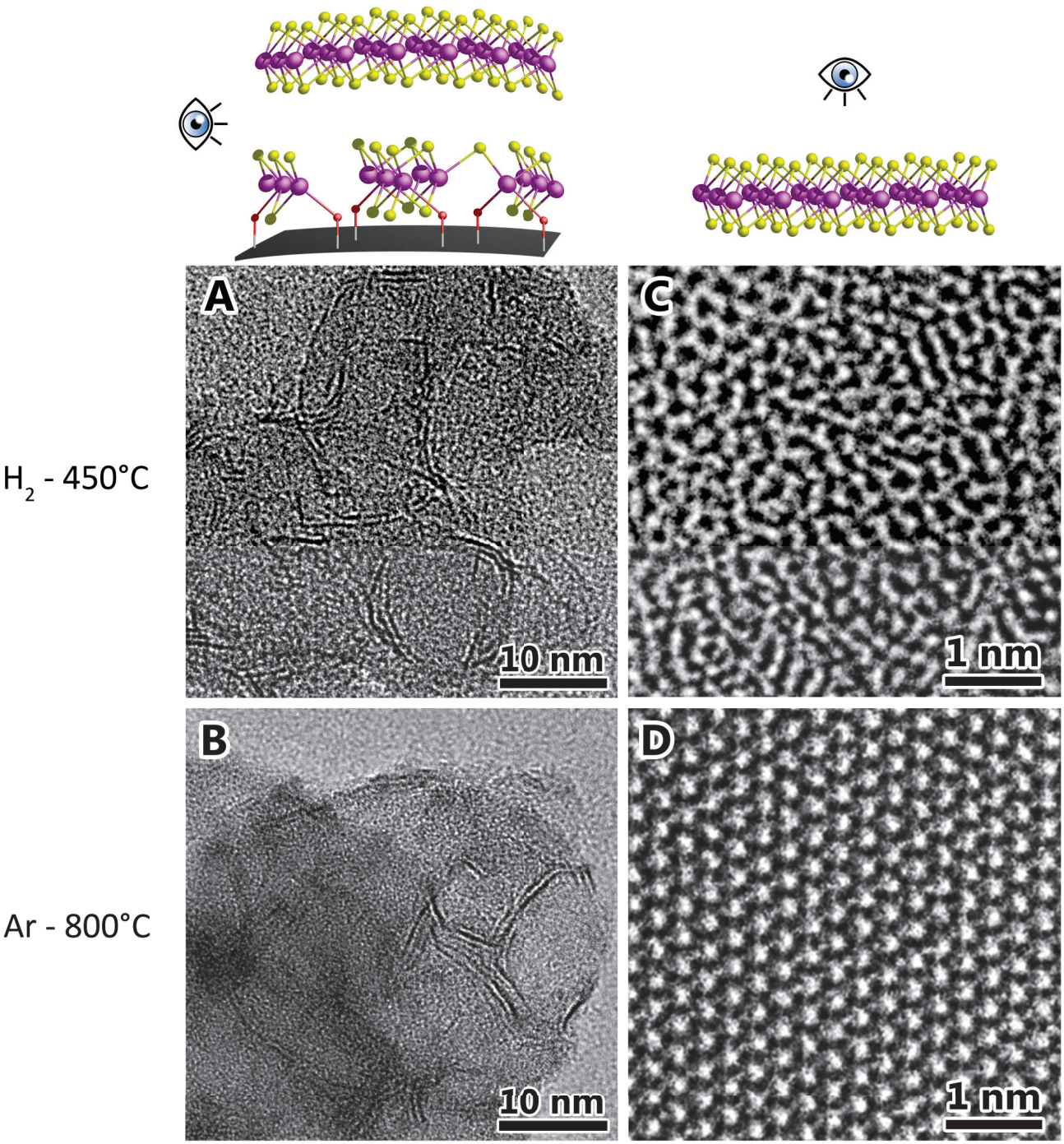


*Figure 3.44 : **A** : Image TEM (vue transversale) du dépôt de MoS_2 obtenu sur nanobilles de silice après 3 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-éthanedithiol à 50°C), puis recuit à 450°C sous hydrogène ou **B** : 800°C sous argon ; **C** : Image TEM en vue de dessus du dépôt de MoS_2 obtenu sur wafer (SiO_2/Si) dans les mêmes conditions, puis recuit à 450°C sous hydrogène ou **D** : 800°C sous argon.*

V. 3. Nature de l'interface SiO_2-MoS_2

Que le dépôt soit réalisé sur nanobilles de silice ou sur un wafer de silicium oxydé en surface, les ratios S/Mo obtenus après recuit à 450°C sous hydrogène ou à 800°C sous argon sont systématiquement inférieurs à 2. Pourtant l'observation microscopique du dépôt recuit à 800°C sous argon indique la présence de domaines cristallins de sulfure de molybdène exempts de défauts structuraux, donc localement stœchiométriques. Les analyses XPS indiquant un ratio S^{2-}/Mo^{4+} de seulement 1,6 pour les dépôts recuits à 800°C sous argon, nous avons émis l'hypothèse que ce défaut global de soufre était lié à la présence d'une couche interfaciale d'oxysulfure de molybdène(IV), rationalisant ainsi les incohérences entre l'analyse des spectres Raman (cf. Figure 3.40 page 116). Cette hypothèse est également cohérente avec une conservation du degré d'oxydation 4 du molybdène ainsi que des liaisons Mo–O (créées lors du premier pulse ALD par la réaction du précurseur $Mo(NMe_2)_4$ avec les silanols de surface) au cours de l'étape de recuit (cf. Figure 3.45).

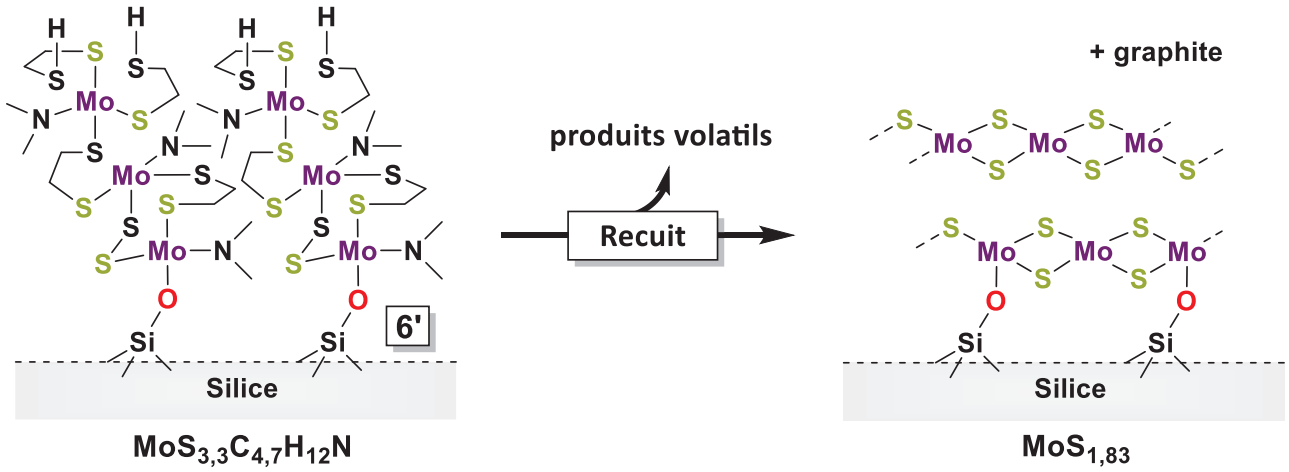


Figure 3.45 : Représentation moléculaire de la décomposition thermique du thiolate de molybdène obtenu après 3 cycles ALD conduisant à la formation d'une monocouche de MoS_2 sur une interface d'oxysulfure de molybdène(IV) liée au support de silice de manière covalente. Les structures proposées sont hypothétiques et ne tiennent pas compte de l'azote résiduel après recuit.

La preuve directe de la présence d'une telle couche interfaciale semble difficilement accessible et nécessiterait de retirer intégralement la couche de MoS_2 sans détériorer l'interface, puis d'analyser cette dernière par EXAFS/XANES afin de résoudre l'environnement chimique des atomes de molybdène. Cependant, si le défaut global de soufre par rapport à une phase MoS_2 pure est uniquement lié à cette couche interfaciale, le ratio S/Mo devrait augmenter avec l'épaisseur du dépôt jusqu'à tendre vers 2, apportant une preuve indirecte de son existence.

Plusieurs échantillons ont donc été préparés par ALD à partir des précurseurs $Mo(NMe_2)_4$ et 1,2-éthanedithiol dans les mêmes conditions que précédemment (procédure décrite en partie II. 2. d du chapitre 4, page 144) mais en faisant varier le nombre de cycles (2, 3 et 8 cycles). Les échantillons ont ensuite été recuits 30 minutes sous hydrogène à 450°C puis analysés par spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDXRF) afin de déterminer les ratios S/Mo (cf. Tableau 3.6 et Figure 3.46-**A** page 122).

Tableau 3.6 : Quantités de soufre et de molybdène déterminées par WDXRF dans les échantillons obtenus après 2, 3 et 8 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-ethanedithiol à 50°C), puis recuits à 450°C sous hydrogène.

Nombre de cycles ALD	Masse surfacique Mo+S (µg/cm²)	Mo (% at.)	S (% at.)	Ratio S/Mo
2	0,45	36,01%	63,99%	1,78
3	1,31	34,84%	65,16%	1,87
8	3,39	33,66%	66,34%	1,97

L'analyse des ratios S/Mo en fonction du nombre de cycles ALD effectués révèle bien après recuit une augmentation de la teneur en soufre lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (ratio S/Mo passant de 1,78 pour 2 cycles à 1,97 pour 8 cycles). Cette observation confirme que le défaut en soufre observé dans les dépôts de MoS_2 obtenus par ALD est majoritairement lié à la structure de l'interface. De plus les ratios S/Mo obtenus expérimentalement se rapprochent des ratios attendus si l'on considère que les liaisons Mo(IV)–O créées au premier pulse sont conservées après le recuit et que le reste du dépôt est exclusivement converti en MoS_2 stœchiométrique (cf. Figure 3.46-**B**). Cette hypothèse peut se traduire par l'équation S/Mo = (4n-1)/2n (après n cycles ALD puis recuit de l'échantillon, 1 site de formule $MoO_{0,5}S_{1,5}$ est créé à l'interface pour (n-1) unités MoS_2, conduisant à un dépôt de formule générale $Mo_nO_{0,5}S_{2(n-1)+1,5}$).

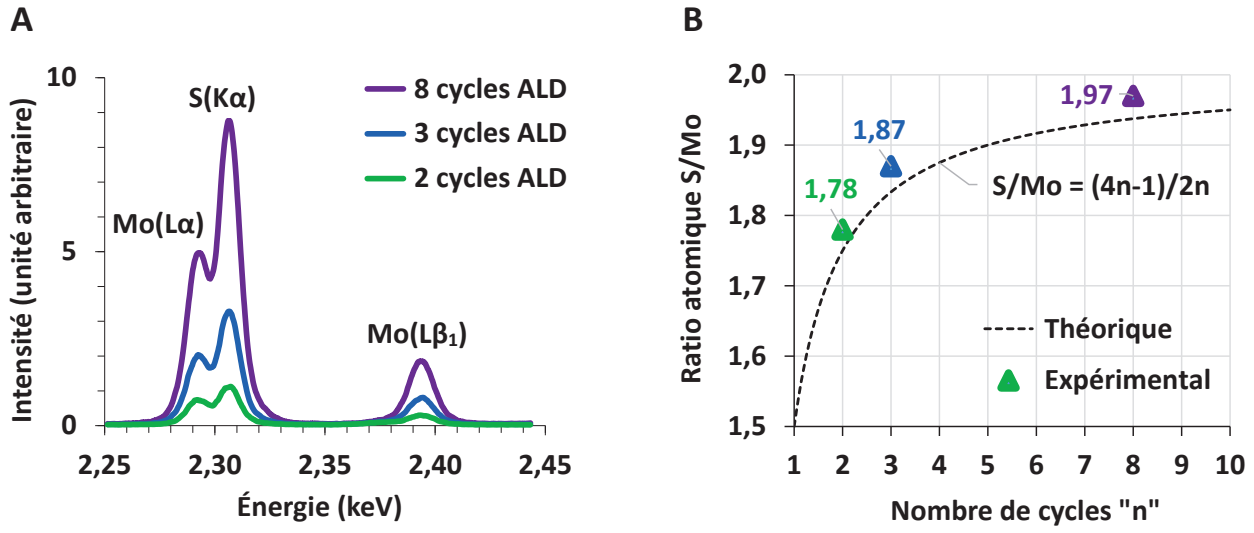


*Figure 3.46 : **A** : Spectre de fluorescence X des échantillons obtenus après 2, 3 et 8 cycles ALD ($Mo(NMe_2)_4$ + 1,2-ethanedithiol à 50°C) puis recuits à 450°C sous hydrogène ; **B** : Corrélation des ratios S/Mo obtenus avec le nombre de cycles ALD effectués, et comparaison avec le modèle établi d'après la structure proposée en Figure 3.45 (page 121).*

Toutefois, la quantité déposée après 3 cycles ALD (51 Mo/nm², cf. Tableau 3.7 page 123) est beaucoup plus élevée que ce qui avait été obtenu lors du dépôt sur poudre (4,4 Mo/nm², cf. Tableau 3.4 page 101), mettant en évidence un régime pseudo-CVD dans le réacteur utilisé,

sans doute lié au manque d'efficacité du cycle de purge (la purge pour le dépôt sur poudre était de 30 min sous vide secondaire alors qu'elle n'est que de 5 min sous flux d'argon pour les dépôts sur wafer) . Ce problème ne remet pas en cause le fait que le ratio S/Mo tende vers 2 lorsque l'épaisseur du dépôt augmente et que le déficit global en soufre soit lié à la couche interfaciale, mais il explique la variabilité des épaisseurs obtenues d'un échantillon à un autre et souligne la nécessité de transférer le procédé sur un réacteur industriel si l'on souhaite maîtriser l'épaisseur déposée à l'échelle d'une monocouche de MoS_2.

Tableau 3.7 : Exploitation des données du Tableau 3.6 (page 122) en considérant un dépôt idéal (parfaitement continu et constitué de feuillets de MoS_2 orientés exclusivement dans le plan du substrat).

Nombre de cycles ALD	***Formule***	***Masse molaire (g/mol)***	***Masse surfacique Mo+S (µg/cm²)***	***Densité surfacique (Mo/nm²)***	***Nombre de feuillets de MoS_2****	***Épaisseur du dépôt† (nm)***
2	$MoS_{1,78}$	153,03	0,45	18	1,5	0,9
3	$MoS_{1,87}$	155,91	1,31	51	4,4	2,7
8	$MoS_{1,97}$	159,12	3,39	128	11,1	6,8

**Le nombre de feuillets de MoS_2 est calculé à partir des densités surfaciques en molybdène en considérant 11,56 Mo/nm² dans un feuillet de MoS_2 hexagonal (3 atomes de molybdène par hexagone de 3,16 Å de côté, cf. Figure 2.22 page 56).*

†L'épaisseur du dépôt est calculée à partir du nombre de feuillets de MoS_2 en considérant une distance de 6,16 Å entre 2 feuillets.[21]

Ces résultats indiquent que les ratios S/Mo systématiquement inférieurs à 2 constatés pour les couches minces de sulfure de molybdène obtenues par ALD ne sont pas liés à un défaut de soufre au sein des cristaux de MoS_2, et que les atomes de molybdène qui en sont à l'origine sont très majoritairement ceux situés à l'interface SiO_2/MoS_2 et liés au substrat de manière covalente. Cette caractéristique, causée par l'utilisation de procédés à basse température sur silice hydroxylée, était sans doute également à l'origine des faibles ratios S/Mo ou S/W constatés dans le chapitre précédent pour des dépôts de MoS_2 ou WS_2 mesurant seulement 1 ou 2 nm d'épaisseur.

Conclusions et perspectives

Ainsi, nous avons pu identifier un couple original de précurseurs (le 1,2-éthanedithiol et le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)) qui a permis de déposer par ALD une couche amorphe de thiolate de molybdène suffisamment mince et uniforme pour être convertie en une monocouche de MoS_2 après recuit thermique à 800°C sous atmosphère inerte.

Dans un premier temps, un dépôt sur nanobilles de silice prétraitées à 500°C a permis, par une approche de chimie organométallique de surface, de valider le caractère autolimitant et la propagation des réactions se produisant à chaque pulse, puis de comprendre en partie les mécanismes réactionnels impliqués au cours du dépôt ainsi que de l'étape de recuit. Le transfert du procédé ALD sur wafer de silicium (grâce à un réacteur fabriqué sur mesure) a ensuite conduit, après recuit à 800°C sous argon, à l'obtention exclusive de monocouches de MoS_2 recouvrant près de 70% de la surface du substrat. Bien que l'étude du recuit sous hydrogène à 450°C n'ait pas donné les résultats escomptés, ne révélant qu'une faible influence de la présence d'hydrogène sur la température de cristallisation et la diminution du résiduel de carbone, sa mise en parallèle avec les résultats obtenus après recuit à 800°C sous argon a toutefois mis en évidence que la formation de feuillets distincts s'effectuait à relativement basse température, confirmant le processus de cristallisation séquentiel proposé par J. C. Wildervanck,[26] ainsi que la nécessité, même sous hydrogène, d'avoir recours à des températures élevées (> 550°C) pour obtenir des domaines monocristallins.

L'étude par fluorescence X de la variation de composition du dépôt en fonction de l'épaisseur déposée a finalement permis d'élaborer d'une hypothèse quant à la structure de la couche interfaciale constituant la jonction SiO_2-MoS_2 (couche d'oxysulfure de molybdène(IV) liée au substrat par des ponts Si–O–Mo), révélant l'origine des faibles ratios S/Mo constatés tout au long de ce travail.

De nombreuses pistes restent toutefois à explorer en vue de valoriser cette nouvelle approche par ALD à basse température :

- ***Diminution de la contamination en carbone et en azote***

Une caractéristique notoire du procédé de dépôt proposé dans ce chapitre (pouvant se révéler gênante ou bénéfique selon l'application visée)[99] est la présence d'une grande quantité de carbone qui s'organise en réseaux graphitiques lors du recuit. Son origine a été attribuée au processus de décomposition des ligands 1,2-éthanedithiolate, et l'utilisation d'hydrogène sulfuré comme précurseur du soufre (en privilégiant, conformément à notre approche, une production *in situ*),[258] pourrait permettre l'obtention de dépôts exempts de carbone.

Si la réactivité du H_2S seul est insuffisante, le couplage à un plasma hydrogéné (permettant la formation de radicaux $H^\bullet$ et $HS^\bullet$)[259] peut également être envisagé pour forcer la substitution du dernier ligand diméthylamino à basse température.

- ***Formation de structures hybrides MoS_2/WS_2***

Outre le contrôle ultime de l'épaisseur déposée, l'avantage d'une approche par ALD réside également dans la possibilité de former des structures « sandwiche » avec différents matériaux. En particulier, il a été démontré qu'une bicouche MoS_2/WS_2 possédait des propriétés optoélectroniques tout à fait remarquables avec la possibilité de générer une paire électron-trou (transfert d'un électron de la couche de WS_2 vers la couche de MoS_2) par photo-activation en seulement 50 femtosecondes.[282] La synthèse de ce type d'hétérostructures par ALD nécessite cependant de trouver des précurseurs de molybdène et de tungstène possédant une fenêtre ALD commune. Le composé $W(NMe_2)_4$ n'existant pas, nous avons choisi de tester les composés $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ et $W(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$, qui sont commercialisés en tant que précurseurs ALD pour le dépôt de nitrures[210, 283] et thermiquement stables jusqu'à 300°C. Les tentatives d'obtenir des dépôts de MoS_2 et WS_2 par ALD à partir de ces précurseurs ont malheureusement toutes été infructueuses en raison du manque de réactivité des liaisons Mo=N et W=N, qui n'ont pu être substituées ni par le 1,2-éthanedithiol, ni même par le disulfure de carbone à 300°C. Sachant que le composé $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ a été utilisé pour le dépôt de MoO_3 par ALD à seulement 50°C avec un plasma d'oxygène,[212] il serait intéressant d'évaluer sa réactivité vis-à-vis d'un plasma H_2/H_2S, éventuellement généré *in situ* par un mélange H_2/DEDS.[259]

- ***Optimisation de la synthèse du précurseur $Mo(NMe_2)_4$***

Le composé $Mo(NMe_2)_4$ étant le précurseur ALD du molybdène(IV) possédant le meilleur compromis entre volatilité, réactivité et stabilité thermique, il serait intéressant de pouvoir le préparer à faible coût. Pourtant son rendement de synthèse reste désespérément bas, qu'il soit préparé à partir de $MoCl_5$ dans le THF ou du complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$ dans l'éther diéthylique. Faute d'explications rationnelles, on peut noter une certaine similarité avec la synthèse du complexe $Mo(St\text{-}Bu)_4$ à partir de $MoCl_4$ et de tert-butylthiolate de lithium,[228] pour laquelle les auteurs ont obtenu un rendement de 45% dans le DME, et pris la peine de mentionner que les rendements étaient particulièrement mauvais lorsque le THF était utilisé comme solvant. Une nouvelle tentative en utilisant du DME comme solvant et le complexe $MoCl_4(DME)_2$ comme précurseur du molybdène serait peut-être une nouvelle piste.

Conclusions générales

En réponse à la nécessité de développer des méthodes d'élaboration industriellement viables pour la synthèse de couches 2D de dichalcogénures de métaux de transition, en particulier MoS_2, le potentiel d'une approche à basse température par des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur a été évalué. Cette stratégie était issue d'une réflexion autour de deux problématiques liées à l'utilisation des procédés de CVD à haute température actuellement développés pour la synthèse de dichalcogénures 2D : d'une part un budget thermique élevé lié à des croissances extrêmement lentes et à la nécessité de maintenir des températures très élevées (> 550°C) pendant toute la durée du procédé, et d'autre part l'utilisation de précurseurs trop peu volatils (MoO_3 et S) ou trop toxiques (H_2S) pour permettre leur utilisation dans des réacteurs industriels. Nous avons donc testé deux méthodes de dépôt, la CVD et l'ALD, dans le but d'obtenir à basse température des couches de sulfure de molybdène amorphes suffisamment minces et uniformes pour permettre la cristallisation d'une monocouche de MoS_2 après recuit thermique, tout en privilégiant l'utilisation de précurseurs industriellement viables. Pour chacune de ces méthodes, un couple de précurseurs répondant aux objectifs fixés a été identifié, leur réactivité chimique a été étudiée afin d'optimiser les paramètres expérimentaux, puis leur potentiel pour l'obtention de monocouches de MoS_2 a été évalué.

L'utilisation des couples $Mo(CO)_6$/1,2-éthanedithiol et $W(CO)_6$/1,2-éthanedithiol en CVD pulsée a permis l'obtention de couches amorphes de 1,2-éthanedithiolate de molybdène ou de tungstène respectivement à 145°C et 220°C sur des wafers de silicium oxydés (SiO_2/Si). Un recuit thermique rapide (30 min à 800°C sous argon) a ensuite permis l'obtention de nanocristaux de MoS_2 et WS_2 de seulement quelques feuillets d'épaisseur. Si un mauvais ajustement des paramètres expérimentaux dans le cas du molybdène a pu conduire à la formation de petites quantités de molybdène métallique entravant la cristallisation du MoS_2 au cours du recuit, l'expérience avec le tungstène a démontré la possibilité d'obtenir un mélange de monocouches et de bicouches de WS_2 avec un excellent taux de recouvrement de la surface (environ 80%).

Dans le contexte d'une approche par CVD à basse température, l'intérêt des précurseurs choisis est multiple : les précurseurs métalliques $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ ont la caractéristique d'interagir fortement avec le substrat de silice, favorisant un bon recouvrement de la surface et réduisant le phénomène d'agrégation, et l'utilisation du 1,2-éthanedithiol comme précurseur soufré permet d'assurer une sulfuration complète en formant des ligands 1,2-éthanedithiolate dont le processus de décomposition limite la perte de soufre pendant le recuit (libération d'éthylène et formation de polysulfures). De plus l'absence totale de réactivité entre les précurseurs à température ambiante contribue à l'uniformité du dépôt en évitant la formation de particules solides dans le flux, quelle que soit la pression de travail. Cette approche de CVD à basse température s'avère donc être un moyen efficace d'obtenir des couches minces (1-3 monocouches) de MoS_2 et WS_2 à partir de précurseur disponibles, peu toxiques, faciles à manipuler et suffisamment volatils pour être utilisés dans un réacteur

de CVD industriel, tout en réduisant le budget thermique au strict minimum nécessaire pour induire la cristallisation du dépôt. Les couches minces obtenues dans ces conditions contiennent toutefois d'un résiduel important de carbone (ratios C/Mo à environ 0,8) provenant vraisemblablement d'une décomposition incomplète des ligands 1,2-éthanedithiolate. Selon l'application visée, il pourrait être nécessaire de la réduire, soit par une adaptation des conditions de dépôt ou de recuit (assistance plasma ou activation photochimique), soit par l'identification d'un précurseur alternatif au 1,2-éthanedithiol.

En ce qui concerne l'ALD, l'utilisation du couple de précurseurs $Mo(NMe_2)_4$/1,2-éthanedithiol a permis l'assemblage d'une couche de 1,2-éthanedithiolate de molybdène sur silice à 50°C avec une uniformité et un contrôle de l'épaisseur bien supérieurs à ceux obtenus en CVD avec le couple $Mo(CO)_6$/1,2-éthanedithiol. Un recuit thermique rapide (30 min à 800°C sous argon) du dépôt obtenu après 3 cycles ALD a permis l'obtention d'une monocouche de MoS_2 composée de domaines cristallins jointifs d'environ 10-20 nm de largeur et recouvrant 75% de la surface du substrat. L'analyse de ce dépôt par XPS n'a pas révélé d'azote résiduel (contrairement aux échantillons obtenus sur silice en poudre) et le défaut apparent en soufre (S/Mo = 1,6) a pu être rationnalisé par la formation d'une couche intermédiaire d'oxysulfure de molybdène constituant l'interface SiO_2/MoS_2. Cependant, de grandes quantités de carbone résiduel ont été détectées, et l'observation du dépôt par microscopie électronique en transmission a mis en évidence sa ségrégation lors du recuit et sa réorganisation en réseaux hexagonaux (carbone graphitique) visibles au niveau des zones non recouvertes par MoS_2.

Cette approche par ALD à basse température a donc prouvé sa capacité à fournir un contrôle atomique de l'épaisseur déposée, notamment grâce à l'utilisation du complexe $Mo(NMe_2)_4$, dont l'extrême réactivité a conduit à l'obtention exclusive de monocouches de MoS_2 avec un taux de couverture bien supérieur à celui obtenu avec le couple $MoCl_5$/H_2S (qui était jusque-là le seul à avoir permis de former des monocouches de MoS_2 via un procédé d'ALD).[128] Comme pour l'approche par CVD, la présence de carbone résiduel semble toutefois intrinsèquement liée à l'utilisation du 1,2-éthanedithiol et même un recuit sous hydrogène ne permet pas de l'éliminer totalement. L'utilisation d'hydrogène sulfuré comme précurseur du soufre (en privilégiant sa production *in situ*)[258-259] ou la mise en place d'un procédé indirect passant par la formation d'un oxyde puis sa sulfuration à haute température (à condition que le substrat tolère un recuit réactif) semblent donc être les seules voies de recours pour des applications où la présence de carbone serait préjudiciable.

Enfin une problématique commune aux deux approches (CVD et ALD) et liée à l'utilisation d'un substrat amorphe est l'obtention de domaines cristallins orientés dans des directions aléatoires du plan et conduisant à la formation de joints de grains très irréguliers. Le recours à des substrats épitaxiés pour des procédés de CVD à haute température ayant prouvé sa capacité à induire une orientation préférentielle des domaines cristallins de MoS_2,[113-117] leur utilisation pourrait se révéler bénéfique pour nos deux approches, permettant l'obtention de joints de grains commensurables qui pourraient fusionner en monocristaux plus larges au cours de l'étape de recuit. Dans le cas de l'ALD, il est néanmoins nécessaire de s'assurer que ces substrats soient suffisamment fonctionnalisés, de manière à garantir une couverture de surface équivalente à celle obtenue sur silice.

Chapitre 4 - Partie expérimentale

I. Méthodes de synthèse des précurseurs et préparation des substrats

I. 1. Généralités

Les synthèses et purifications de produits sensibles à l'air et/ou à l'humidité ont été réalisées en utilisant les techniques de Schlenk usuelles (utilisation de rampes vide/argon). Avant leur utilisation, les solvants ont été séchés à l'aide d'un système de purification MBraun SPS-800 (pour le pentane et l'éther diéthylique) ou sur tamis moléculaire 4Å, puis dégazés par 2 cycles de *Freeze-Pump-Thaw* (congélation sous argon - traitement sous vide dynamique - décongélation sous vide statique). Les transferts et pesées ont été réalisés sous argon dans une boite à gants contenant moins de 0,1 ppm d'oxygène et d'eau.

Les opérations de déshydroxylation, de recuit, ou de désorption sous haut vide (10^{-4} - 10^{-5} Torr) ont été effectuées à l'aide d'une rampe conçue au laboratoire C2P2 pour la chimie organométallique de surface (cf. Figure 4.1). Le système est composé d'un groupe de pompage, d'une rampe en verre (type rampe de synthèse) et d'un piège refroidi dans l'azote liquide. Le groupe de pompage est composé d'une pompe à palettes (vide primaire) et d'une pompe turbomoléculaire (vide secondaire) dont la mise en route et la connexion à la rampe sont automatisés par un contrôleur Siemens SIMATIC relié à des électrovannes et capteurs de pression.[284]



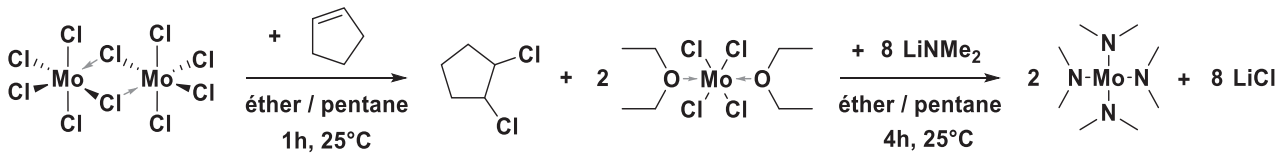
Figure 4.1 : Photographie d'une rampe à haut vide au laboratoire C2P2.

Les composés soufrés liquides utilisés pour le dépôt en phase vapeur (CVD ou ALD) ont été préalablement séchés sur tamis moléculaire 4Å et dégazés par barbotage d'argon. Les caractéristiques ainsi que la provenance de tous les réactifs utilisés sont indiquées en Annexe I. 1 (page 154).

I. 2. Procédures de synthèse des précurseurs

I. 2. a. Synthèse du tetrakis(diméthylamino)molybdène(IV) : $Mo(NMe_2)_4$

Le précurseur $Mo(NMe_2)_4$ a été synthétisé avec un rendement de 8% par réaction du diméthylamidure de lithium avec le complexe $MoCl_4(Et_2O)_2$, lui-même obtenu par réduction de $MoCl_5$ dans l'éther en présence de cyclopentène.



9,2 mL de cyclopentène (100 mmol, 7,1 g) et 0,5 mL d'amalgame NaK sont ajoutés à un mélange dégazé de pentane (40 mL) et d'éther diéthylique (250 mL) dans un Schlenk de 500 mL. Le mélange est agité 12h sous argon à température ambiante puis intégralement distillé sous vide vers un second Schlenk de 500 mL refroidi à -196°C et contenant 18 g de $MoCl_5$ (65 mmol). La solution noire obtenue est ramenée à température ambiante puis maintenue sous agitation magnétique (environ 30 min) jusqu'à observer une décoloration franche, accompagnée de la précipitation du complexe orange $MoCl_4(Et_2O)_2$.

La suspension obtenue est refroidie à -50°C, puis 17,5 g de diméthylamidure de lithium (325 mmol) sont introduits sous argon en une seule portion. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 0°C dans un bain de glace sous forte agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène de couleur rouge grenat (réaction extrêmement exothermique), puis chauffé à 25°C pendant 4h.

Le solvant est finalement évaporé sous vide à 25°C, laissant une pâte bitumineuse au fond du Schlenk. Le produit de la réaction, $Mo(NMe_2)_4$, est directement sublimé à partir du résidu (60°C ; 0,01 Torr) sous forme de cristaux violets foncés extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité (1,42 g isolés ; 8% par rapport à $MoCl_5$).

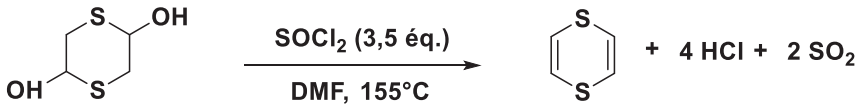
Analyse élémentaire : 35,1% Mo ; 35,6 % C ; 20,3% N (composition requise pour $Mo(NMe_2)_4$: 35,2% Mo ; 35,3 % C ; 20,6% N).

RMN ^{1}H (C_6D_6, 300 MHz) : 3,28 ppm (s, 24H) ;

RMN ^{13}C (C_6D_6, 75 MHz) : 49,96 ppm (cf. Annexe I. 2. a page 155)

I. 2. b. Synthèse de la 1,4-dithiine

La 1,4-dithiine a été synthétisée avec un rendement de 32% par déshydratation du 2,5-dihydroxy-1,4-dithiane d'après une procédure adaptée de la littérature.[285]



11 g de 2,5-dihydroxy-1,4-dithiane (70 mmol) sont introduits dans un ballon bicol d'un litre contenant 500 mL de DMF dégazé. Un second ballon bicol de contenance identique est connecté d'une part au premier par un tube coudé et d'autre part à un bulleur contenant une solution aqueuse de potasse à 100g/L, puis l'ensemble du système est inerté à l'argon. 30 g de chlorure de thionyle (250 mmol) sont ensuite ajoutés à 0°C dans le premier ballon puis le mélange réactionnel est chauffé à 170°C. Le reflux est maintenu jusqu'à ce que la quasi-totalité du contenu du premier ballon ait été distillée dans le second.

Le distillat (contenant un mélange DMF/1,4-dithiine/$SOCl_2$) est alors transféré dans une ampoule à décanter avec 500 mL d'éther diéthylique et 50 mL de saumure. La phase organique est successivement lavée avec deux portions de 150 mL d'eau distillée, deux portions de 150 mL d'une solution saturée en bicarbonate de sodium et 150 mL de saumure, puis séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée. La 1,4-dithiine est ainsi isolée pure sous forme d'une huile jaune stable à l'air (2,7 g isolés ; 32% par rapport au 2,5-dihydroxy-1,4-dithiane).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz) : 6,14 ppm (s, 4H) ;

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz) : 121,27 ppm (cf. Annexe I. 2. g page 163)

À température ambiante, la 1,4-dithiine se décompose spontanément en thiophène et en soufre élémentaire pouvant lui donner une coloration rouge. Elle doit être conservée à basse température.

I. 2. c. Synthèse de thiolates de molybdène à partir de $Mo(CO)_6$

1,5 g d'hexacarbonylmolybdène (5,6 mmol), 5 g de disulfure de diméthyle ou de 1,2-éthanedithiol (52 mmol), et 50 ml de décane dégazé sont introduits dans un ballon bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé 2h à 150°C sous flux d'argon, conduisant à la formation d'un précipité brun. Au cours de la réaction, l'hexacarbonylmolybdène sublimé sur les parois du réfrigérant est régulièrement réintroduit dans le milieu réactionnel.

Le solvant et l'excès de disulfure de diméthyle (ou de 1,2-éthanedithiol) sont ensuite évaporés sous vide à 100°C, puis le solide obtenu est séché 12h sous haut vide (10^{-5} Torr) à température ambiante. Le rendement par rapport à $Mo(CO)_6$ est quantitatif.

Analyse élémentaire (disulfure de diméthyle) : 38,1 % Mo ; 39,4 % S ; 19,2 % C ; 4,3 % H.

Analyse élémentaire (1,2-éthanedithiol) : 37,7 % Mo ; 46,1 % S ; 12,9 % C ; 2,28 % H.

I. 3. Préparation et caractéristiques des substrats

I. 3. a. Nanobilles de silice

L'étude des mécanismes de dépôt par ALD a été réalisé sur une silice AEROSIL® 200 (Evonik) constituée d'agglomérats de nanobilles mesurant entre 15 et 20 nm de diamètre et développant une surface spécifique de 200 m^2/g. Cette forme de silice étant hydrophobe et extrêmement pulvérulente, elle est dans un premier temps réhydroxylée par formation d'un gel aqueux puis séchée dans une étuve à 120°C afin d'obtenir des blocs d'aérogel qui sont broyés puis tamisés entre 250 et 420 µm. La poudre obtenue est finalement traitée à 500°C sous haut vide (10^{-5} Torr) pendant 12h.

I. 3. b. Wafers de silicium

Les plaques de silice (15 nm SiO_2/Si ou 275 nm SiO_2/Si) ont été préparées au CEA par croissance thermique d'oxyde sur des wafers de silicium de 200 mm de diamètre. Les wafers sont introduits dans un four en quartz à 600°C, puis chauffés à 950°C et oxydés par un mélange O_2/H_2O pendant la durée nécessaire à l'obtention de l'épaisseur d'oxyde désirée (environ 3,5 nm/min). Ils sont ensuite découpés en plaques de 2 x 1 cm ou 4 x 2,5 cm à l'aide d'une scie circulaire puis rincés à l'eau déminéralisée et séchés en étuve dans les salles blanches du CEA avant d'être acheminés au laboratoire C2P2.

Avant leur utilisation, les plaques de silice sont calcinées 4h à 800°C sous air (dans un four tubulaire) afin d'éliminer les hydrocarbures de contamination, puis réhydroxylées pendant au moins 24h dans un tube sous pression de vapeur d'eau à température ambiante.

II. Réacteurs et protocoles de dépôts

II. 1. Réacteur de CVD à flux convectif (génération 1)

II. 1. a. Fonctionnement du réacteur

Les premiers dépôts par CVD (5 à 100 nm d'épaisseur) ont été réalisés dans un réacteur assez minimaliste fonctionnant en vase clos avec une co-tension de vapeur des deux précurseurs. Le dispositif est composé de deux parties reliées entre elles par une vanne 3 voies : une partie supérieure contenant le précurseur dont la tension de vapeur est la plus élevée (dans le cas présent le précurseur soufré) et une partie inférieure contenant le précurseur le moins volatil ainsi que le substrat (cf. Figure 4.2).

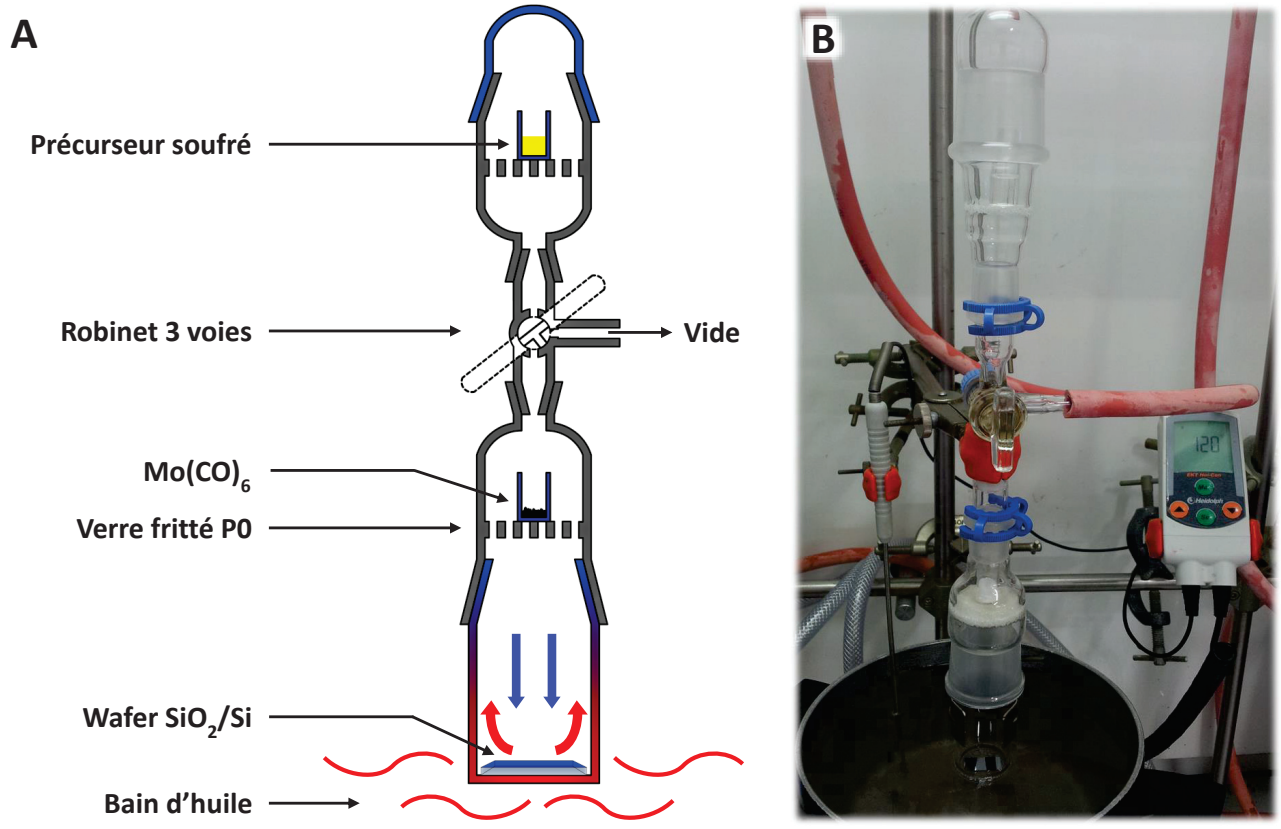


*Figure 4.2 : Schéma (figure **A**) et photographie (figure **B**) du réacteur de CVD à flux convectif (réacteur de génération 1) réalisé pour le dépôt de sulfure de molybdène à partir de l'hexacarbonylmolybdène.*

Afin d'obtenir une atmosphère exclusivement composée des tensions de vapeur à l'équilibre des deux précurseurs, les deux parties du réacteur sont simultanément connectées à la prise de vide pendant environ 30 secondes (le précurseur soufré peut être adsorbé sur tamis moléculaire afin d'éviter une ébullition trop brutale), puis la vanne 3 voies est tournée d'un quart de tour dans le sens horaire de manière à placer uniquement la partie inférieure du réacteur sous vide. Après 2 à 3 minutes, la partie supérieure contient une pression de vapeur à l'équilibre du composé soufré et la partie inférieure une pression d'environ 10^{-2} Torr

de $Mo(CO)_6$ (vide dynamique). La vanne 3 voies est alors tournée d'un quart de tour supplémentaire de manière à connecter les deux parties entre elles en les isolant de la prise de vide. Lorsque les tensions de vapeur des deux composés sont à l'équilibre (du moins dans la partie basse du dispositif), le fond du réacteur (sur lequel repose le substrat) est mis en contact avec la surface d'un bain d'huile préchauffé à la température de dépôt.

L'utilisation d'un tel dispositif est assez restrictive puisqu'elle implique notamment de trouver un couple de précurseurs ne réagissant pas entre eux à température ambiante et possédant des tensions de vapeur ni trop élevées (risque de surpression avec la montée en température et la formation de sous-produits de réaction gazeux) ni trop distantes l'une de l'autre (problème de diffusion du précurseur le moins volatil si l'écart entre les tensions de vapeur est trop important). Le chauffage local du dispositif au voisinage de l'échantillon permet toutefois de générer un flux de convection qui facilite la diffusion des réactifs vers le substrat, et celle des produits de réaction gazeux vers le haut du réacteur (cf. Figure 4.2 page 134). Le fait de placer le précurseur le moins volatil à proximité de l'échantillon permet également de le faire bénéficier du rayonnement thermique du bain d'huile, réduisant ainsi l'écart de volatilité entre les deux précurseurs.

II. 1. b. Procédure standard de dépôt

Environ 200 mg de $Mo(CO)_6$ et 0,5 mL du composé soufré sont introduits dans deux flacons distincts (vials pour HPLC de 2 mL) et placés dans le réacteur comme indiqué sur la Figure 4.2 (page 134). Une plaque de silice de 1 x 2 cm (15 nm ou 275 nm SiO_2/Si) est positionnée sur le hublot du réacteur, puis l'ensemble du dispositif est placé sous pression de vapeur des deux précurseurs selon la procédure décrite dans la partie précédente. Le hublot est ensuite plongé dans un bain d'huile préchauffé à 150°C (à environ 5 mm de profondeur) de manière à chauffer le substrat de silice le plus localement possible. Pour des précurseurs soufrés de type thiol ou disulfure, le dépôt commence à se former lorsque le substrat atteint 140-145°C, soit environ 3 min après la mise en contact du hublot avec la surface du bain d'huile.

Lorsque le dépôt a atteint l'épaisseur souhaitée, le bain d'huile est retiré et le réacteur est laissé lentement refroidir avant d'être purgé et placé sous argon. L'échantillon est finalement transféré à l'air vers le four de recuit ou stocké sous argon.

II. 2. Réacteur mixte CVD/ALD à flux continu (génération 2)

II. 2. a. Fonctionnement du réacteur

Les dépôts par ALD ainsi que les dernières expériences ayant permis d'obtenir des couches de MoS_2 et WS_2 de moins de 3 nm d'épaisseur par CVD (pulsée ou non) ont été réalisés avec un réacteur à flux continu (réacteur de génération 2). Le dispositif a été conçu de manière à pouvoir contrôler la pression, le débit et la nature des gaz vecteurs (argon et/ou hydrogène). Il est composé d'un groupe de pompage (pompe à palette bi-étagée) avec un système de régulation de la pression en amont et en aval du réacteur, de débitmètres volumiques permettant le contrôle du débit et de la composition du flux gazeux, de 4 saturateurs (2 sublimateurs pour les précurseurs métalliques et 2 bulleurs pour les précurseurs soufrés), d'une chambre de réaction en verre borosilicate permettant un chauffage local de l'échantillon entre 20°C à 400°C, d'un four de recuit en quartz pouvant monter jusqu'à 1050°C, et d'un système de captage et de neutralisation des effluents soufrés en sortie de réacteur (cf. photographie du réacteur en Figure 4.3 et schéma en Figure 4.4 page 137).



Figure 4.3 : Photographie du réacteur de CVD/ALD (réacteur de génération 2) monté au laboratoire C2P2 (la pompe et le four de recuit sont placés sous la paillasse).

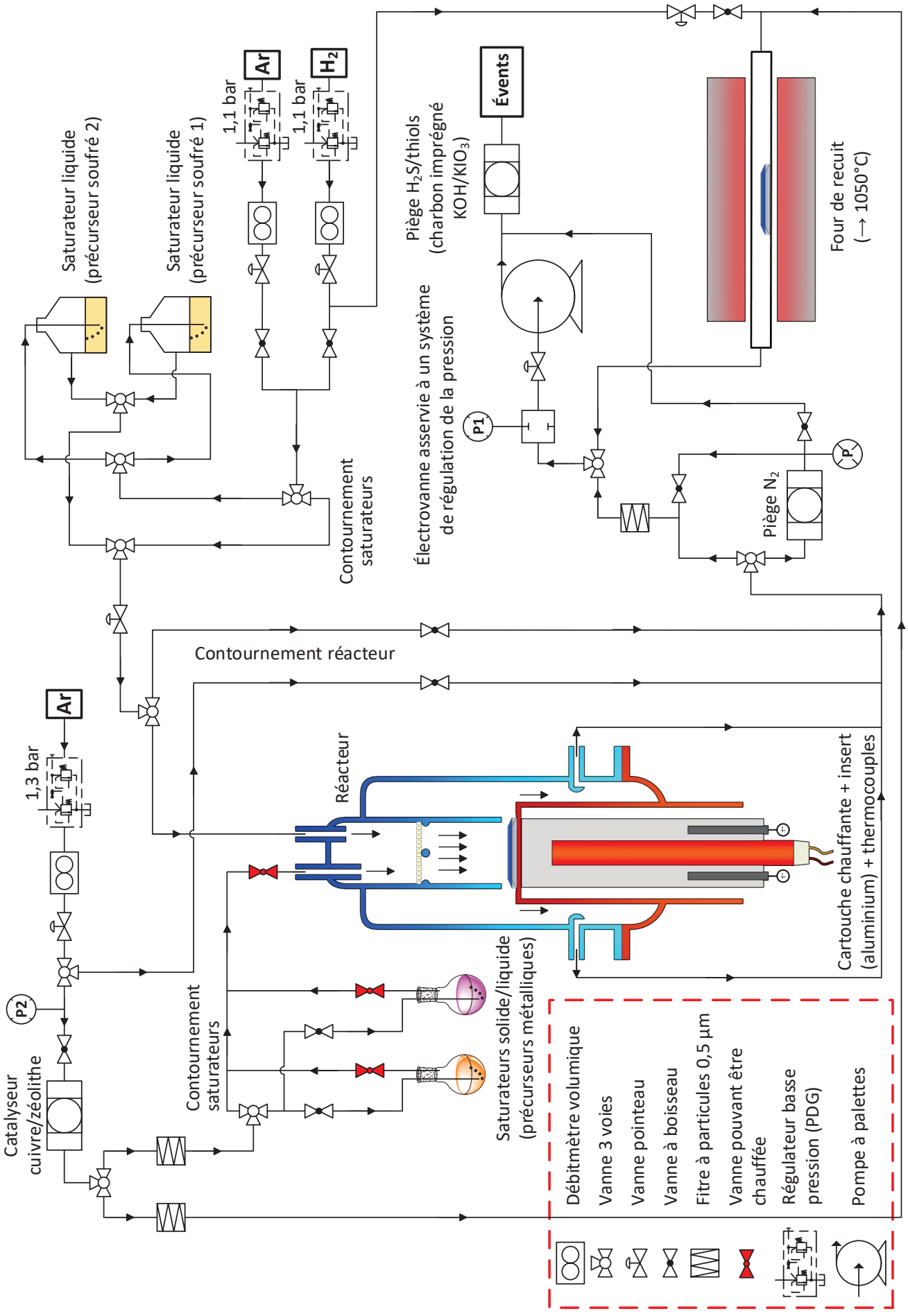


Figure 4.4 : Schéma général du réacteur mixte CVD/ALD à flux continu (réacteur de génération 2)

▪ *Chambre de réaction*

La chambre de réaction en verre borosilicate a été fabriquée par la société lyonnaise Verre Équipements d'après le schéma présent en Annexe II (page 164). Elle est constituée d'une partie supérieure fixe (en bleu) permettant l'introduction et la diffusion des réactifs ainsi que l'élimination des produits de réaction en aval du porte-échantillon, et d'une partie inférieure mobile (en rouge) permettant d'introduire et de retirer l'échantillon de la chambre de réaction (cf. Figure 4.5).

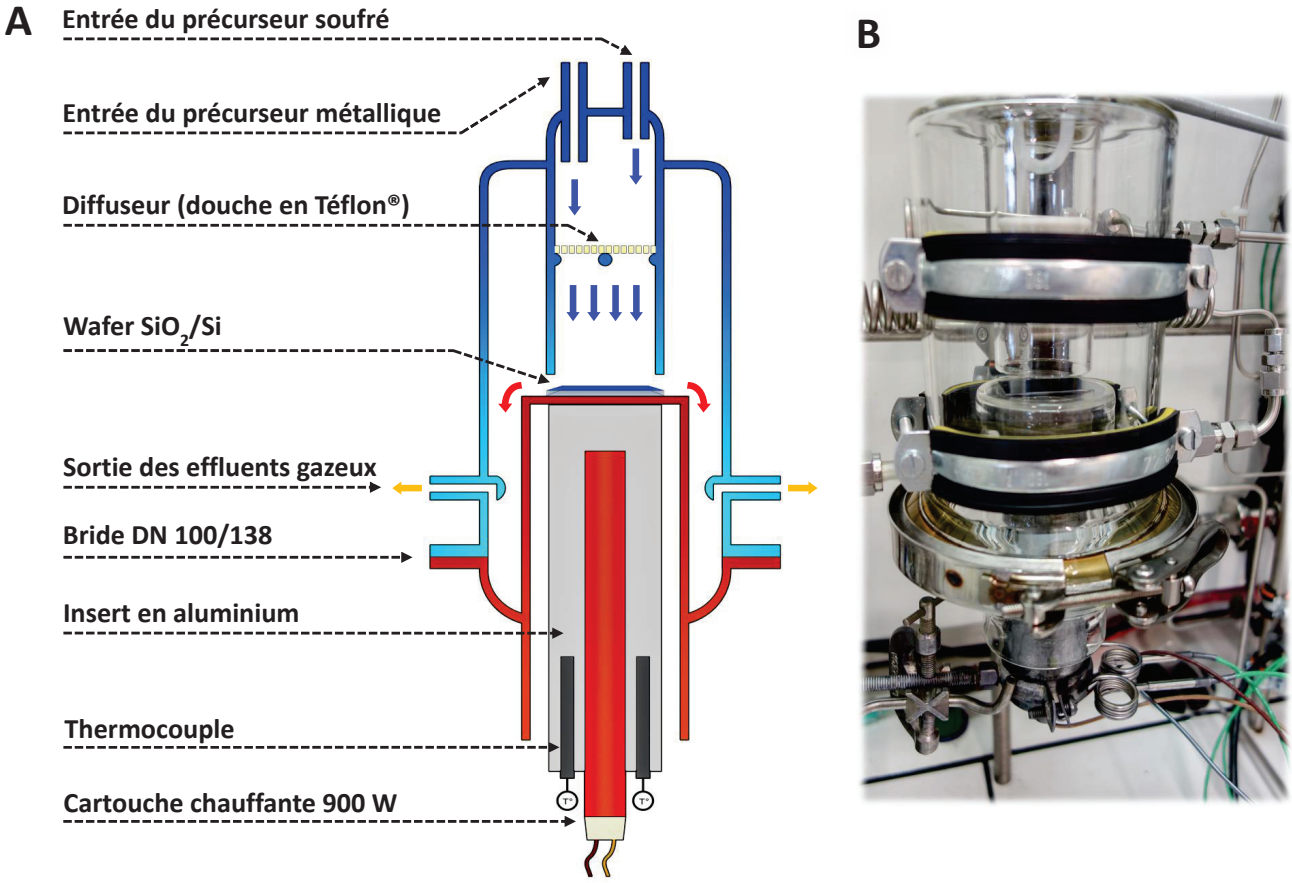


*Figure 4.5 : Schéma (figure **A**) et photographie (figure **B**) de la chambre de réaction du réacteur CVD/ALD de génération 2.*

L'étanchéité du système est assurée au niveau des entrées et sorties par des ferrules Let-Lok® contenant une bague conique en PTFE, et à la jonction entre les deux parties du réacteur par un rodage plat recouvert de graisse Apiezon® H et maintenu par une bride en inox. La présence d'un disque en Téflon® percé d'une centaine de trous en amont du substrat permet d'assurer l'homogénéité du flux. Afin d'éviter un gradient latéral de composition lorsque le réacteur est utilisé en CVD, les deux entrées sont reliées par un tube en PTFE percé d'un trou pointant vers le haut du réacteur et faisant office de mélangeur (cf. Figure 4.5-**B**).

Le substrat est chauffé par l'intermédiaire d'une cartouche chauffante (16 x 160 mm ; 900 W, fabriquée par la société Acim Jouanin) placée dans un insert en aluminium mis en contact avec le hublot en verre sur lequel repose l'échantillon. Pour des températures de dépôt inférieures à 180°C, de l'huile de silicone est utilisée pour assurer le transfert thermique entre l'insert en aluminium et le hublot. Pour des température supérieures (180-450°C), un mélange eutectique quaternaire de nitrates de formule $Li_{0,22}Na_{0,14}K_{0,42}Ca_{0,11}NO_3$ est utilisé comme fluide caloporteur.[286] La température est régulée par un coffret de contrôle 10A/230V conçu par Faure Technologies et équipé d'un régulateur-programmateur HONEYWELL. La mesure de la température est assurée par deux thermocouples (mesure + sécurité) placés à l'intérieur de l'insert en aluminium, de part et d'autre de la cartouche chauffante. La température (T_S) à la surface de l'échantillon (wafer de silicium 275 nm SiO_2/Si ; 2,5 x 4 cm) a été mesurée pour différentes puissances de chauffe et corrélée à la température (T_C) indiquée par les thermocouples (cf. Figure 4.6). Entre 20°C et 100°C, la température à la surface de l'échantillon est égale à la température de la cartouche. Pour T_C compris entre 100°C et 450°C, la température de l'échantillon obéit à l'équation $T_S = 0,725\ T_C + 22,5$.

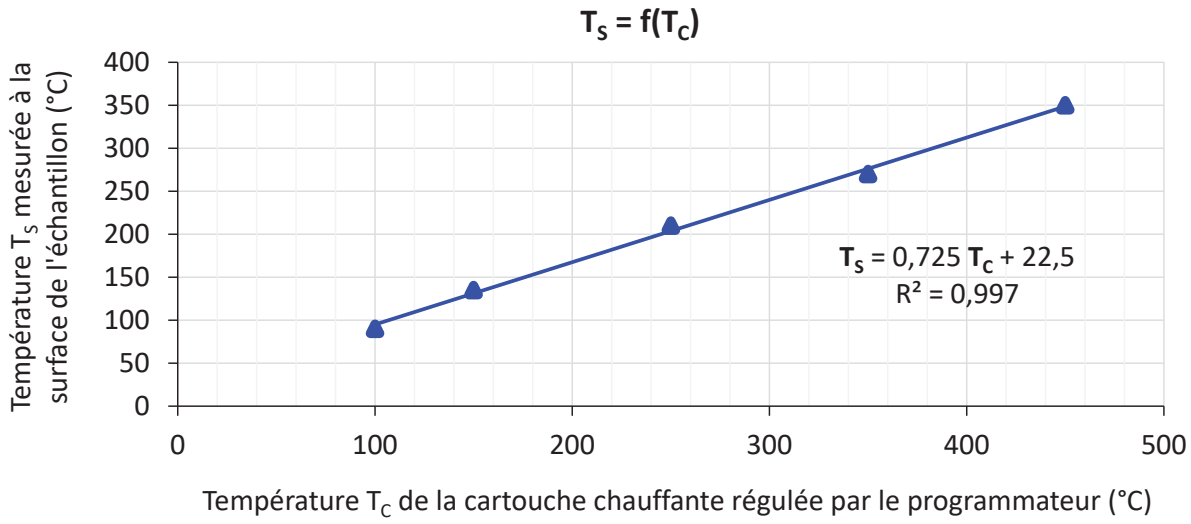


Figure 4.6 : Corrélation entre la température de consigne T_C de la cartouche chauffante et la température T_S mesurée à la surface de l'échantillon.

- ***Contrôle des pressions et débits***

Les pressions des gaz vecteurs (Ar et H_2) sont limitées à 1,1 ou 1,3 bar à l'entrée du dispositif par des régulateurs basse pression (PDG 50-1-2). La régulation et la lecture des débits est réalisée à l'aide de débitmètres volumiques KROHNE (10-100 mL/min). Des vannes pointeau sont placées en aval des débitmètres afin de maintenir ces derniers à une pression proche de 1 bar (cf. Figure 4.7-**A** page 140).

La pression est régulée en entrée de pompe par un dispositif composé d'une jauge de Pirani TTR 101 et d'une électrovanne asservie à un contrôleur de pression DISPLAY TWO de chez Oerlikon Leybold Vacuum (cf. Figure 4.7-**B** page 140). Une seconde jauge de Pirani

permet de mesurer la pression en amont du réacteur. La pression de travail est estimée très approximativement en faisant la moyenne des pressions mesurées de part et d'autre du réacteur.

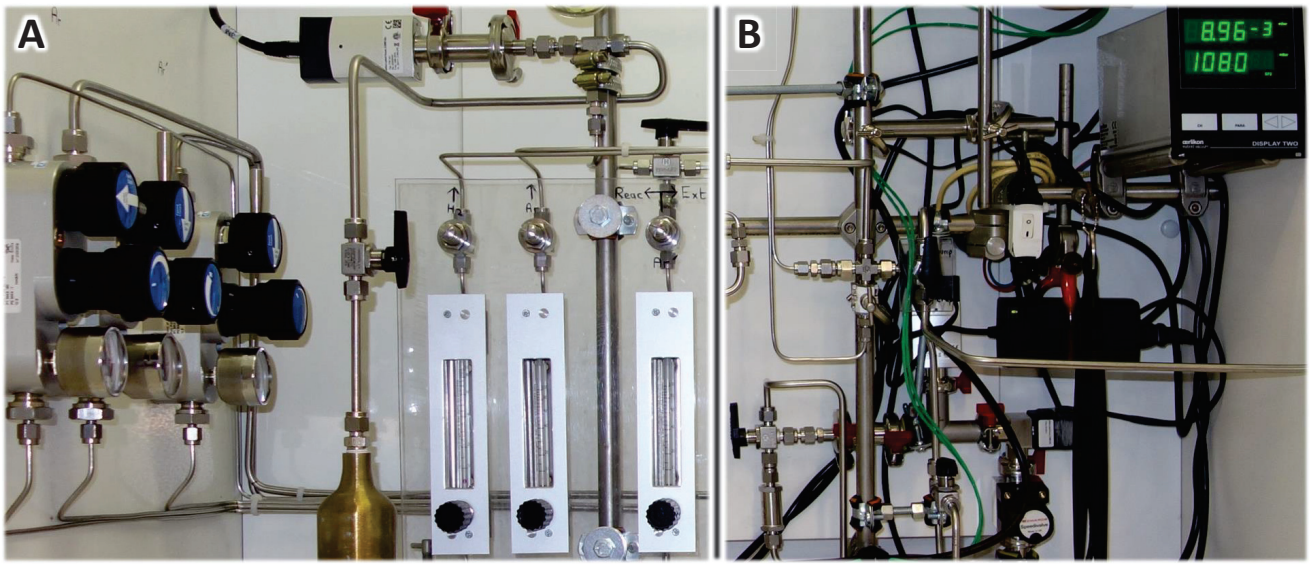


*Figure 4.7 : Photographies du panneau de régulation des gaz à l'entrée du réacteur CVD/ALD (figure **A**) et du système de régulation de la pression en aval du réacteur (figure **B**).*

- ***Transport des précurseurs***

Les précurseurs métalliques sont saturés à une pression comprise entre 1 et 10 Torr dans un flux d'argon de 40 NmL/min. Chaque saturateur est composé d'un ballon à fond rond en verre borosilicate de 15 mL (contenant le précurseur) raccordé à la ligne en inox par une ferrule Let-Lok® 3/8''. Deux vannes situées de part et d'autre de chaque saturateur permettent d'isoler les précurseurs du reste du système. Le flux d'argon est projeté directement sur le précurseur via une canule en PTFE qui passe à l'intérieur du circuit en inox (double enveloppe), puis le flux saturé en précurseur remonte autour de la canule en direction de la chambre de réaction (cf. Figure 4.8-**A** page 141). Les précurseurs sensibles à l'air sont chargés en boite à gants soit en démontant le saturateur de part et d'autre des deux vannes, soit par l'intermédiaire de capsules magnétiques pour des petites quantités (auquel cas seul le ballon est démonté). Afin d'éviter une décomposition prématurée des précurseurs, le flux d'argon est purifié en amont des saturateurs à l'aide d'une cartouche contenant un catalyseur cuivre/zéolithe activé sous hydrogène à 450°C. Au moment de leur mise en service, les saturateurs sont d'abord raccordés au réacteur par leur sortie (avec le flux d'argon en contournement) avant d'être balayés à l'argon, afin d'éviter un « coup de bélier » qui risquerait d'entrainer des particules solides dans le réacteur.

Même si la possibilité de chauffer la ligne entre les précurseurs métalliques et l'entrée du réacteur a été envisagée, elle n'a pas été mise en pratique en raison de possibles fuites liées à un chauffage-refroidissement intempestif des ferrules en PTFE assurant l'étanchéité au

niveau des raccords verre-inox. Tous les dépôts effectués dans le réacteur de génération 2 ont donc été réalisés avec une tension de vapeur des précurseurs à température ambiante.

Les précurseurs soufrés sont saturés dans des bulleurs (contenant une membrane en verre fritté) sous un flux d'argon de 50 à 100 mL/min à 1,1 bar. Un panneau de contrôle manuel permet de sélectionner un des deux saturateurs, de les contourner, ou encore de contourner le réacteur afin de stabiliser les débits ou de purger la ligne pendant la procédure de dépôt (cf. Figure 4.8-**B**). Une vanne pointeau située entre le réacteur et les bulleurs permet de contrôler le débit de gaz et de maintenir la pression en amont à 1,1 bar.

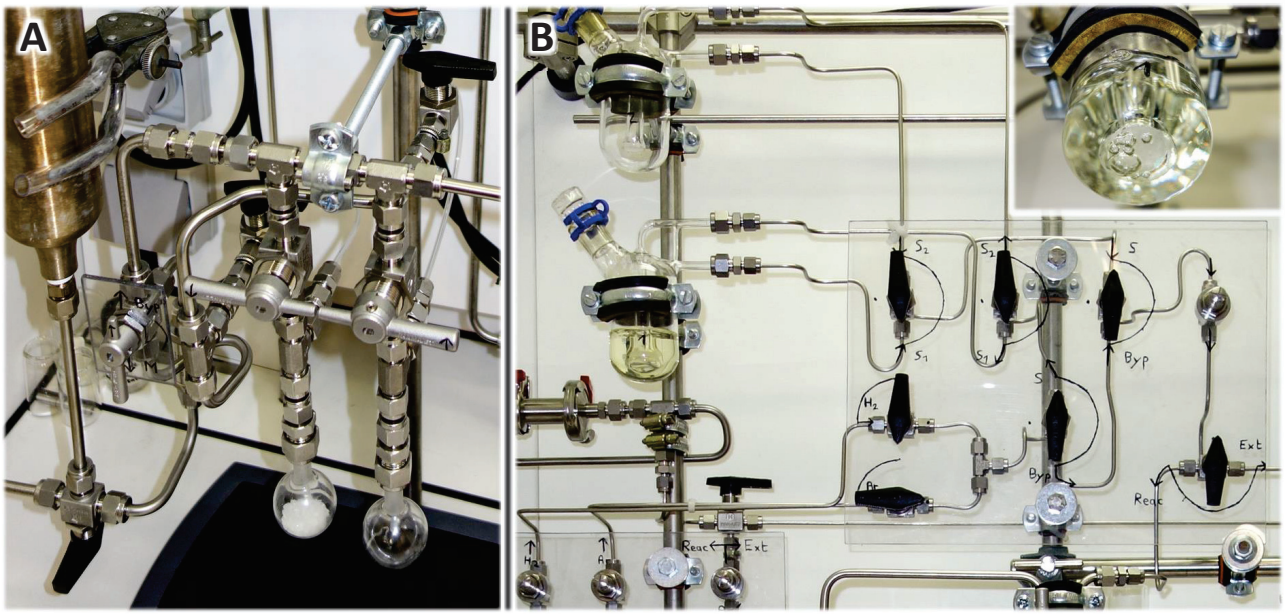


*Figure 4.8 : Photographies des systèmes de saturation pour les précurseurs métalliques (figure **A**), et les précurseurs soufrés (figure **B**) dans le réacteur CVD/ALD de génération 2.*

- ***Gestion des effluents soufrés***

Les effluents soufrés en sortie de réacteur sont piégés dans l'azote liquide puis neutralisés en sortie de piège et de pompe à travers une colonne contenant du charbon actif imprégné d'un mélange Na_2CO_3/KIO_3 (2:1).[287] Ce mélange permet d'adsorber efficacement l'hydrogène sulfuré et les thiols, puis de les oxyder en sulfates non volatils, non toxiques et inodores. Il présente l'avantage par rapport au traditionnel bulleur d'eau de Javel (NaClO) de ne pas mettre la pompe en danger lors de son arrêt (retour de liquide). Afin de détecter une éventuelle saturation du charbon actif, un ruban imprégné d'acétate de plomb est placé en sortie de colonne (coloration noire du ruban en présence d'hydrogène sulfuré ou de thiols, liée à la formation de sulfure de plomb).

Le piège cryogénique permettant de protéger la pompe est équipé d'un manomètre (cf. Figure 4.4 page 137). En cas de surpression lors de sa remontée en température, une vanne permet d'évacuer rapidement son contenu vers le charbon actif.

- ***Four de recuit***

Le recuit des dépôts sous flux d'argon ou d'hydrogène a été effectué dans un four tubulaire de 700 W. Les échantillons sont placés dans un tube en quartz qui est introduit en position horizontale dans le four de recuit puis connecté aux lignes de gaz (passant par le catalyseur cuivre/zéolithe) installées pour le réacteur CVD/ALD (cf. Figure 4.9).

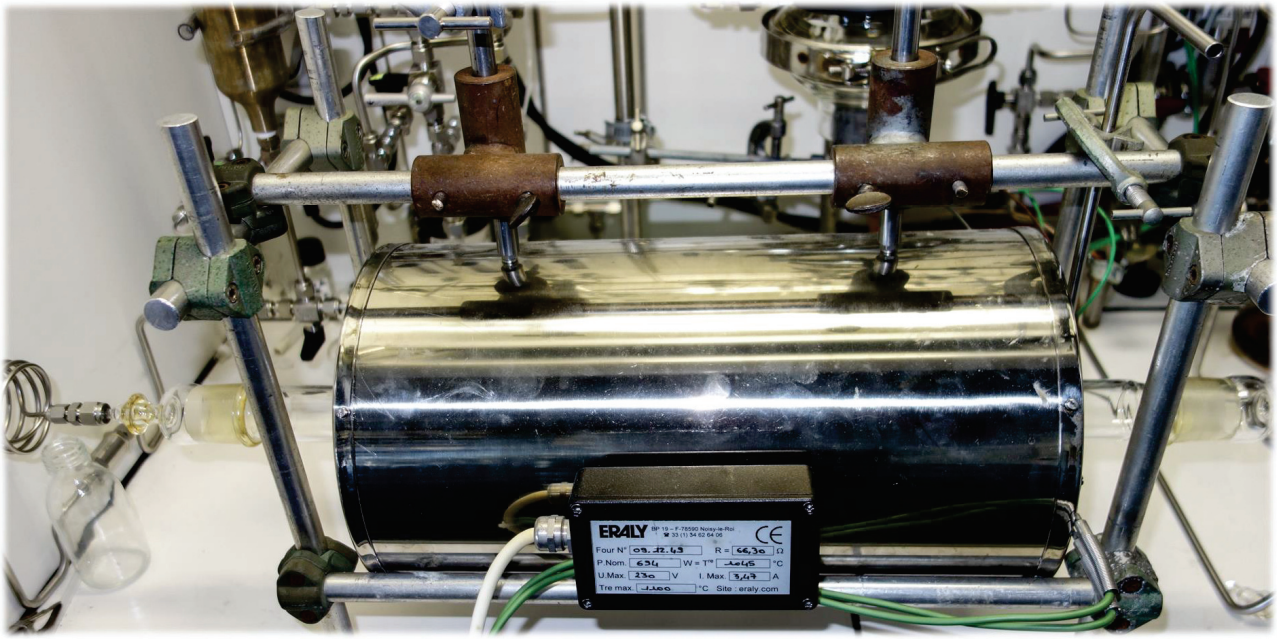


Figure 4.9 : Photographie de l'installation du four de recuit sur les lignes de gaz du réacteur CVD/ALD.

II. 2. b. Procédure de chargement-déchargement de l'échantillon dans le réacteur

- ***Chargement de l'échantillon***

La pompe est mise sous tension et l'échantillon est positionné au centre du hublot sur la partie inférieure du réacteur (cf. Figure 4.5 page 138). Le rodage est graissé puis les deux parties du réacteur sont assemblées et l'électrovanne située à l'entrée de la pompe est mise sous tension afin de placer la chambre de réaction sous vide.

- ***Déchargement de l'échantillon***

Lorsque le dépôt est terminé et que l'échantillon est redescendu à température ambiante, la bride de fixation du réacteur est légèrement desserrée de manière à pouvoir être tournée sans résistance, la voie du précurseur soufré est fermée en entrée de réacteur, le piège cryogénique est isolé (sortie de réacteur directement vers la pompe), puis l'électrovanne située à l'entrée de la pompe est mise hors tension. Le flux d'argon en contournement des précurseurs métalliques est alors réglé au débit maximum afin de pressuriser le réacteur à 1,3 bar et désolidariser sa partie inférieure (retenue par la bride).

II. 2. c. Procédure de dépôt par CVD

- ***CVD standard***

- Précurseurs métalliques dans les sublimateurs : $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ (environ 1 g)
- Précurseur soufré dans le bulleur : 1,2-éthanedithiol (environ 50 mL)
- Connection et mise en service du piège cryogénique (azote liquide).

Le substrat (275 nm SiO_2/Si, plaque de 2,5 x 4 cm calcinée et réhydroxylée selon la procédure décrite en partie I. 3. b page 133) est introduit dans la chambre de réaction (cf. procédure de chargement en partie II. 2. b page 142) et chauffé à 220°C (T_C = 270°C) sous vide dynamique pendant 30 min. La température de l'échantillon est ensuite abaissée à 145°C (T_C = 170°C) pour le molybdène ou maintenue à 220°C pour le tungstène, puis le réacteur est balayé par un flux d'argon de 100 NmL/min (60 NmL/min en contournement du précurseur soufré + 40 NmL/min en contournement du précurseur métallique, voir schéma du réacteur en Figure 4.4 page 137). Lorsque le débit de gaz est stabilisé, les flux d'argon sont simultanément dérivés vers leurs saturateurs respectifs. L'échantillon est exposé au mélange des deux précurseurs pendant 10 min, puis le saturateur contenant le précurseur métallique est à nouveau contourné et l'échantillon est exposé 5 min au 1,2-éthanedithiol seul. La cartouche chauffante est finalement retirée, le saturateur de 1,2-éthanedithiol est contourné et le réacteur est purgé sous un flux d'argon de 100 NmL/min pendant toute la durée de sa descente en température (20-30 min). L'échantillon est finalement sorti du réacteur (cf. procédure de déchargement en partie II. 2. b page 142) et transféré vers le four de recuit (ou stocké sous argon en boite à gants). La procédure de dépôt est résumée schématiquement dans la figure ci-dessous.

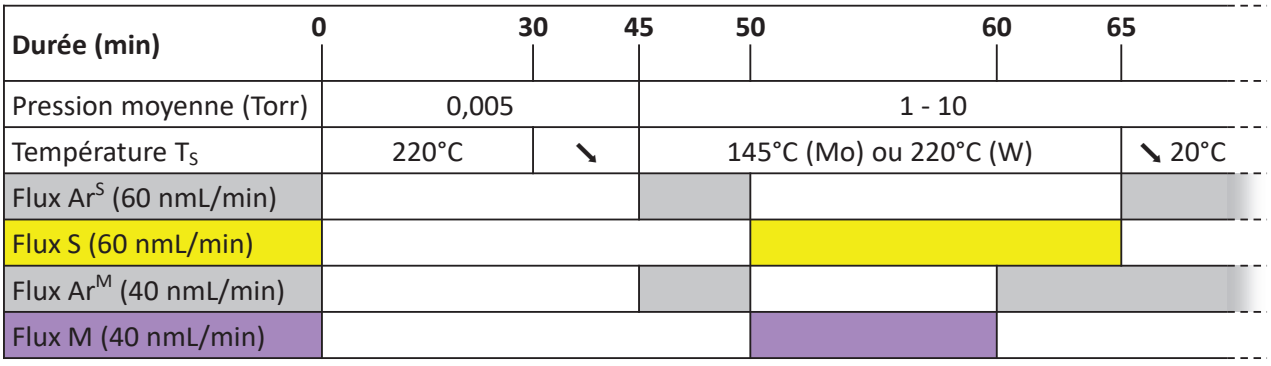


Figure 4.10 : Représentation schématique des conditions de dépôt et de la séquence d'introduction des précurseurs lors d'une procédure standard de dépôt par CVD avec le réacteur de génération 2 (M = $Mo(CO)_6$ ou $W(CO)_6$; S = 1,2-éthanedithiol ; T_S = température à la surface de l'échantillon).

- ***CVD pulsée***

La procédure est identique à celle décrite précédemment pour la CVD standard, sauf pour l'introduction des réactifs dans la chambre de réaction. Lorsque l'échantillon est à la température de dépôt et que les flux d'argon sont stabilisés (à 60 NmL/min en contournement du précurseur soufré et 40 NmL/min en contournement du précurseur métallique), seul le précurseur métallique est envoyé vers le réacteur pendant les trois premières minutes, puis le précurseur soufré est ajouté au flux et pulsé 1 min toutes les 2 min en utilisant la vanne de contournement du réacteur. Lors du cinquième pulse, le saturateur contenant le précurseur métallique est contourné et l'échantillon est exposé 5 min au 1,2-éthanedithiol seul avant d'être ramené à température ambiante sous flux d'argon (cf. Figure 4.11).

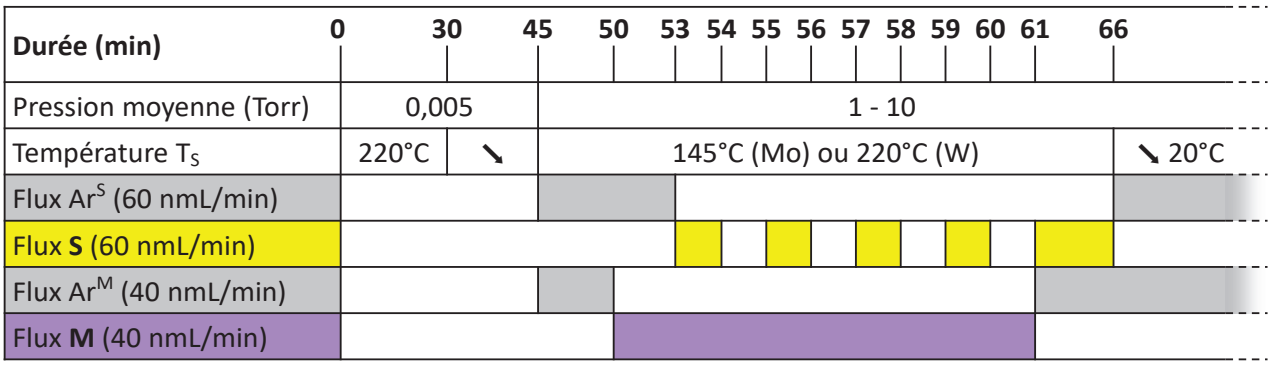


Figure 4.11 : Représentation schématique des conditions de dépôt et de la séquence d'introduction des précurseurs lors d'une procédure de dépôt par CVD pulsée avec le réacteur de génération 2 (M = $Mo(CO)_6$ ou $W(CO)_6$; S = 1,2-éthanedithiol ; T_S = température à la surface de l'échantillon).

II. 2. d. Procédure de dépôt par ALD

- Précurseur métallique dans le sublimateur : $Mo(NMe_2)_4$ (environ 100 mg chargés en boite à gants via une capsule magnétique)
- Précurseur soufré dans le bulleur : 1,2-éthanedithiol (environ 50 mL)
- Connection et mise en service du piège cryogénique (azote liquide).

Le substrat (275 nm SiO_2/Si, plaque de 2,5 x 4 cm calcinée et réhydroxylée selon la procédure décrite en partie I. 3. b page 133) est introduit dans la chambre de réaction (cf. procédure de chargement en partie II. 2. b page 142) et chauffé à 220°C (T_C = 270°C) sous vide dynamique pendant 30 min. La température de l'échantillon est ensuite abaissée à 50°C (T_C = 50°C), puis le réacteur est balayé pendant 5 min par un flux d'argon de 40 NmL/min en contournement du précurseur métallique (voir schéma du réacteur en Figure 4.4 page 137).

L'échantillon est ensuite séquentiellement exposé 5 min sous tension de vapeur de $Mo(NMe_2)_4$ dans un flux d'argon de 40 NmL/min (1er pulse), 3 min sous un flux d'argon de 40 NmL/min en contournement du précurseur métallique (purge), 5 min sous tension de vapeur de 1,2-éthanedithiol dans un flux d'argon de 60 NmL/min (2nd pulse), et à nouveau 3 min sous un flux d'argon de 40 NmL/min. Ce cycle est réitéré 2 fois, puis la cartouche chauffante est

retirée et le réacteur est maintenu sous balayage d'argon pendant la durée nécessaire au refroidissement de l'échantillon (10-15 min). L'échantillon est finalement sorti du réacteur (cf. procédure de déchargement en partie II. 2. b page 142) et transféré vers le four de recuit (ou stocké sous argon en boite à gants). La procédure de dépôt est résumée de manière schématique en Figure 4.12.

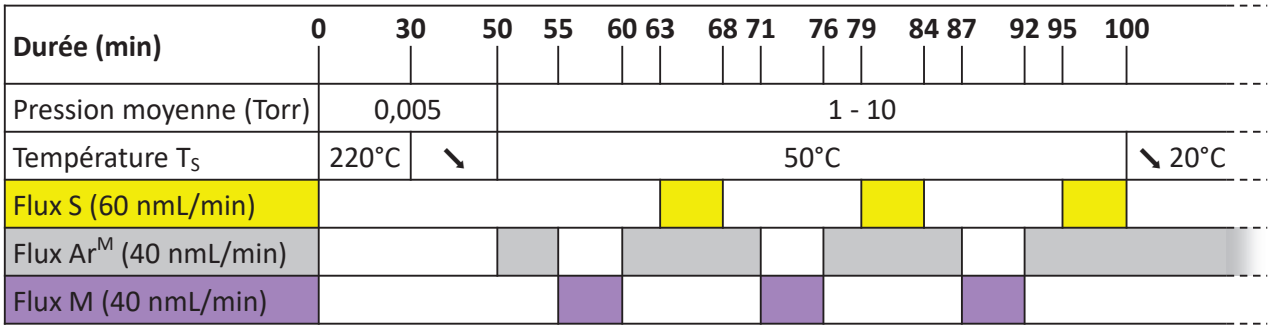


Figure 4.12 : Représentation schématique des conditions de dépôt et de la séquence d'introduction des précurseurs lors d'une procédure standard de dépôt par ALD avec le réacteur de génération 2 (M = $Mo(NMe_2)_4$; S = 1,2-éthanedithiol ; T_S = température à la surface de l'échantillon).

Contrairement au dépôt par CVD, le flux d'argon en contournement des précurseurs soufrés n'est jamais utilisé en ALD pour la purge du réacteur car il contient toujours des traces d'oxygène (absence de catalyseur cuivre/zéolithe sur cette ligne) et surtout de composés organosoufrés qui pourraient réagir en phase vapeur avec le précurseur métallique résiduel. Le débit du précurseur soufré est donc réglé à 60 NmL/min en tout début d'expérience (en contournement du réacteur), puis le flux est stoppé à l'entrée du réacteur au niveau de la vanne de contournement (voir schéma du réacteur en Figure 4.4 page 137) qui est ensuite utilisée pour pulser le 1,2-éthanedithiol pendant la procédure de dépôt.

II. 3. Procédure de dépôt par ALD sur silice en poudre

Les dépôts par ALD sur nanobilles de silice ont été réalisés dans un réacteur tubulaire de 500 mL comprenant une chambre d'introduction des réactifs (cf. Figure 4.13).



Figure 4.13 : Photographie du réacteur utilisé pour le dépôt par ALD sur silice en poudre.

- **Étape 1** : greffage du complexe de molybdène.

500 mg de silice AEROSIL® 200 traitée à 500°C selon la procédure décrite en partie I. 3. a de ce chapitre (page 133) et 100 mg de $Mo(NMe_2)_4$ (1,2 équivalents par rapport à la quantité totale de silanols*) sont chargés en boite à gants de part et d'autre du réacteur. Le réacteur est ensuite placé sous vide (10 secondes sous vide dynamique) puis refermé et chauffé en étuve à 50°C pendant 1h. Les produits volatils de greffage et le diméthylamidure de molybdène(IV) n'ayant pas réagi sont finalement évacués sous vide secondaire à température ambiante (30 min en isobare lorsque le vide est stabilisé à 10^{-5} Torr).

- **Étape 2** : greffage du 1,2-éthanedithiol.

0,2 mL de 1,2-éthanedithiol séché et dégazé (8 équivalents par rapport à la quantité totale de silanols*) sont injectés dans la chambre d'introduction sous argon, puis tirés 2-3 secondes sous vide dynamique afin de placer la chambre sous pression de vapeur de 1,2-éthanedithiol. Le contenu de la chambre d'introduction est alors détendu dans le réacteur contenant le produit obtenu à l'issue de l'étape 1 (resté jusque-là sous vide statique à environ 10^{-5} Torr) puis l'ensemble du dispositif est chauffé 1h en étuve à 50°C. Les sous-produits de réaction volatils ainsi que le 1,2-éthanedithiol n'ayant pas réagi sont finalement évacués sous vide secondaire à température ambiante (30 min en isobare lorsque le vide est stabilisé à 10^{-5} Torr).

À l'issue de l'étape 2, la graisse des rodages ainsi que le septum de la chambre d'introduction sont renouvelés (en boite à gants), puis les étapes 1 et 2 sont réitérées. Après chaque étape de greffage, 20 mg de substrat sont prélevés du réacteur et analysés.

II. 4. Procédures de recuit

Les recuits sous vide (pour les dépôts sur wafers comme pour ceux sur silice en poudre) ont été réalisés dans des réacteurs en verre borosilicate sous vide secondaire (10^{-5} à 5.10^{-6} Torr). Une fois le vide stabilisé à température ambiante, le réacteur est introduit dans un four tubulaire et chauffé à 500°C pendant 6h sous vide dynamique (100°C/h jusqu'à 500°C, 6h en isotherme, puis 100°C/h jusqu'à 20°C).

Les recuits sous flux d'argon ou d'hydrogène ont été réalisés dans le four décrit en partie II. 2. a de ce chapitre (page 142). Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz placé sous vide dynamique, puis balayé en continu par 100 NmL d'argon (purifié sur catalyseur cuivre/zéolithe) ou d'hydrogène (dilué à 20 % dans l'argon) avant d'être chauffé pendant 30 min à 450°C ou 800°C (800°C/h jusqu'à 450°C ou 800°C, 30 min en isotherme, puis 400°C/h jusqu'à 20°C). Afin d'éviter qu'ils ne soient entrainés par le flux, les échantillons en poudre sont chargés dans le tube en quartz à l'intérieur d'un flacon de 3 mL (cellule en quartz pour spectrométrie UV-visible) dont l'ouverture est dirigée vers la sortie du réacteur.

* *Calculée pour 500 mg de silice en considérant une moyenne de 1,8 OH/nm² et une surface spécifique de 200 m²/g.*

III. Outils analytiques

III. 1. Suivi *in situ* de la décomposition thermique d'un thiolate de molybdène

Le suivi *in situ* de la décomposition d'un dépôt de thiolate de molybdène sur silice en poudre au cours de l'étape de recuit a été réalisé au laboratoire C2P2 par Kai Szeto sur un système comprenant des régulateurs électroniques de débits Brooks, une chambre de réaction Harrick's avec des hublots en ZnSe, et un spectrophotomètre infrarouge Nicolet FTIR 6700 couplé à une GC-MS Agilent 6850/5975C.

L'échantillon est chargé en boite à gants dans la chambre de réaction, qui est positionnée dans le spectrophotomètre et balayée par un flux d'argon ou d'hydrogène avec un débit constant de 10 mL/min. L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 450°C à une vitesse de 2°C/min et analysé toutes les 5 min par spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse (64 scans avec une résolution de 4 cm^{-1}). Au cours de l'expérience, les produits de décomposition gazeux sont récupérés à la sortie de la chambre de réaction, injectés toutes les 9 min dans une colonne PORA BOND Q de 25m en isotherme à 40°C puis analysés par spectrométrie de masse.

III. 2. Suivi *in situ* de la cristallisation du sulfure de molybdène sous hydrogène

Le suivi *in situ* de la cristallisation de MoS_2 à partir d'un dépôt de thiolate de molybdène a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces de Grenoble (LEPMI) par Nicolas Sergent et Noël Rosman (LEPMI), et Denis Rouchon (CEA LETI).

Une plaque de silice de 6 x 6 mm (275 nm SiO_2/Si) avec une couche de thiolate de molybdène d'environ 10 nm d'épaisseur (déposée par CVD en faisant réagir l'hexacarbonylmolybdène et le 1,2-éthanedithiol à 145°C) a été introduite dans une chambre de réaction Linkam TS1200 équipée d'un hublot en quartz, et placée sous l'objectif x50 d'un microscope confocal Raman Renishaw InVia utilisant une source laser monochromatique à 532 nm (puissance : 1 mW). La cellule a ensuite été balayée par un flux d'hydrogène dilué à 10% dans l'argon avec un débit de 4L/h, puis chauffée jusqu'à 900°C à une vitesse de 5°C/min. L'acquisition des spectres Raman a été effectuée par paliers de 50°C entre 150°C et 850°C.

III. 3. Analyse des gaz

L'analyse des produits de décomposition gazeux a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant deux appareils différents :

- Pour la séparation et l'identification des alcanes légers : un chromatographe Agilent 7890A équipé d'une colonne HP-AL/KCL (KCl-alumine) de 50 m et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).
- Pour la séparation et l'identification des composés organosoufrés : un chromatographe Agilent 6850 équipé d'une colonne HP-5MS (polysiloxanes) de 30 m, couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975C à triple quadripôle.

III. 4. Analyse des liquides et poudres

III. 4. a. Résonnance magnétique nucléaire (RMN) en milieu liquide

Les analyses par RMN du proton et du carbone ont été réalisées au laboratoire C2P2 sur un spectromètre Bruker DSX 300 MHz. Pour l'analyse du complexe $Mo(NMe_2)_4$, environ 10 mg de produit sont introduits en boite à gants dans un tube RMN équipé d'une vanne de Young, puis le tube est connecté d'un côté à une prise de vide et de l'autre à un Schlenk contenant du benzène deutéré dégazé et séché sur amalgame NaK. L'ensemble du système placé sous vide statique puis le solvant est directement condensé sur le complexe en plongeant le tube RMN dans l'azote liquide.

III. 4. b. Microanalyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le laboratoire d'analyses « Mikroanalytisches Labor Pascher » (Remagen, Allemagne). Les échantillons sensibles à l'air ont été envoyés dans des ampoules scellées sous vide et manipulés en boite à gants. La quantification des métaux a été effectuée par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES). Les teneurs en en carbone, en hydrogène, en azote et en soufre ont été déterminées par microanalyse CHNS standard (analyse des gaz de combustion par GC-TCD).

III. 4. c. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au laboratoire C2P2 sur un Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Environ exactement 5 mg de l'échantillon sont introduits dans une capsule en aluminium, puis l'échantillon est chauffé jusqu'à 510°C (2°C/min) sous un flux d'azote de 30 mL/min.

III. 4. d. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (DRIFT)

L'analyse par spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse des matériaux supportés sur silice en poudre a été réalisée au laboratoire C2P2 sur un spectrophotomètre Nicolet FTIR 6700. Les échantillons ont été préparés sous argon en boite à gants et placés sur un porte-échantillon surmonté d'un dôme étanche avec des fenêtres en CaF_2. L'acquisition des spectres a été réalisée avec une résolution de 2 cm^{-1} entre 400 et 4000 cm^{-1} (256 scans) puis le signal de chaque échantillon a été extrait par soustraction d'un spectre de KBr sec réalisé dans les mêmes conditions. Les intensités des spectres ont été normalisées par rapport à la bande infrarouge située à 1860 cm^{-1} (vibration de combinaison des liaisons Si–O). Les spectres ont été enregistrés et traités avec le logiciel OMNIC.

III. 4. e. Diffractométrie de rayons X (XRD)

Les analyses par diffractométrie des rayons X sur poudres ont été effectuées par Ruben Vera au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne (ISA) sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Les échantillons ont été balayés entre 4° et 70° avec un faisceau de rayons X généré par une anode en cuivre (raie $K\alpha_1$ à 8,047 keV).

III. 4. f. Microscopie électronique en transmission (TEM)

L'analyse par microscopie électronique en transmission des dépôts réalisés sur silice en poudre a été effectuée par Laurent Veyre au Centre Technologique des Microstructures (Villeurbanne) sur un microscope Jeol 2100F fonctionnant avec une tension d'accélération de 80 kV.

III. 5. Analyse des surfaces (dépôts sur wafers)

III. 5. a. Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées par Denis Rouchon à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un microscope confocal Raman Renishaw InVia équipé d'une source laser monochromatique (532 nm ; 0,5 mW) et d'un analyseur comprenant un réseau de diffraction (2400 traits/mm) et un capteur CCD. Le rayon incident a été focalisé à travers un objectif x100, permettant d'analyser une surface de 0,5 µm². La déconvolution des pics a été réalisée en utilisant des composantes lorentziennes.

III. 5. b. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les analyses par spectrométrie photoélectronique X ont été effectuées par Olivier Renault et Mathieu Frégnaux à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un spectromètre PHI 5000 VersaProbe-II utilisant une source de rayons X à 1,4866 keV (raie Kα de l'aluminium).

Les spectres des échantillons recuits ont pu être calibrés de manière satisfaisante à partir du pic C 1s du carbone, positionné par défaut à 284,8 eV (liaisons C-C des hydrocarbures de contamination naturelle). Pour les échantillons non recuits, ce mode de calibration a en revanche décalé les spectres d'environ 1 eV vers les basses énergies (décalage du pic C 1s lié à la présence de thiolates). Les spectres des échantillons non recuits ont donc été alignés avec les spectres des échantillons recuits en utilisant les pics du silicium (pics Si 2s à 155,2 eV et Si 2p à 104,0 eV du SiO_2) visibles lorsque l'épaisseur déposée est inférieure à 5 nm.

La déconvolution des pics a été effectuée avec le logiciel CasaXPS en utilisant la fonction GL(30) (produit 30% lorentzien / 70% gaussien). Le calcul des ratios atomiques à partir des aires des pics intègre des facteurs de sensibilité basés sur les valeurs de sections efficaces de photo-ionisation de Scofield, indexées dans la suite logicielle PHI MultiPak.[288]

III. 5. c. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

Les analyses par spectrométrie de masse à ionisation secondaire ont été réalisées par Marc Veillerot à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un spectromètre IONTOF TOF.SIMS5. Les échantillons ont été abrasés à une vitesse d'environ 0,25 nm/s par un faisceau d'ions césium possédant une énergie cinétique de 500 eV/Cs^+. Le diamètre du faisceau d'abrasion était de 250 µm. Seuls les ions secondaires $CsMo^+$, CsS^+ et C^+ ont été considérés pour la détermination des teneurs soufre et en carbone dans le dépôt.

III. 5. d. Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDXRF)

Les analyses par spectrométrie de fluorescence X ont été réalisées par Emmanuel Nolot en salle blanche au CEA de Grenoble sur un spectromètre Rigaku AZX400 utilisant une anode en Rhodium comme source de rayons X (raie Kβ à 22,7 keV) et un cristal de germanium orienté (111) comme monochromateur. Les ratios S/Mo ont été déterminés à partir des raies Kα du soufre et $L\beta_1$ du molybdène (après déconvolution de la superposition des raies Mo(Lα) et S(Kα)), et les ratios S/W à partir des raies Kα du soufre et Lα du tungstène en utilisant les coefficients de réponses indexés dans le logiciel d'exploitation de l'équipement. Les masses surfaciques de molybdène et de tungstène ont été calculées à partir d'échantillons de référence (couches métalliques) d'épaisseurs et de densités connues. La surface analysée est d'environ 10 cm² (diamètre du faisceau : 35 mm ; inclinaison de l'échantillon : 30°).

III. 5. e. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et réaction nucléaire (NRA)

Les analyses par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford et par réaction nucléaire ont été réalisées par l'Atelier Régional de Caractérisation par Analyse Nucléaire Élémentaire (ARCANE) avec des faisceaux d'ions délivrés par l'accélérateur électrostatique AIFIRA du Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG).

Le molybdène et le soufre ont été analysés par RBS en utilisant un faisceau d'ions hélium $^4He^+$ possédant une énergie de 2,2 MeV. L'échantillon a été incliné à 80° par rapport à la normale au faisceau incident afin de s'affranchir des phénomènes de canalisation du substrat.

Le carbone a été analysé par la réaction nucléaire $^{12}C(d, p)^{13}C$ en utilisant un faisceau de deutons $^2H^+$ possédant une énergie de 1050 keV. Un échantillon de SiC de référence a été utilisé pour la calibration.

III. 5. f. Réflectométrie de rayons X (XRR)

Les analyses par réflectométrie de rayons X ont été réalisées par Emmanuel Nolot et Agathe André en salle blanche au CEA de Grenoble sur un équipement Bruker D8 Fabline équipé d'une source de rayons X en cuivre (raie $K\alpha_1$ à 8,047 keV) et d'un miroir multicouche permettant la monochromatisation du faisceau. La réflectométrie spéculaire de rayons X en incidence rasante a permis de déterminer les épaisseurs, densités et rugosités des couches déposées avec une faible corrélation entre ces paramètres pour des couches suffisamment épaisses (> 4 nm).

III. 5. g. Ellipsométrie spectroscopique (SE)

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées par Emmanuel Nolot en salle blanche au CEA de Grenoble sur un équipement Woollam M2000 dans la gamme spectrale 193-1690 nm. Des analyses multi-angles ont été effectuées afin d'obtenir une meilleure précision, et le signal lié à la couche de silice sous-jacente a été intégré à partir du spectre d'un échantillon sans dépôt. La partie imaginaire de la fonction diélectrique a été modélisée via une fonction multi-oscillateurs et la partie réelle déduite par transformation de Kramers-Kronig corrigée des effets liés à la gamme spectrale limitée.

III. 5. h. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de rugosité par AFM ont été réalisées par Denis Mariolle à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un AFM Dimension ICON (Bruker) en mode PeakForce Tapping (PFT), avec une pointe « ScanAsyst Air » de Bruker (constante de raideur nominale : 0,4 N/m ; rayon de courbure : 5 nm). Ce mode est basé sur une séquence approche-retrait de la pointe à une fréquence de 2 kHz permettant d'exploiter à la fois la rugosité (analyse topographique) et la force d'adhésion de la pointe avec la surface de l'échantillon.

III. 5. i. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées par Céline Ribière en salle blanche au CEA de Grenoble sur un microscope FEI Expida 1285 équipé d'une colonne FEI Sidewinder pouvant générer un faisceau d'abrasion (ions gallium) à 52° par rapport l'axe de la colonne principale (canon électronique du microscope).

Les échantillons ont été fixés sur un wafer en silicium de 200 mm à l'aide de ruban adhésif en cuivre (permettant l'évacuation des charges de surface) avant d'être introduits dans la chambre d'analyse.

III. 5. j. Microscopie électronique en transmission (TEM)

L'analyse par microscopie électronique en transmission des dépôts réalisés sur wafer de silicium (SiO_2/Si) a été effectuée par Hanako Okuno à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un microscope FEI TITAN Ultimate à double correcteur d'aberration, fonctionnant avec une tension d'accélération de 80 kV.

Afin de retirer les dépôts du substrat de silice, les échantillons ont été recouverts d'un film de PMMA déposé par centrifugation (spin coating) puis clivés de manière à isoler un fragment d'environ 2 x 2 mm au centre de la plaque. Le fragment a ensuite été immergé dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% jusqu'à dissolution totale de la couche de silice. Le dépôt ainsi isolé a été rincé à l'eau déminéralisée et placé sur une grille de microscopie, puis le PMMA a été dissout avec de l'acétone.

L'analyse des dépôts réalisés sur grille TEM a été effectuée par Yannick Martin à la plateforme de nanocaractérisation du CEA de Grenoble sur un microscope électronique JEOL 4000EX.

Toutes les images présentées ont été sélectionnées de manière à être les plus représentatives possible de l'ensemble de chaque échantillon.

Annexes

I. Liste des produits et données analytiques

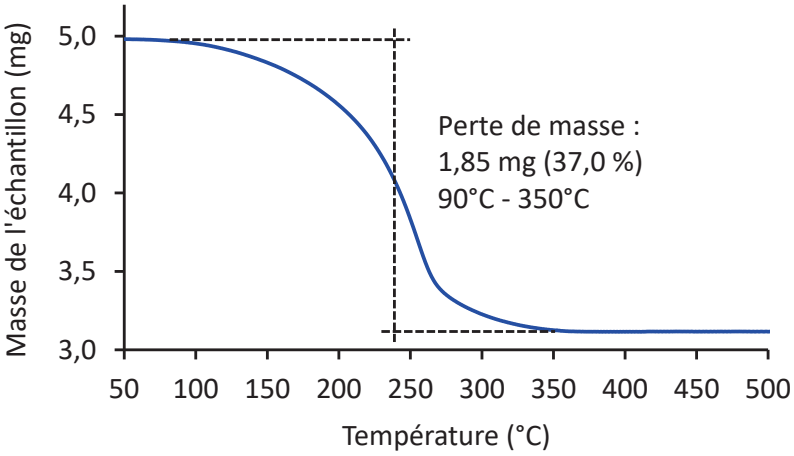
I. 1. Liste des réactifs et produits utilisés

Nom	Numéro CAS	Source	Pureté
1,2-éthanedithiol	540-63-6	Sigma Aldrich	≥ 98 %
1,4-dithiine	N/A	Synthèse (p. 132)	≥ 98 %
2,5-dihydroxy-1,4-dithiane	40018-26-6	Sigma Aldrich	97%
Chlorure de thionyle	7719-09-7	Sigma Aldrich	≥ 99%
Cyclopentène	142-29-0	Sigma Aldrich	96 %
Diméthylamidure de lithium	3585-33-9	Sigma Aldrich	95 %
Disulfure de diéthyle	110-81-6	Sigma Aldrich	99 %
Disulfure de diméthyle	624-92-0	Sigma Aldrich	≥ 99%
Hexacarbonylmolybdène	13939-06-5	Strem Chemicals	98 %
Hexacarbonyltungstène	14040-11-0	Strem Chemicals	99 %
Pentachlorure de molybdène	10241-05-1	Strem Chemicals	99,6 %
Sulfure de propylène	1072-43-1	Sigma Aldrich	≥ 96 %
Tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)	N/A	Synthèse (p. 131)	≥ 98 %
Thiophénol	108-98-5	Sigma Aldrich	≥ 99%

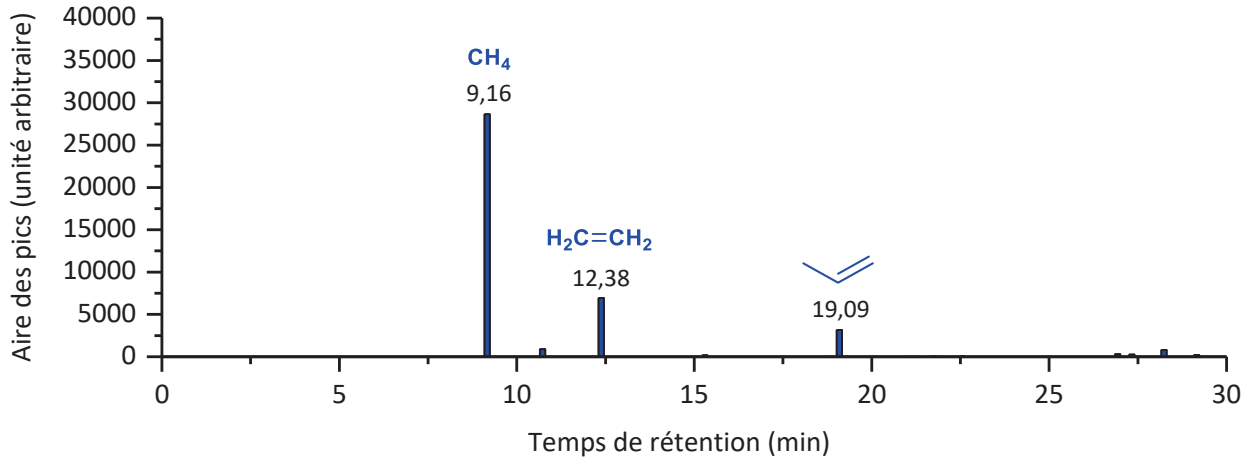
I. 2. Données analytiques

I. 2. a. Décomposition thermique du méthanethiolate de molybdène(III)

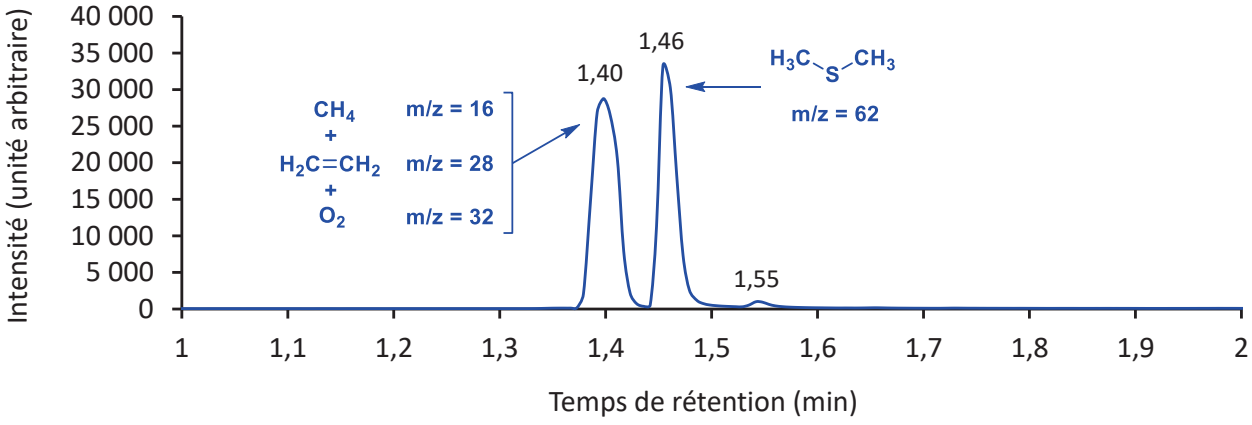
- ***ATG***



- ***GC-FID***

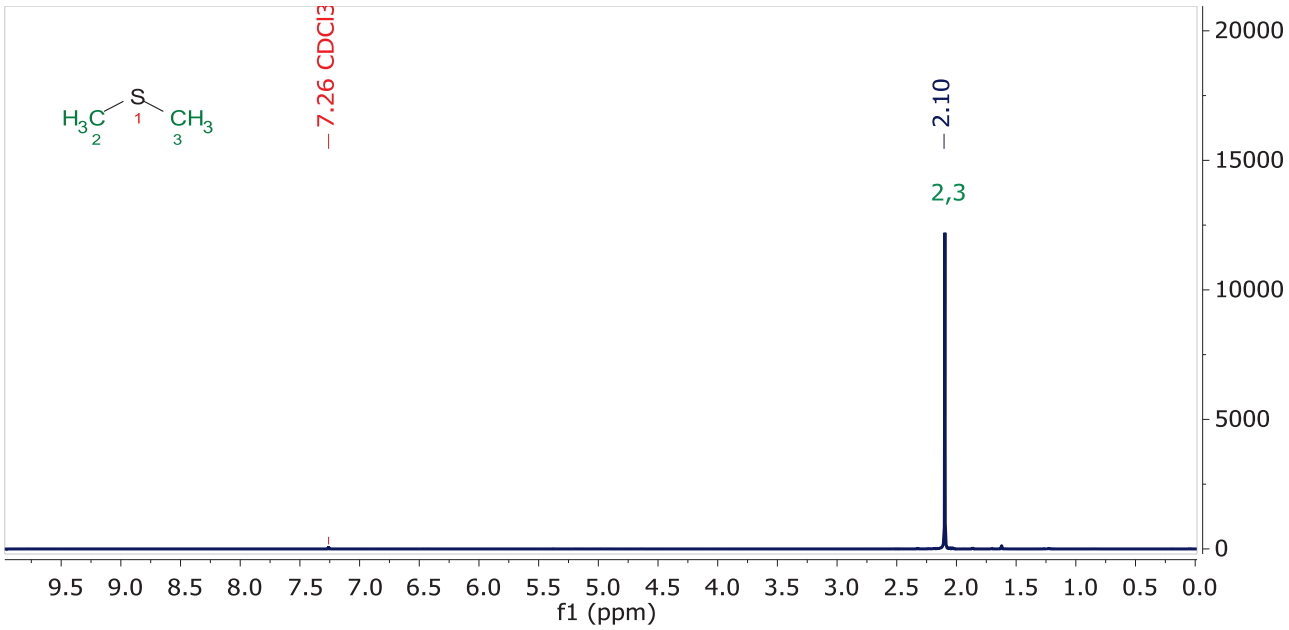


- ***GC-MS***

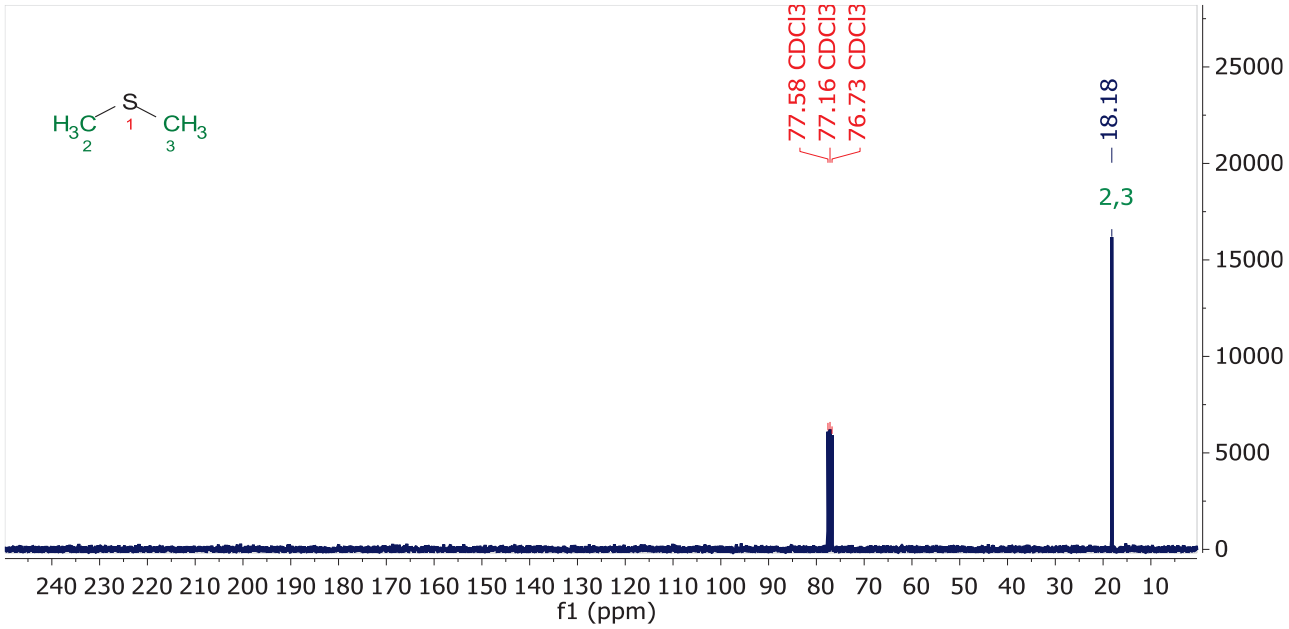


- ***RMN***

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)

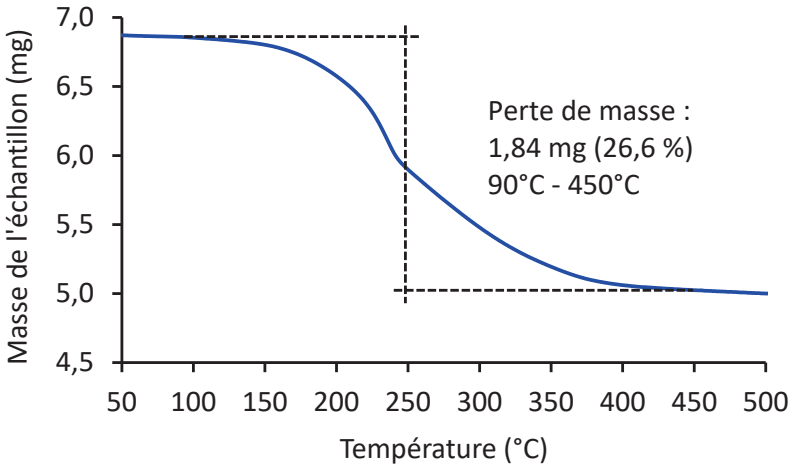


^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$)

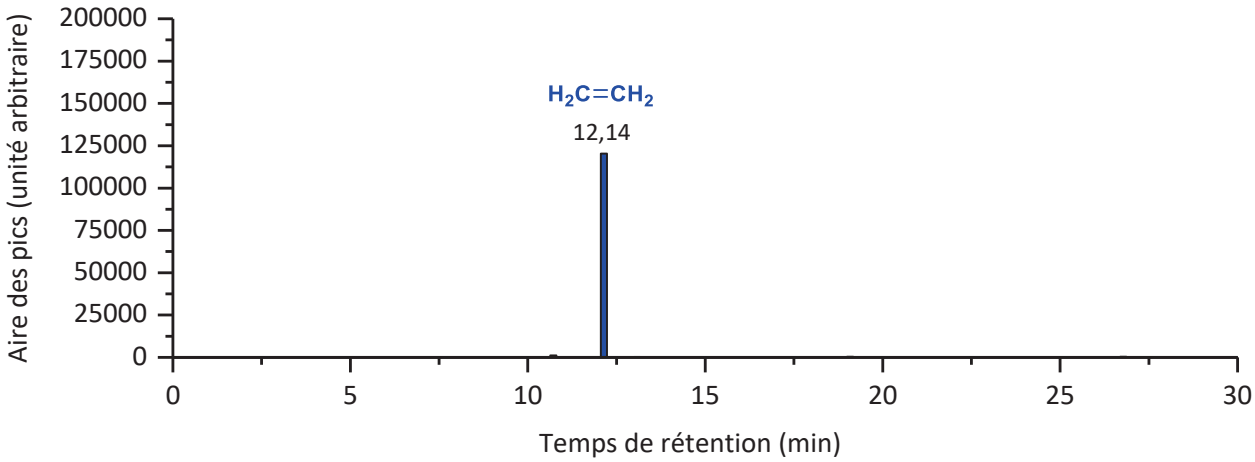


I. 2. b. Décomposition thermique du produit obtenu par réaction du 1,2-éthanedithiol avec l'hexacarbonylmolybdène à 150°C.

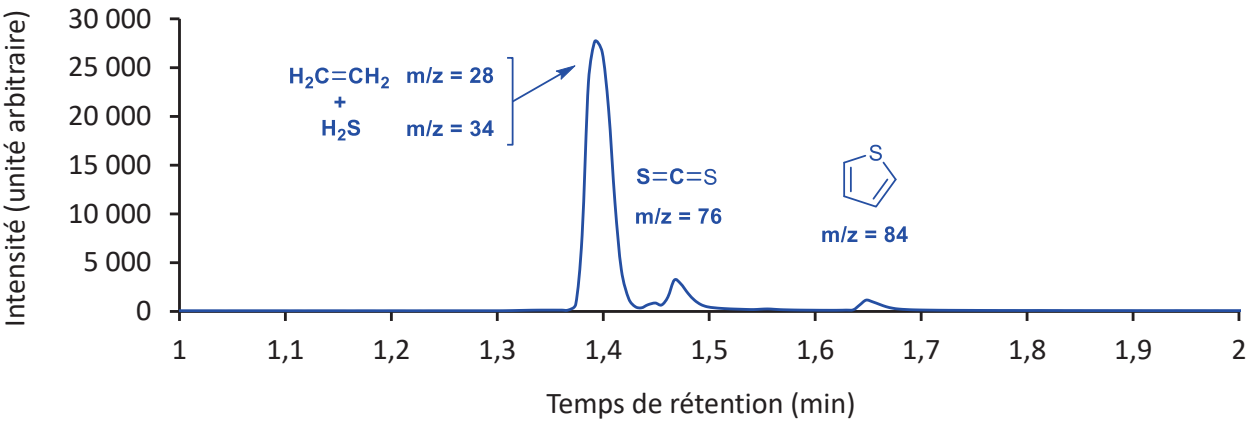
- ***ATG***



- ***GC-FID***

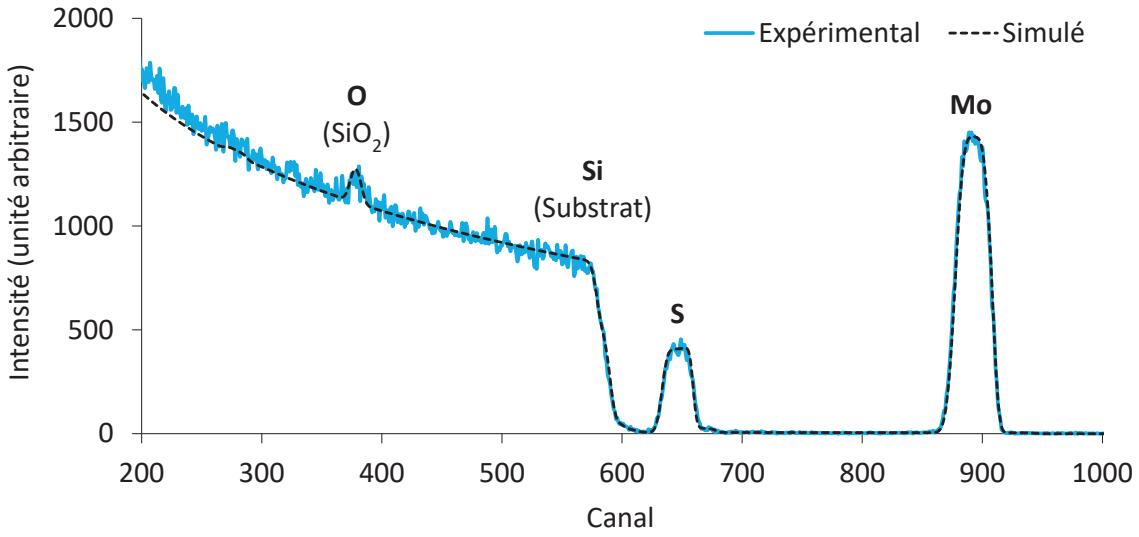


- ***GC-MS***

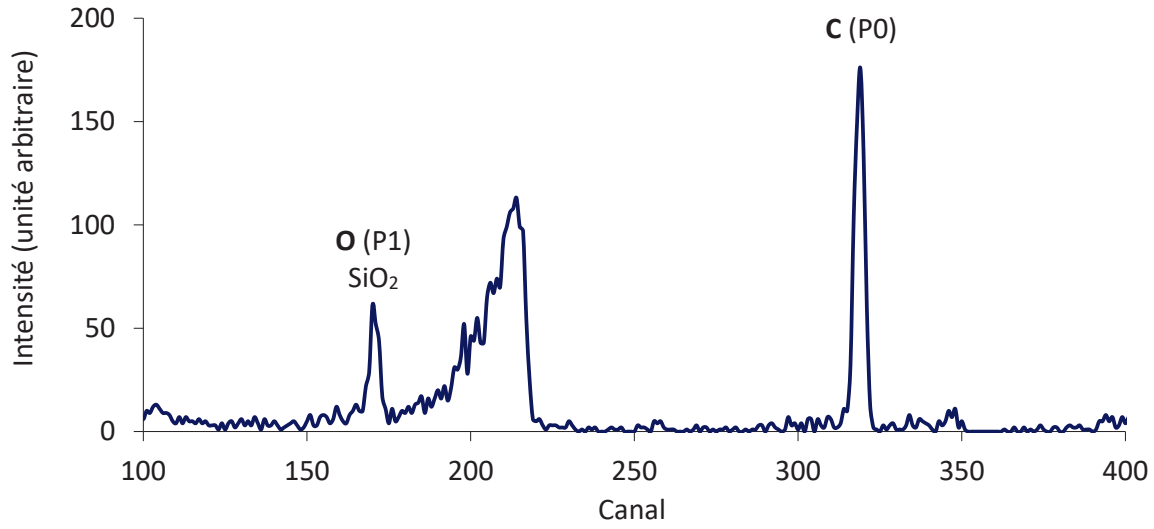


I. 2. c. Analyse quantitative du dépôt de MoS_2 réalisé par CVD ($Mo(CO)_6$ + DMDS)

- ***RBS après recuit sous vide à 500°C***



- ***NRA après recuit sous vide à 500°C***



I. 2. d. Suivi *in situ* de la cristallisation du sulfure de molybdène sous hydrogène

Afin d'étudier l'influence de la température sur la cristallinité d'une couche de sulfure de molybdène en présence d'hydrogène, un dépôt obtenu par CVD d'hexacarbonylmolybdène et de 1,2-éthanedithiol à 145°C (cf. procédure standard en partie II. 2. c du chapitre 4, page 143) a été placé dans un spectromètre Raman équipé d'une chambre de réaction et d'un porte-échantillon chauffant, puis chauffé jusqu'à 900°C sous flux d'hydrogène (cf. partie III. 2 du chapitre 4, page 147). L'exploitation des spectres Raman acquis par palier de 50°C révèle la présence d'un dépôt amorphe jusqu'à 300°C, puis l'apparition progressive des deux modes de vibration principaux E^1_{2g} (flexion des liaisons Mo–S dans le plan) et A_{1g} (flexion des liaisons Mo–S hors du plan) attendus pour du MoS_2 cristallin (cf. Figure A1-**A**) et leur extinction au-delà de 650°C.

L'évolution de la cristallinité de l'échantillon en fonction de la température peut être modélisée par le rapport des intensités des modes de vibration A_{1g} du MoS_2 et T_{2g} du silicium (cf. Figure A1-**B**) afin de s'affranchir de la diminution progressive de l'intensité globale du signal (liée à la fois à l'agitation thermique et à la formation d'un dépôt de soufre sur les hublots de la cellule d'analyse). Au cours du recuit, l'intensité des vibrations E^1_{2g} et A_{1g} augmente progressivement entre 300 et 550°C, puis diminue rapidement et devient nulle à 650°C, indiquant une dégradation de la structure du MoS_2. Le fait que cette température corresponde également au seuil à partir duquel le dépôt s'oxyde très rapidement en présence de traces d'oxygène semble indiquer que le sulfure de molybdène devient extrêmement réactif au-delà de 650°C, et que les liaisons Mo–S sont soudainement affaiblies (on remarque d'ailleurs un décalage plus prononcé des modes de vibration E^1_{2g} et A_{1g} vers les basses énergies entre 550°C et 600°C, juste avant leur disparition). Il n'est donc pas exclu que cette température (650°C) corresponde au niveau d'énergie qu'il est nécessaire d'atteindre pour rendre le soufre suffisamment labile, et permettre la correction des défauts structuraux et l'obtention de domaines monocristallins.

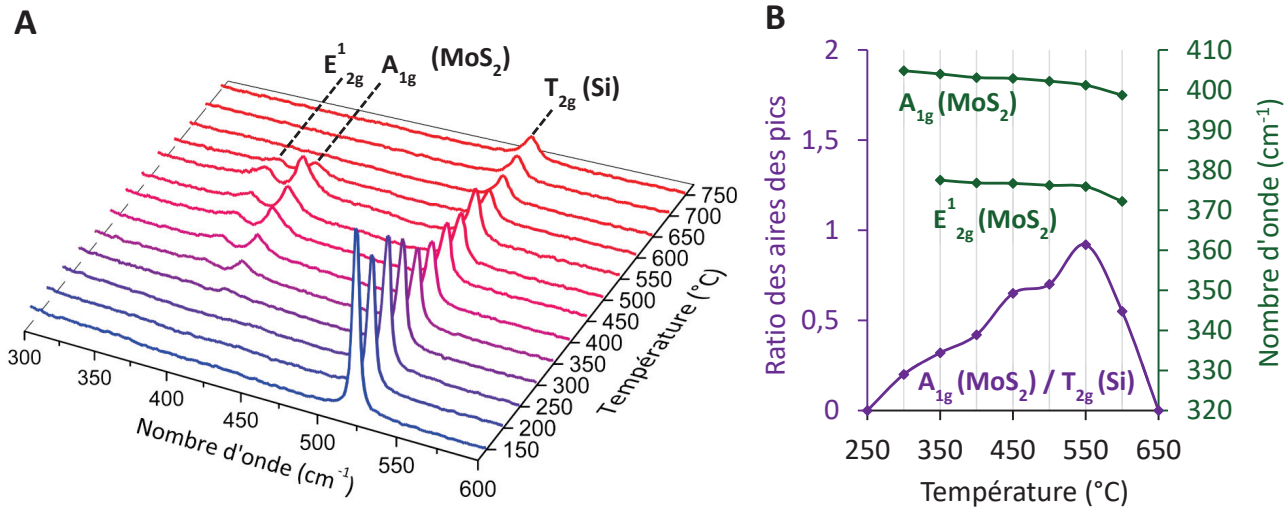
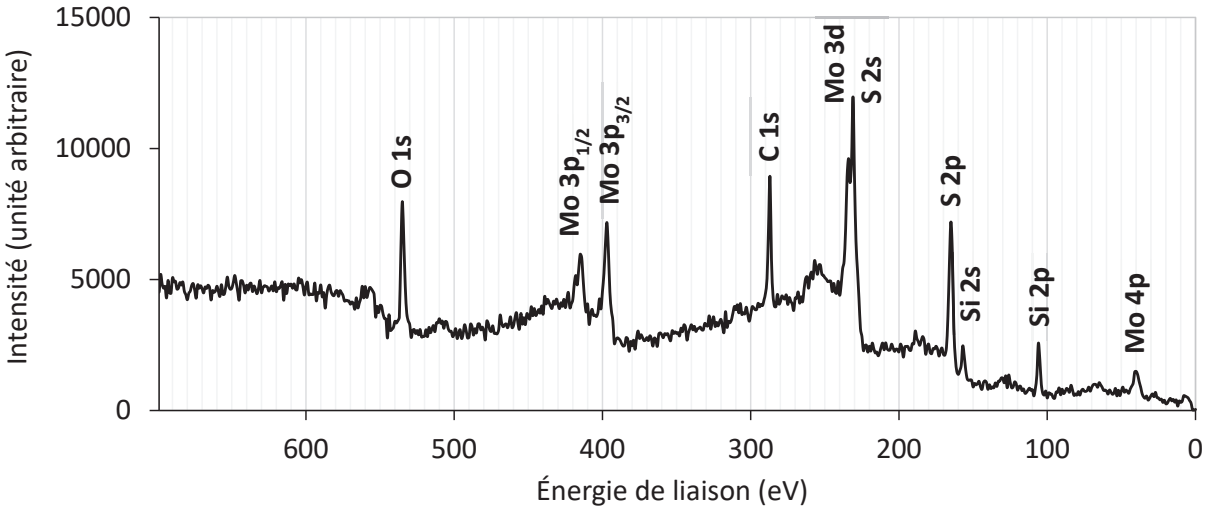


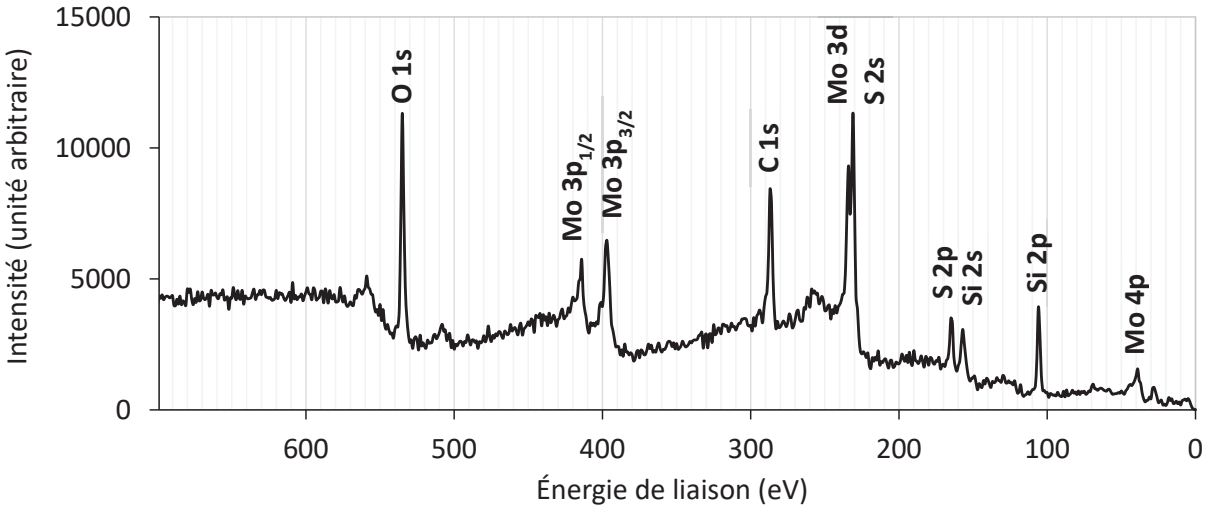
*Figure A1 : Suivi par spectroscopie Raman du recuit sous hydrogène d'une couche de thiolate de molybdène déposée par CVD ($Mo(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol à 145°C). **A** : Spectres Raman entre 300 cm^{-1} et 600 cm^{-1} enregistrés par palier de 50°C et **B** : Évolution du ratio des aires des pics [A_{1g} du MoS_2 / T_{2g} du silicium] ainsi que de la position des modes de vibration A_{1g} et E^1_{2g} du MoS_2 en fonction de la température.*

I. 2. e. Spectres XPS généraux

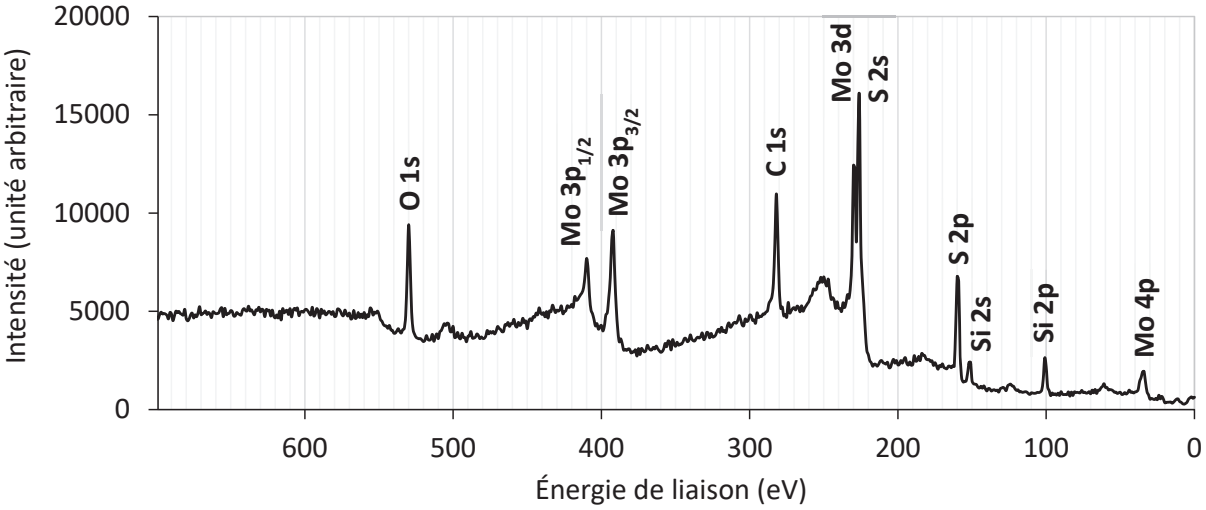
- ***CVD pulsée $Mo(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol (avant recuit)***



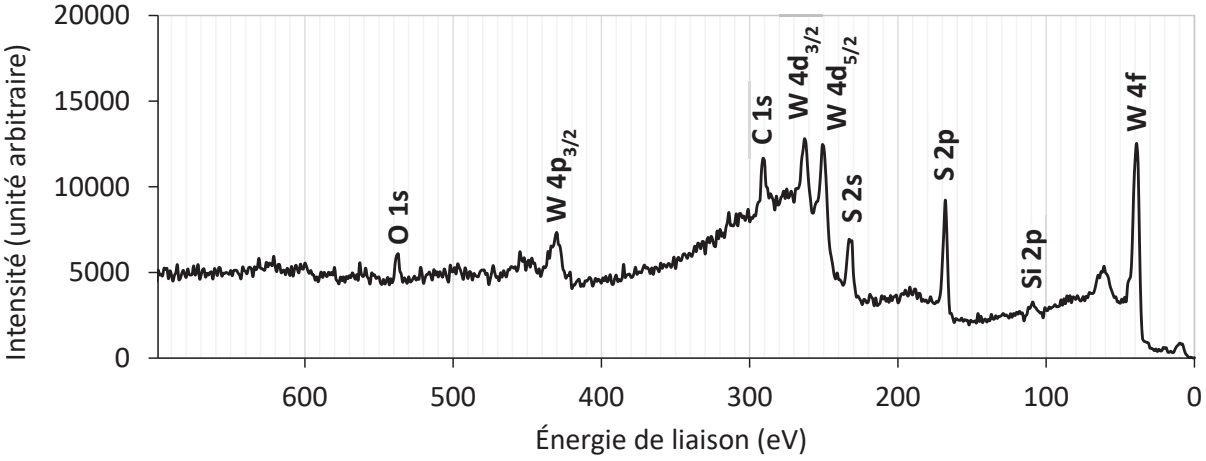
- ***CVD pulsée $Mo(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol (après recuit sous argon à 800°C)***



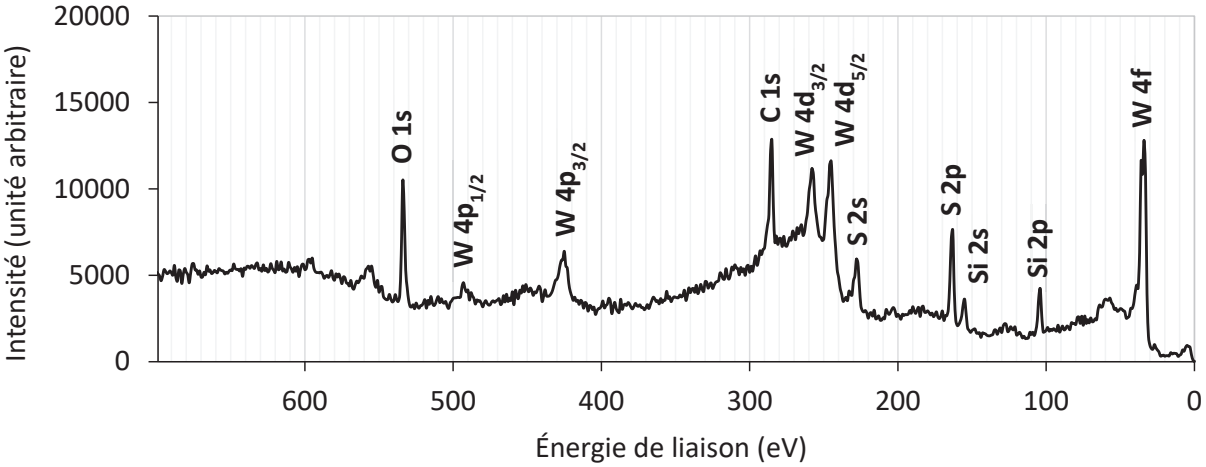
- ***CVD standard $Mo(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol (après recuit sous argon à 800°C)***



- ***CVD pulsée $W(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol (avant recuit)***



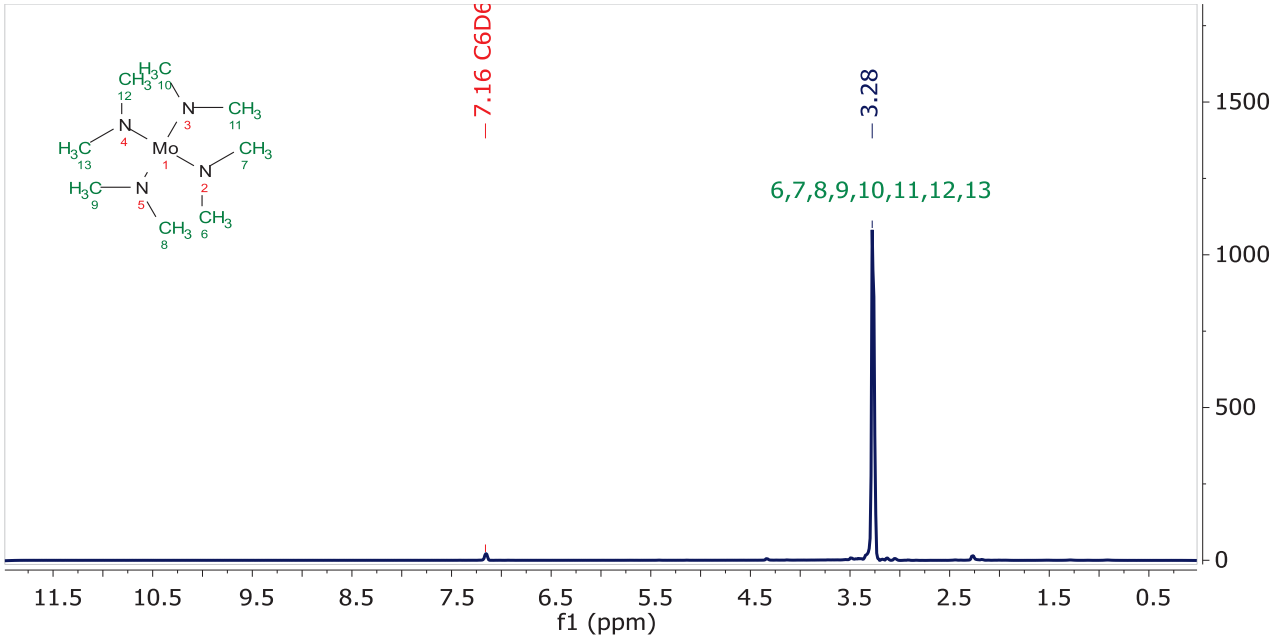
- ***CVD pulsée $W(CO)_6$ + 1,2-éthanedithiol (après recuit sous argon à 800°C)***



I. 2. f. Spectres RMN du tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)

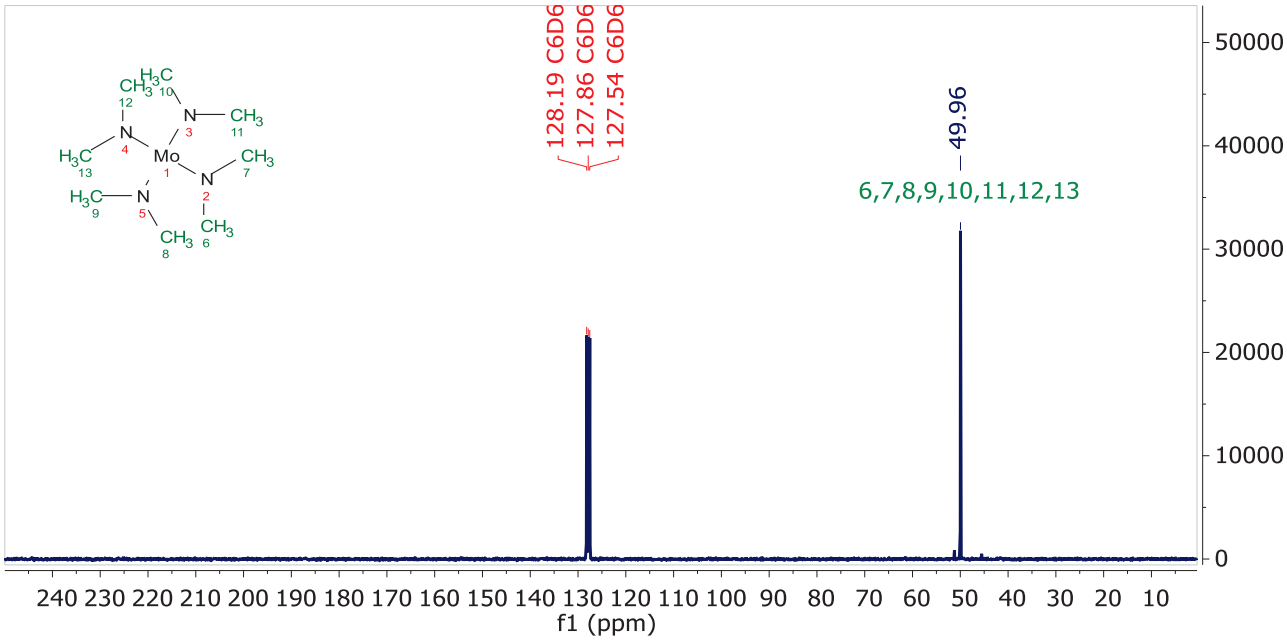
- ***RMN du proton***

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6)



- ***RMN du carbone***

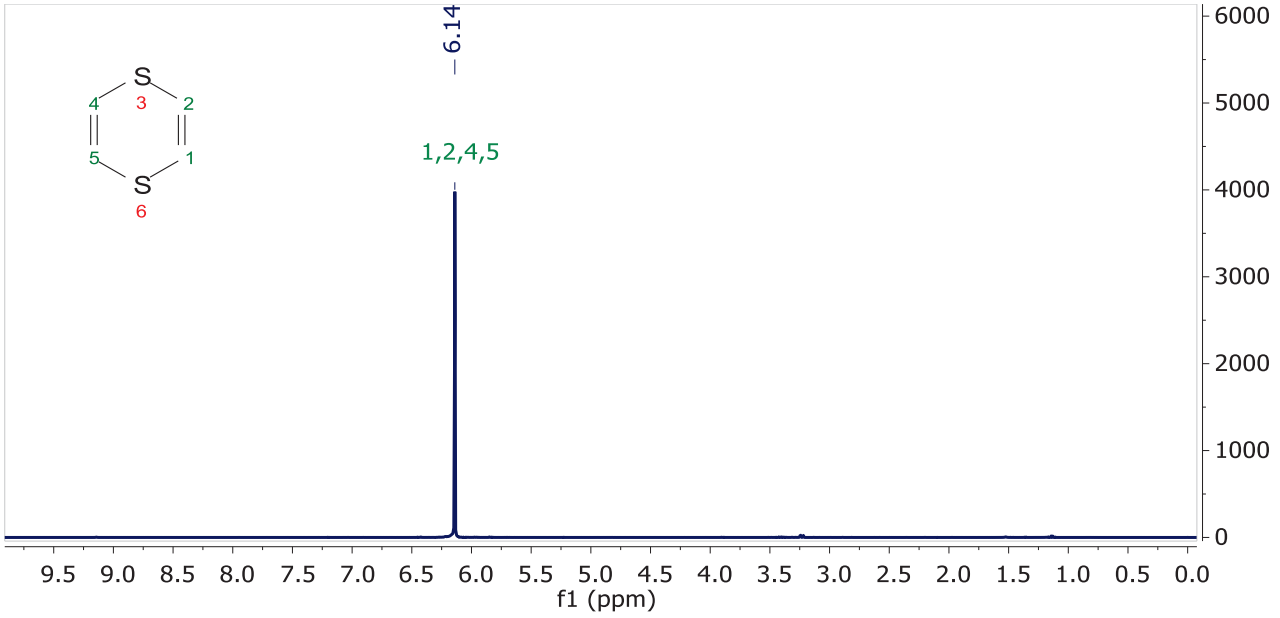
^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6)



I. 2. g. Spectres RMN de la 1,4-dithiine

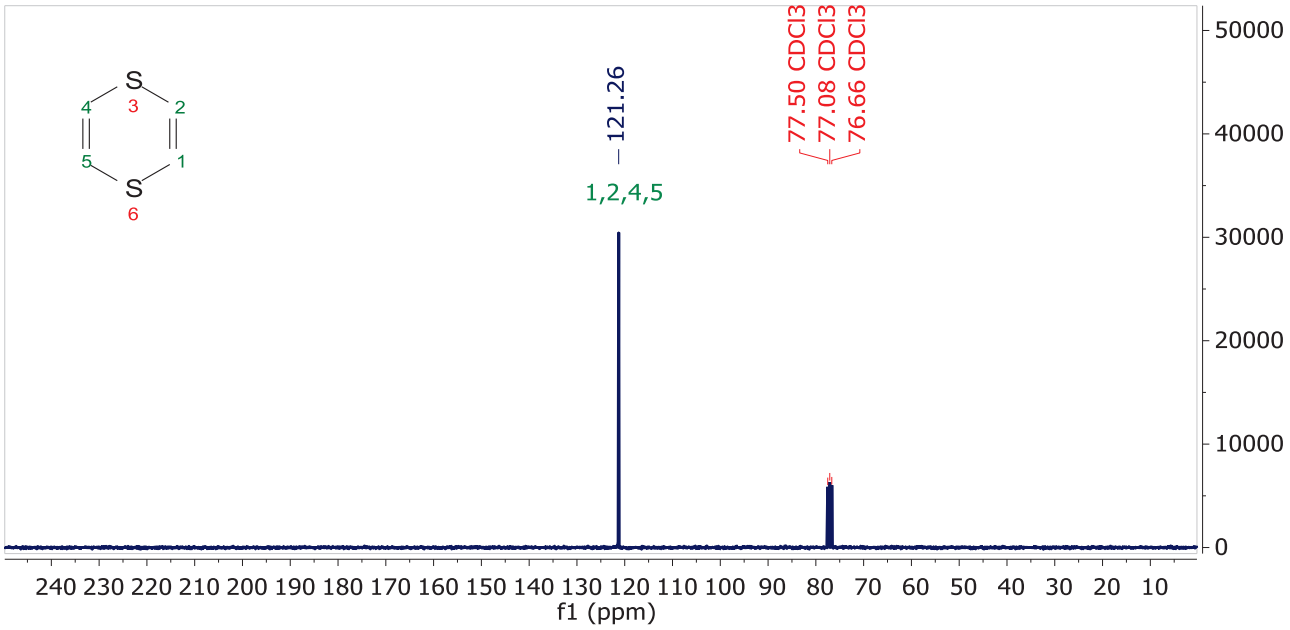
- ***RMN du proton***

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)

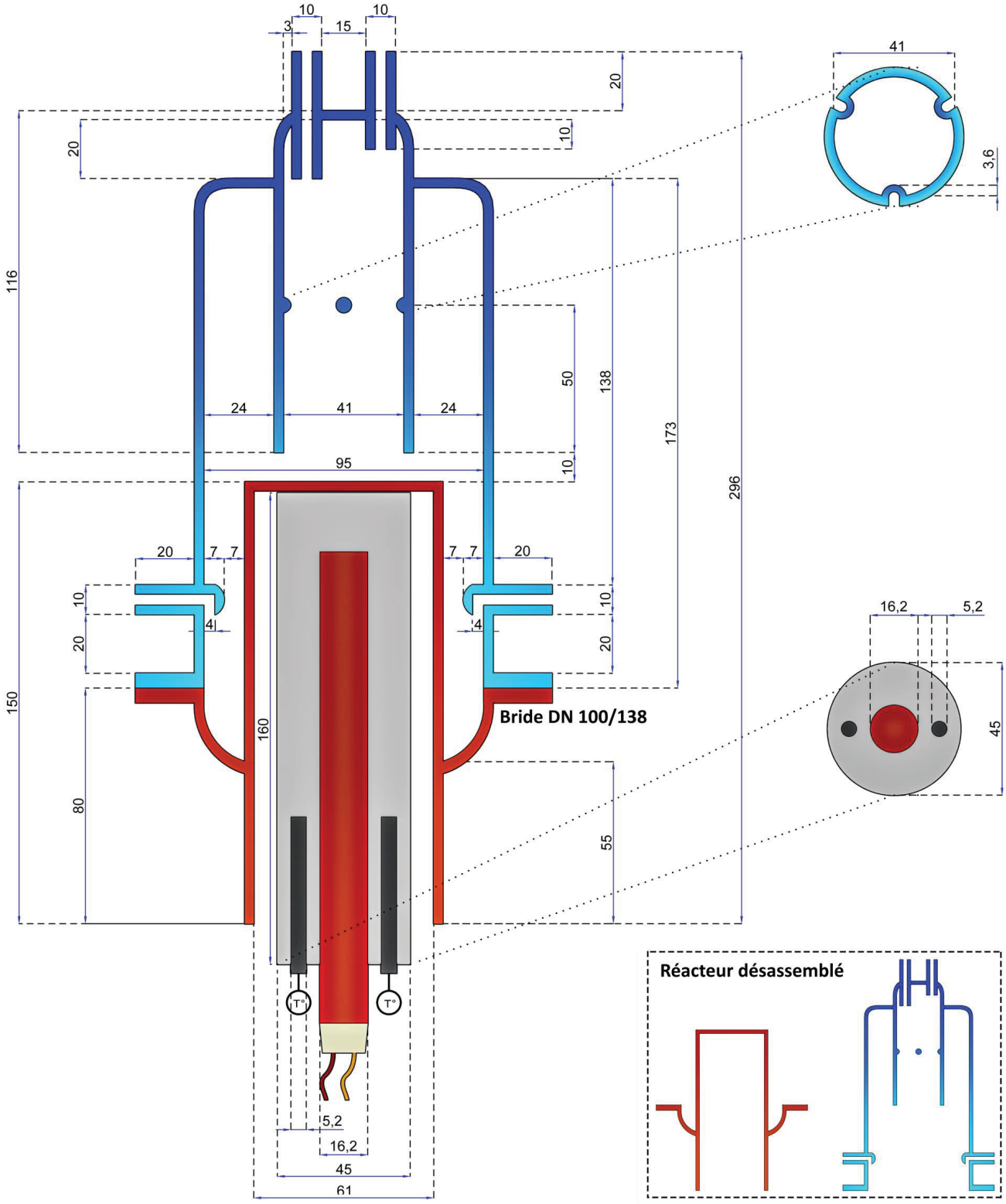


- ***RMN du carbone***

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$)



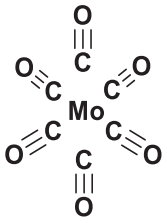
II. Plan détaillé et cotes de la chambre de réaction du réacteur CVD/ALD (génération 2)



III. Identification et propriétés des composés volatils non-halogénés du molybdène

III. 1. Composés du molybdène(0)

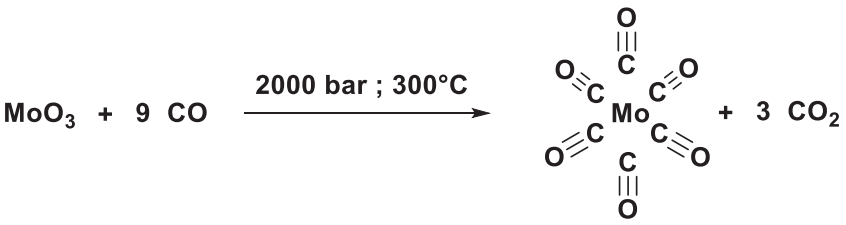
III. 1. a. Hexacarbonylmolybdène(0)



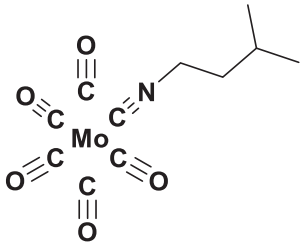
$Mo(CO)_6$

L'hexacarbonylmolybdène est un solide incolore, stable à l'air et à l'humidité qui se décompose spontanément vers 150°C pour former du molybdène métallique.[149] Sa tension de vapeur est de 0,1 Torr à température ambiante.[151] Il est commercialisé sous le numéro CAS 13939-06-5.

Il a été isolé pour la première fois en 1910 par Ludwig Mond (inventeur du procédé du même nom utilisé pour le raffinage du nickel)[289] par réaction du monoxyde de carbone à 200°C ; 250 bar sur une forme réactive de molybdène obtenue par réduction sous hydrogène du composé MoO_2Cl_2.[147] Il peut également être synthétisé au laboratoire par réduction de $MoCl_5$ dans le benzène ou l'éther diéthylique sous pression de monoxyde de carbone. Divers agents réducteurs tels que le bromure d'éthylmagnésium,[290] l'aluminium métallique[291] ou le triéthylaluminium[292] ont été utilisés avec des rendements allant de 10 à 80%. La méthode la moins coûteuse et donnant les meilleurs rendements (90%) est toutefois la carbonylation réductrice de l'anhydride molybdique MoO_3 à 300°C ; 2000 bar.[148]



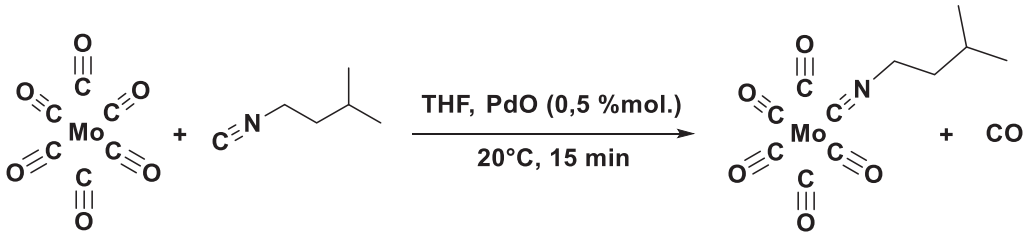
III. 1. b. 1-méthylbutylisonitrilepentacarbonylmolybdène(0)



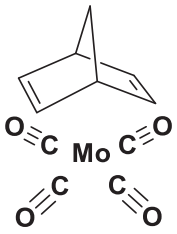
$Mo(CO)_5(C_5H_{11}N{\equiv}C)$

Le 1-méthylbutylisonitrilepentacarbonylmolybdène est un liquide jaune stable à l'air qui fond à 7°C et distille à 65°C ; 0,01 Torr. Il a été utilisé comme précurseur de CVD pour le dépôt d'anhydride molybdique (MoO_3) en présence d'un plasma d'oxygène à 200°C.[215]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 62% par déplacement d'un des carbonyles du $Mo(CO)_6$ par le 1-méthylbutylisonitrile dans le THF à température ambiante.[215, 293]



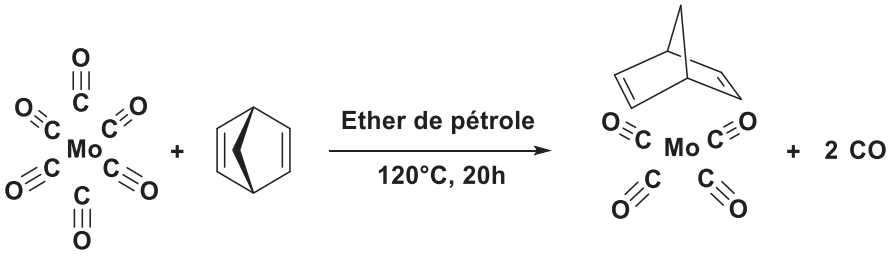
III. 1. c. Tétracarbonyl(norbornadiène)molybdène(0)



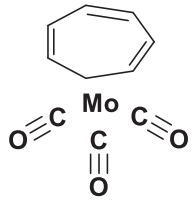
$Mo(CO)_4(\eta^4\text{-}C_7H_8)$

Le tétracarbonyl(norbornadiène)molybdène est un solide jaune sensible à l'oxygène qui fond à 77-78°C, se sublime à 80°C sous vide primaire (10^{-3} Torr) et se décompose rapidement à plus haute température.[216] Il est commercialisé sous le numéro CAS 12146-37-1.

Il peut être synthétisé avec un rendement de 70% par déplacement de 2 carbonyles du $Mo(CO)_6$ par le norbornadiène dans l'éther de pétrole à 120°C.[216]



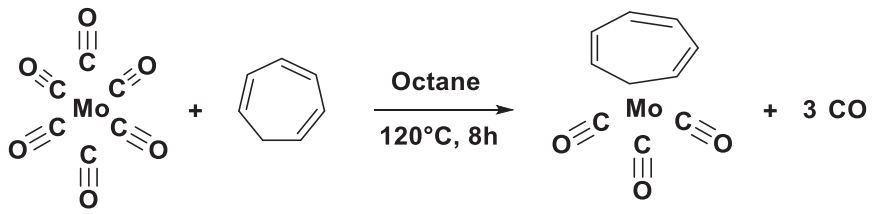
III. 1. d. Tricarbonyl(cycloheptatriène)molybdène(0)



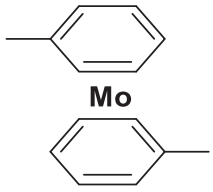
$Mo(CO)_3(\eta^4\text{-}C_7H_8)$

Le tricarbonyl(cycloheptatriène)molybdène est un solide rouge foncé sensible à l'oxygène qui fond à 100°C en se décomposant et se sublime à 85°C sous vide primaire (10^{-3} Torr).[217] Il est commercialisé sous le numéro CAS 12125-77-8.

Il peut être synthétisé avec un rendement de 58% par déplacement de 3 carbonyles du $Mo(CO)_6$ par le cycloheptatriène dans l'octane à 120°C.[217]



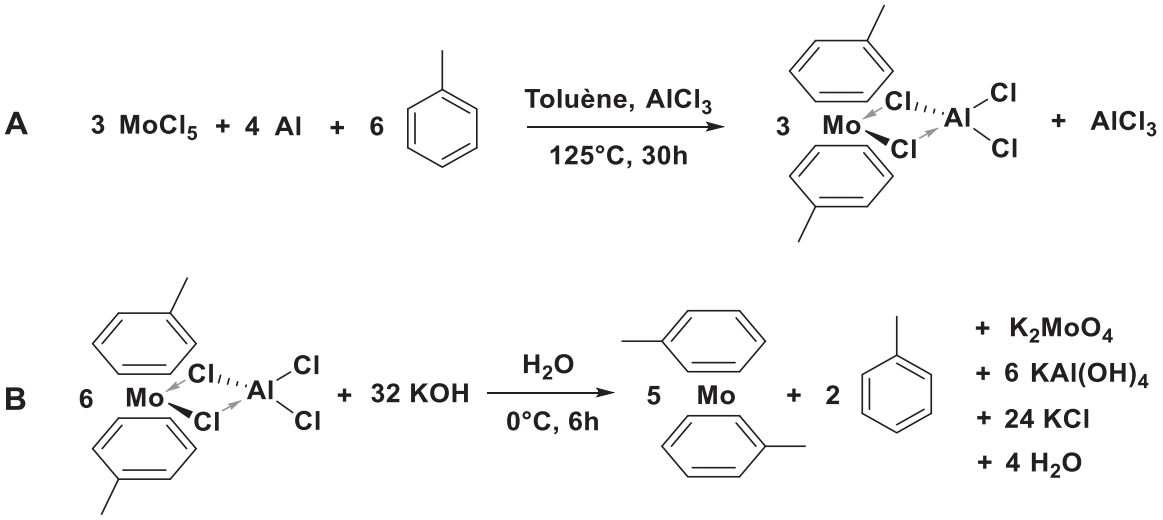
III. 1. e. Bis(toluène)molybdène(0)



$Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$

Le bis(toluène)molybdène est un solide vert qui fond vers 100°C et se sublime à 115°C ; 10^{-3} Torr. Il est très sensible à l'oxygène à température ambiante mais résiste bien à l'hydrolyse. Il est plus accessible que son homologue bis(benzène) car sa synthèse peut être réalisée à pression atmosphérique (la réaction nécessite de chauffer au moins à 130°C ce qui génère 3 bars de pression dans le cas du benzène).[218]

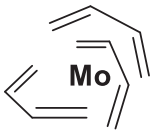
Il peut être synthétisé avec un rendement de 34% par réduction du pentachlorure de molybdène en présence d'un mélange Al/$AlCl_3$ dans le toluène à 125°C. Il est dans un premier temps obtenu sous forme cationique (Équation **A**) puis le complexe neutre $Mo(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$ est libéré par hydrolyse basique (Équation **B**).[218]



La volatilité de cette famille de composé peut être améliorée en introduisant des substituants plus encombrants et asymétriques. Ainsi, un composé de formule $Mo(C_2H_5)_XC_6H_{(6-X)}$ (avec X compris entre 1 et 4) est commercialisé par Strem Chemicals (CAS : 32877-00-2). Il est liquide à température ambiante et bout vers 150°C à 1 Torr.

Les composés de type bis(arène)molybdène(0) ont été utilisés comme précurseurs de CVD pour le dépôt de molybdène métallique.[294]

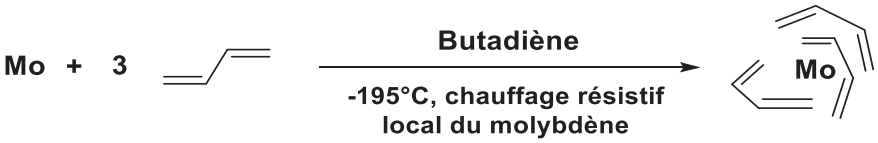
III. 1. f. Tris(butadiène)molybdène(0)



$Mo(\eta^4\text{-}C_4H_6)_3$

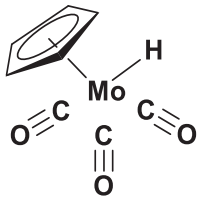
Le tris(butadiène)molybdène est un solide jaune qui se dégrade très lentement à l'air. Il se décompose spontanément à 130°C et se sublime à 50°C, 10^{-3} Torr.[219]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 50% par réaction du molybdène atomique (obtenu par chauffage résistif d'un fil de molybdène) avec du butadiène congelé dans l'azote liquide.[219]



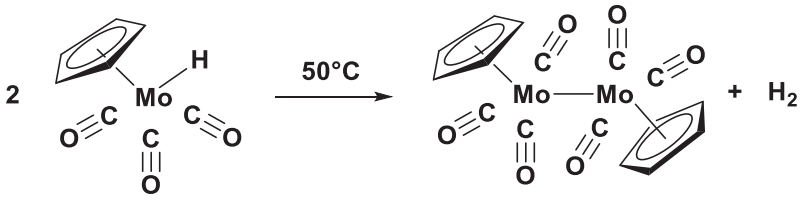
III. 2. Précurseurs de type alkylmolybdène

III. 2. a. Hydrure de cyclopentadiényltricarbonylmolybdène(II)

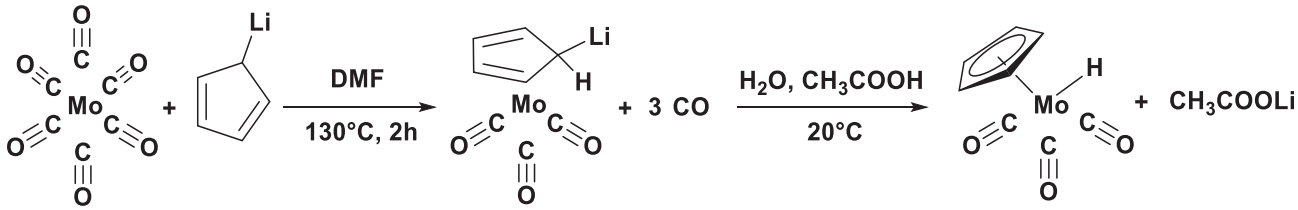


$MoH(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)$

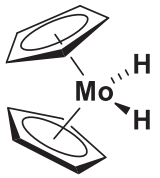
L'hydrure de cyclopentadiényltricarbonylmolybdène(II) est un solide jaune pâle sensible à l'oxygène mais résistant à l'hydrolyse à température ambiante. Il peut être sublimé à 45°C sous haut vide (10^{-4} Torr). À 50°C, il fond en dégageant lentement de l'hydrogène et prend une couleur rouge correspondant à la formation du dimère $[Mo(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)]_2$.[220-221] Ce dernier est commercialisé sous le numéro CAS 12091-64-4.



L'hydrure de cyclopentadiényltricarbonylmolybdène(II) peut être synthétisé avec un rendement de 60% par réaction de l'hexacarbonylmolybdène avec le cyclopentadiénure de lithium dans le DMF à 130°C. Une étape finale d'hydrolyse du cyclopentadiénure de lithium permet l'addition oxydante du cyclopentadiène sur le molybdène pour former l'hydrure.



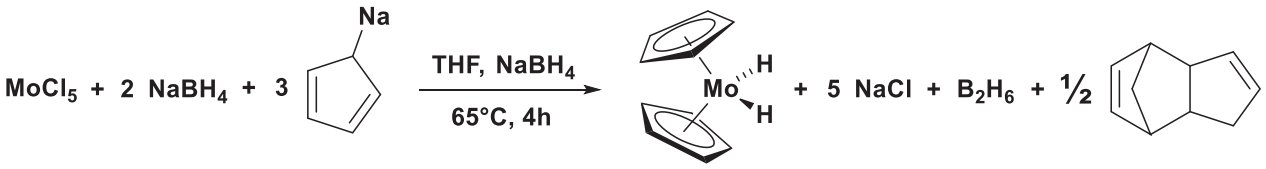
III. 2. b. Dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV)



$MoH_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$

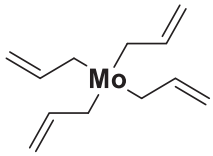
Le dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène est un solide jaune qui fond à 185°C et se sublime à 50°C ; 10^{-3} Torr. En milieu aqueux acide, il se solubilise en formant le trihydrure cationique $[MoH_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$.[222] Il ne s'hydrolyse pas à température ambiante mais est sensible à l'oxygène et à la lumière.[245] La photolyse de $MoH_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ conduit à la formation d'un molybdènocène dimérique de couleur rouge par perte d'un équivalent d'hydrogène par atome de molybdène.[246]

Le dihydrure de bis(cyclopentadiényl)molybdène(IV) peut être synthétisé avec un rendement de 50% par réaction de $MoCl_5$ avec le cyclopentadiénure de sodium dans le THF à 65°C en présence d'un excès de borohydrure de sodium.



La température de fusion élevée de ce composé est problématique pour son utilisation comme précurseur de CVD ou d'ALD, mais peut sans doute être abaissée en utilisant des cyclopentadiènes ramifiés (éthylcyclopentadène ou isopropylcyclopentadiène).[244]

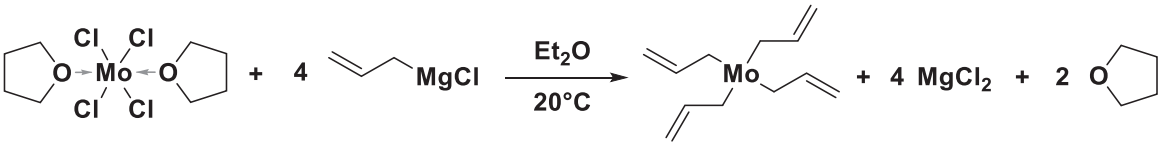
III. 2. c. Tétraallylmolybdène(IV)



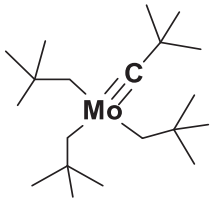
$Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$

Le tétraallylmolybdène est un solide jaune qui se sublime à 80°C ; 10^{-2} Torr et se décompose à partir de 60°C.[223] Il a été utilisé comme précurseur de CVD pour le dépôt de carbure de molybdène à 450°C.[223, 295]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 40% par réaction du chlorure d'allylmagnésium avec le complexe $MoCl_4(THF)_2$ dans l'éther diéthylique à température ambiante.[296]



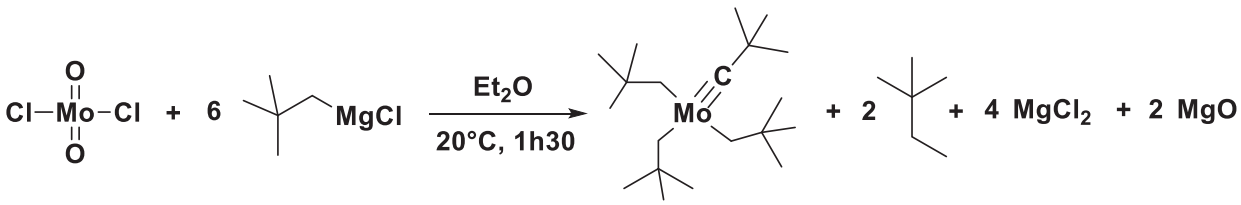
III. 2. d. Tris(néopentyl)néopentylidynemolybdène(VI)



$Me_3CC{\equiv}Mo(-CH_2CMe_3)_3$

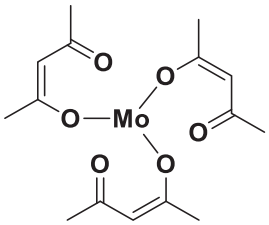
Le tris(néopentyl)néopentylidynemolybdène est un liquide jaune-orangé, qui distille à 60°C ; 10^{-4} Torr. Il est extrêmement sensible à l'oxygène et à l'humidité et probablement photosensible. Si les liaisons alkyles de ce complexe s'hydrolysent aisément à température ambiante, le groupement carbyne reste quant à lui inattaqué même dans l'acide chlorhydrique.[224]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 34% par réaction du chlorure de néopentylmagnésium avec l'oxychlorure de molybdène(VI) dans l'éther diéthylique à température ambiante.



III. 3. β-dicétonates de molybdène

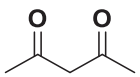
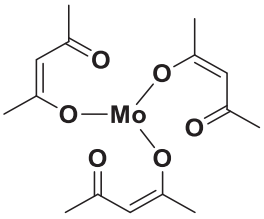
III. 3. a. Acétylacétonate de molybdène(III)

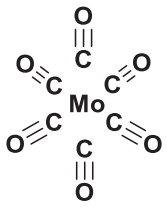
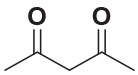
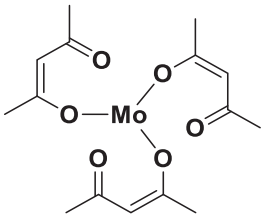


$Mo(acac)_3$

L'acétylacétonate de molybdène(III) est un solide rouge grenat qui fond à 225°C et se sublime très lentement à 180°C ; 0,1 Torr en se décomposant partiellement.[225] Il ne s'hydrolyse pas à température ambiante mais s'oxyde rapidement à l'air pour former le bis(acétylacétonato)dioxomolybdène(VI) : $MoO_2(acac)_2$.[154]

Il peut être synthétisé avec un rendement d'environ 90% soit en milieu aqueux par réaction entre l'hexachloromolybdate(III) de potassium et l'acétylacétone à 50°C (Équation **A**), soit par oxydation décarbonylante de l'hexacarbonylmolybdène dans un large excès d'acétylacétone à 150°C (Équation **B**).[154]

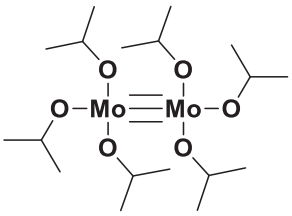
A $K_3MoCl_6 + 3$  $\xrightarrow[50°C,\ 1h]{H_2O}$  $+ 3\ HCl + 3\ KCl$

B  $+ 3$  $\xrightarrow[150°C,\ 6h]{Acétylacétone}$  $+ 1{,}5\ H_2 + 6\ CO$

Le trifluoroacétylacétonate de molybdène(III) $Mo(F_3C\text{-}C_3H_2O_2\text{-}CH_3)_3$ est un solide noir qui fond à 155°C.[155] Il est plus volatil et plus réactif que son homologue non fluoré.

III. 4. Alcoolates homoleptiques de molybdène

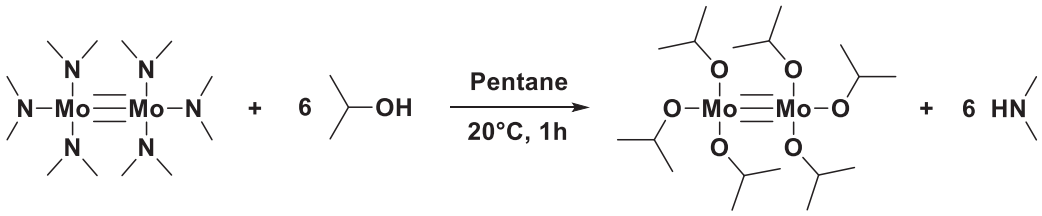
III. 4. a. Hexakis(isopropoxy)dimolybdène(III)



$Mo_2(OiPr)_6$

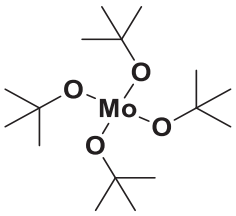
L'hexakis(isopropoxy)dimolybdène(III) est un solide jaune très réactif vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau qui se sublime à 70-90°C ; 10^{-3} Torr.[226]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 72% par réaction de l'isopropanol avec l'hexakis(diméthylamino)dimolybdène(III) dans le pentane à température ambiante.



Le composé homologue $Mo_2(Ot\text{-}Bu)_6$ peut être synthétisé de la même manière et présente des propriétés très similaire bien qu'il soit un peu moins volatil. En revanche, l'éthanolate $[Mo_2(OEt)_6]_2$ est tétramérique et le méthanolate est un polymère non volatil.[226]

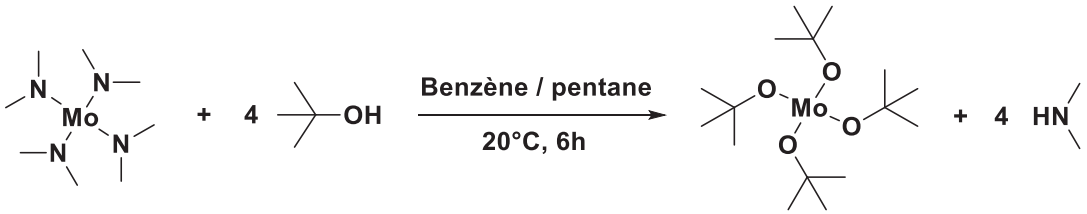
III. 4. b. Tétrakis(tert-butoxy)molybdène(IV)



$Mo(Ot\text{-}Bu)_4$

Le tétrakis(tert-butoxy)molybdène(IV) est un solide vert qui peut être sublimé à 70°C ; 10^{-3} Torr. Au-delà de cette température il se décompose en formant du tert-butanol et de l'isobutylène. Il est extrêmement réactif vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau.

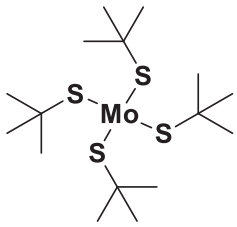
Il peut être synthétisé avec un rendement de 15% par réaction du tert-butanol sur le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) dans le pentane à température ambiante.[227]



Les homologues $[Mo(OEt)_4]_3$ et $[Mo(iPr)_4]_2$ peuvent être préparés de la même manière et ont une volatilité assez similaire bien qu'ils ne soient pas monomériques.[297] La réaction de $Mo(NMe_2)_4$ avec le méthanol conduit en revanche à la formation d'un composé polymérique de formule $[Mo(OMe)_4]_n$.[227]

III. 5. Thiolates homoleptiques de molybdène

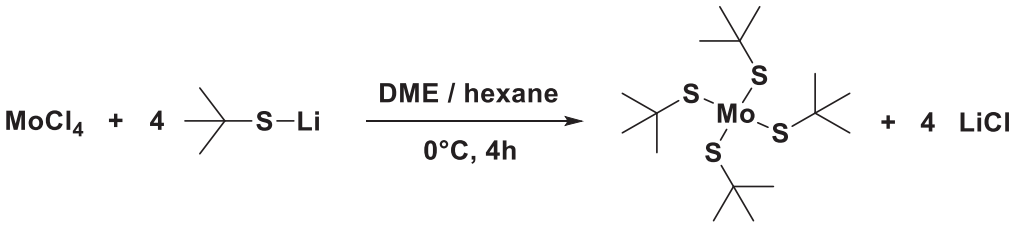
III. 5. a. Tétrakis(tert-butylthiolato)molybdène(IV)



$Mo(St\text{-}Bu)_4$

Le tétrakis(tert-butylthiolato)molybdène est un solide rouge foncé sensible à l'air et à l'humidité qui se sublime à 70°C ; 10^{-3} Torr et fond à 108°C.[228] Il se décompose à partir de 110°C et a été utilisé comme précurseur de CVD à source unique pour le dépôt de MoS_2.[137]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 45% par réaction entre le tétrachlorure de molybdène et le tert-butylthiolate de lithium dans le DME.



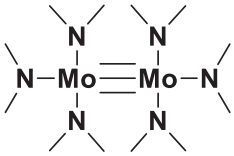
La synthèse à partir de $Mo(NMe_2)_4$ et du tert-butylthiol conduit en revanche à de faibles rendements (< 15 %).[228]

$Mo(St\text{-}Bu)_4$ est le plus thiolate monomérique de molybdène(IV) le plus volatil. Les thiolates plus légers de molybdène sont polymériques avec une structure empirique de type $[Mo(SR)_3]_n$ (R = Me, Et, iPr). Ces derniers sont stables à l'hydrolyse, même en milieu acide.[164]

La réaction du mésytilènethiol avec le complexe $Mo_2(NMe_2)_6$ conduit à un thiolate volatil de molybdène(III) de formule $Mo_2(S\text{-}mes)_6$ qui se décompose également vers 110°C.[298] En revanche, la réaction du propane-2-thiol, tert-butylthiol ou benzylthiol avec $Mo_2(NMe_2)_6$ à température ambiante conduit à la formation de μ-sulfidothiolates non volatils de molybdène(IV) de formule $(RS\text{-})_2Mo(\mu\text{-}S)_2Mo(\text{-}SR)_2$.[299]

III. 6. Amidures homoleptiques de molybdène

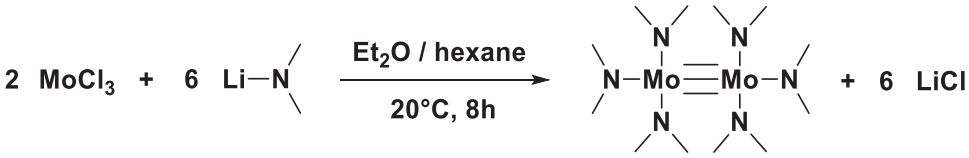
III. 6. a. Hexakis(diméthylamino)dimolybdène(III)



$Mo_2(NMe_2)_6$

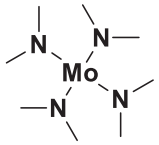
L'hexakis(diméthylamino)dimolybdène(III) est un solide jaune très sensible à l'air et à l'humidité qui se sublime à 120°C ; 10^{-3} Torr.[229]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 18% par réaction du chlorure de molybdène(III) avec le diméthylamidure de lithium dans un mélange éther/hexane à température ambiante.



Il peut également être obtenu en mélange avec $Mo(NMe_2)_4$ par réaction du pentachlorure de molybdène avec le diméthylamidure de lithium dans un mélange éther/hexane à température ambiante (le rendement n'est alors que de 13%).[229]

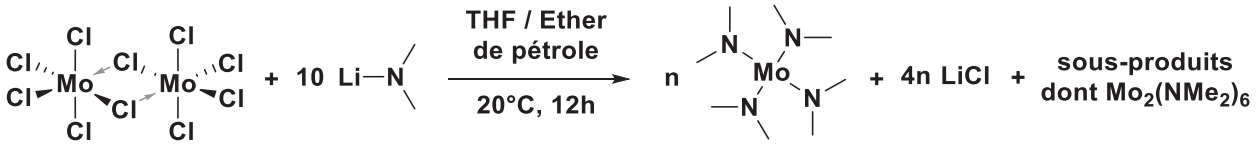
III. 6. b. Tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV)



$Mo(NMe_2)_4$

Le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) un solide violet extrêmement sensible à l'air et à l'humidité[232] qui fond à 50°C,[230] se sublime à 40-70°C ; 0,1 Torr[231] et génère une pression de vapeur de 10^{-2} Torr à température ambiante.[230] Il adopte une structure tétraédrique légèrement déformée par l'interaction des doublets non liants de l'azote avec le centre métallique (groupe de symétrie D_{2d}).[230]

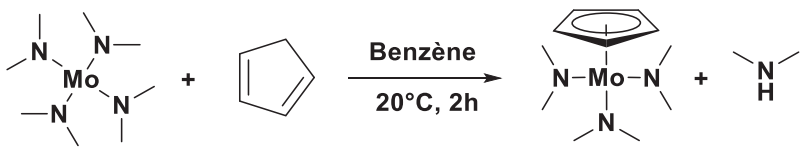
Il peut être synthétisé avec un rendement de 22% par réaction entre le pentachlorure de molybdène et le diméthylamidure de lithium dans un mélange THF/éther de pétrole à température ambiante.[232]



Le complexe $Mo(NEt_2)_4$ peut être obtenu de la même manière sous forme d'un liquide violet moins volatil que le diméthylamidure correspondant (distillation à 65-90°C ; 10^{-3} Torr).[232]

Le tétrakis(diméthylamino)molybdène(IV) a été utilisé comme précurseur de CVD pour le dépôt de carbure de molybdène à 300°C[267] ou pour le dépôt du nitrure Mo_2N_3 en présence d'ammoniac entre 200°C et 400°C.[231]

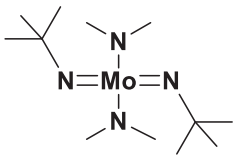
L'un des groupements diméthylamino peut être substitué à température ambiante par le cyclopentadiène avec un rendement quantitatif pour donner le complexe $MoCp(NMe_2)_3$, qui est un liquide vert moins volatil mais thermiquement plus stable que $Mo(NMe_2)_4$.[300]



Un composé similaire, $Mo(MeCp)(NEtMe)_3$, a été breveté comme précurseur ALD pour le dépôt de MoO_2 par réaction séquentielle avec l'ozone entre 200°C et 350°C.[249]

III. 7. Précurseurs de type iminomolybdène

III. 7. a. Bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI)

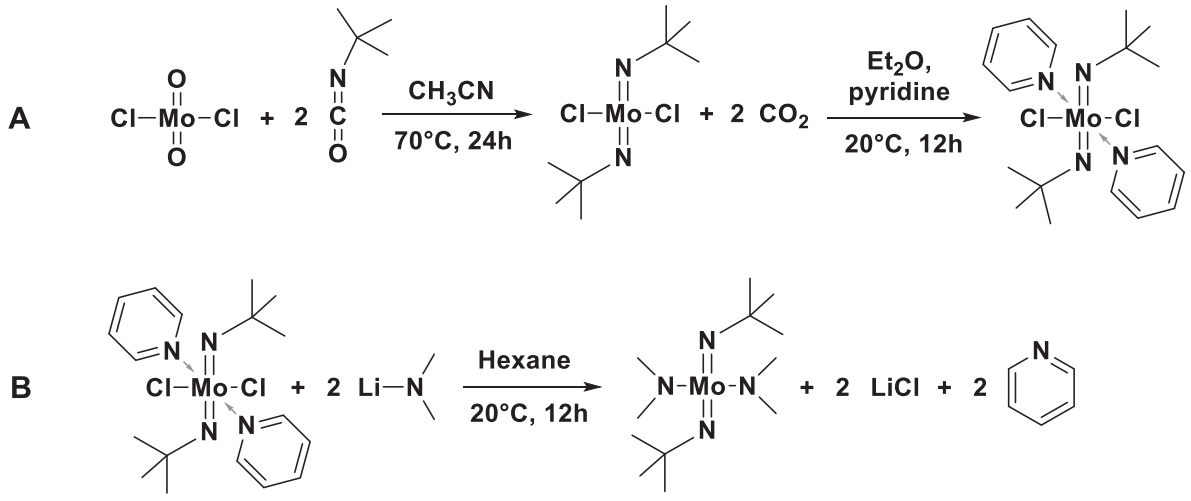


$Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$

Le bis(tert-butylimino)bis(diméthylamino)molybdène(VI) (CAS 923956-62-1) est un liquide orange très sensible à l'oxygène et à l'humidité qui se distille à 72°C ; 8 Torr et se décompose à partir de 190°C.[210] Il génère une pression de vapeur de 0,13 Torr à 50°C.[211]

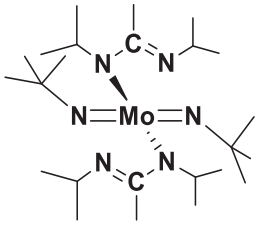
Si les liaisons Mo-NMe_2 de ce composé réagissent violemment au contact de l'eau, les groupements tert-butylimino ne s'hydrolysent pas, même à 300°C.[211]

Le complexe $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ peut être synthétisé avec un rendement de 33% à partir du composé MoO_2Cl_2. Les ligands oxo sont dans un premier temps substitués par l'isocyanate de tert-butyle dans l'acétonitrile à 70°C (Équation **A**), puis le complexe est stabilisé par de la pyridine avant de substituer les ligands chloro par le diméthylamidure de lithium dans l'hexane à température ambiante (Équation **B**).[210]



Ce composé a été principalement développé en tant que précurseur d'ALD pour le dépôt de MoN (réaction avec l'ammoniac entre 260 et 300°C).[210] Il a également été utilisé pour le dépôt de MoO_3 (réaction avec un plasma d'oxygène entre 50°C et 350°C ou avec de l'ozone à 250°C).[211-212]

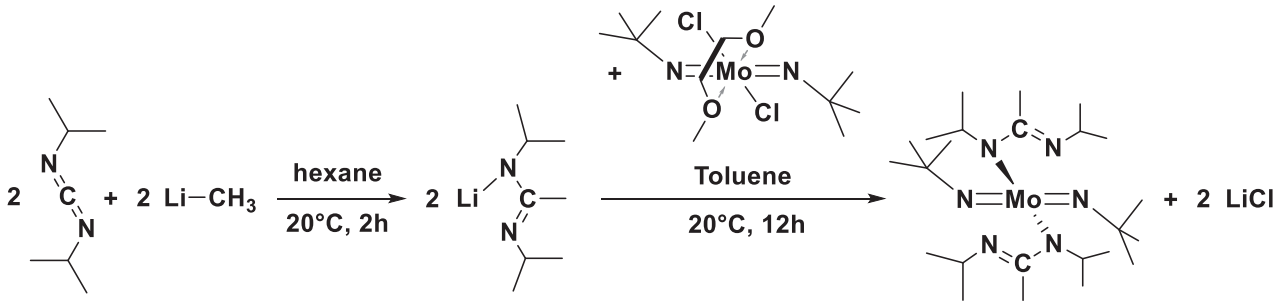
III. 7. b. Bis(tert-butylimino)bis(N,N'-diisopropylacétimidamido)molybdène(VI)



$Mo(=Nt\text{-}Bu)_2[(N\text{-}iPr)_2CMe]_2$

Le bis(tert-butylimino)bis(N,N'-diisopropylacétimidamido)molybdène(VI) est un solide orange modérément sensible à l'oxygène et à l'humidité qui se sublime à 130°C ; 10^{-3} Torr et se décompose à partir de 250°C.[233] Il a été utilisé comme précurseur de CVD pour le dépôt de MoN à 500°C.[301]

Il peut être synthétisé avec un rendement de 38% par réaction entre le complexe $Mo(NtBu)_2Cl_2(DME)$ et le N,N'-diisopropylacétimidamidure de lithium dans le toluène à température ambiante.[233]



La synthèse du guanidinate $Mo(=Nt\text{-}Bu)_2[(N\text{-}iPr)_2CNMe_2]_2$ a également été étudiée,[302] mais son utilisation en tant que précurseur de CVD pour le dépôt de nitrure n'a visiblement pas été publiée.

Références

[1] G. E. Moore, Cramming More Components onto Integrated Circuits, *Electronics* **1965**, *38*, 114-117. http://dx.doi.org/10.1109/jproc.1998.658762

[2] G. E. Moore, Progress in digital integrated electronics, *Electron Devices Meeting* **1975**, *21*, 11-13. http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1478174

[3] V. Axelrad, M. C. Smayling, 16nm with 193nm immersion lithography and double exposure, *SPIE Conference Proceedings* **2010**, *7641*, 764109. http://dx.doi.org/10.1117/12.846677

[4] K. Schuegraf, M. C. Abraham, A. Brand, M. Naik, R. Thakur, Semiconductor Logic Technology Innovation to Achieve Sub-10 nm Manufacturing, *Electron Devices Society, IEEE Journal of the* **2013**, *1*, 66-75. http://dx.doi.org/10.1109/JEDS.2013.2271582

[5] M. M. Waldrop, The chips are down for Moore's law, *Nature* **2016**, *530*, 144-147. http://dx.doi.org/10.1038/530144a

[6] T. O'Regan, P. Perconti, 2D electronic materials for army applications, *SPIE Conference Proceedings* **2015**, *9467*, 94670S. http://dx.doi.org/10.1117/12.2178401

[7] V. Bhatnagar, P. Owende, Energy harvesting for assistive and mobile applications, *Energy Science & Engineering* **2015**, *3*, 153-173. http://dx.doi.org/10.1002/ese3.63

[8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **2004**, *306*, 666-669. http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896

[9] K.-T. Lam, J. Guo, Bandgap Engineering in Graphene, dans *Graphene Optoelectronics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**, pp. 149-166. http://dx.doi.org/10.1002/9783527677788.ch6

[10] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat Nano* **2010**, *5*, 574-578. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132

[11] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS_2, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1271-1275. http://dx.doi.org/10.1021/nl903868w

[12] RadisavljevicB, RadenovicA, BrivioJ, GiacomettiV, KisA, Single-layer MoS_2 transistors, *Nat Nano* **2011**, *6*, 147-150. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.279

[13] D. Kufer, G. Konstantatos, Highly Sensitive, Encapsulated MoS_2 Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed, *Nano Letters* **2015**, *15*, 7307-7313. http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02559

[14] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2, *Nat Nano* **2013**, *8*, 497-501. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.100

[15] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, M. Terrones, Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 56-64. http://dx.doi.org/10.1021/ar5002846

[16] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, T.-W. Lin, Synthesis of Large-Area MoS_2 Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2320-2325. http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104798

[17] Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Ji, J. Ju, H. Yuan, J. Shi, T. Gao, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Song, H. Y. Hwang, Y. Cui, Z. Liu, Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS_2 Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8963-8971. http://dx.doi.org/10.1021/nn403454e

[18] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat Chem* **2013**, *5*, 263-275. http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589

[19] E. R. Braithwaite, J. Haber, *Molybdenum: an outline of its chemistry and uses*, Elsevier, **1994**. https://books.google.fr/books?id=BljwAAAAMAAJ

[20] J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry - Volume XI : Te, Cr, Mo, W*, Longmans Green, **1931**. https://books.google.fr/books?id=YBgDngEACAAJ

[21] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*, Interscience Publishers, New York, **1963**. https://books.google.fr/books?id=PttqPAUNgeUC

[22] A. R. Lansdown, *Molybdenum Disulphide Lubrication*, Elsevier, **1999**. https://books.google.fr/books?id=9TRg1pkOkTsC

[23] B. Rahmati, A. A. D. Sarhan, M. Sayuti, Investigating the optimum molybdenum disulfide (MoS_2) nanolubrication parameters in CNC milling of AL6061-T6 alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2013**, *70*, 1143-1155. http://dx.doi.org/10.1007/s00170-013-5334-x

[24] W. A. Brainard, The thermal stability and friction of the disulfides, diselenides, and ditellurides of molybdenum and tungsten in vacuum, **1969**. http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19690013627

[25] R. E. Bell, R. E. Herfert, Preparation and Characterization of a New Crystalline Form of Molybdenum Disulfide, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 3351-3354. http://dx.doi.org/10.1021/ja01570a012

[26] J. C. Wildervanck, F. Jellinek, Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1964**, *328*, 309-318. http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19643280514

[27] S. Wang, J. Zhang, D. He, Y. Zhang, L. Wang, H. Xu, X. Wen, H. Ge, Y. Zhao, Sulfur-catalyzed phase transition in MoS_2 under high pressure and temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2014**, *75*, 100-104. http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.09.001

[28] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS_2, *Nano Letters* **2011**, *11*, 5111-5116. http://dx.doi.org/10.1021/nl201874w

[29] M. A. Py, R. R. Haering, Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS_2 and related compounds, *Canadian Journal of Physics* **1983**, *61*, 76-84. http://dx.doi.org/10.1139/p83-013

[30] F. Wypych, R. Schollhorn, 1T-MoS_2, a new metallic modification of molybdenum disulfide, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 1386-1388. http://dx.doi.org/10.1039/C39920001386

[31] Y. Qi, Q. Xu, Y. Wang, B. Yan, Y. Ren, Z. Chen, CO_2-Induced Phase Engineering: Protocol for Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of 2D MoS_2 Nanosheets, *ACS Nano* **2016**. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.6b00001

[32] R. S. Saxena, M. C. Jain, M. L. Mittal, Electrometric investigations of an acid-thiomolybdate system and the formation of polyanions, *Australian Journal of Chemistry* **1968**, *21*, 91-96. http://dx.doi.org/10.1071/CH9680091

[33] D. A. Rice, S. J. Hibble, M. J. Almond, K. A. H. Mohammad, S. P. Pearse, Novel low-temperature route to known (MnS and FeS_2) and new (CrS_3, MoS_4 and WS_5) transition-metal sulfides, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 895-896. http://dx.doi.org/10.1039/JM9920200895

[34] S. J. Hibble, R. I. Walton, D. M. Pickup, A. C. Hannon, Amorphous MoS_3: clusters or chains? The structural evidence, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *232–234*, 434-439. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00393-7

[35] T. Weber, J. C. Muijsers, J. W. Niemantsverdriet, Structure of Amorphous MoS_3, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9194-9200. http://dx.doi.org/10.1021/j100022a037

[36] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties, *Advances in Physics* **1969**, *18*, 193-335. http://dx.doi.org/10.1080/00018736900101307

[37] R. F. Frindt, A. D. Yoffe, Physical Properties of Layer Structures: Optical Properties and Photoconductivity of Thin Crystals of Molybdenum Disulphide, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1963**, *273*, 69-83. http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1963.0075

[38] K. K. Kam, B. A. Parkinson, Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 463-467. http://dx.doi.org/10.1021/j100393a010

[39] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot, A. Wold, Electronic structure of $MoSe_2$, MoS_2 and WSe_2. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy, *Physical Review B* **1987**, *35*, 6195-6202. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6195

[40] R. Coehoorn, C. Haas, R. A. de Groot, Electronic structure of MoSe2, MoS2 and WSe2. II. The nature of the optical band gaps, *Physical Review B* **1987**, *35*, 6203-6206. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6203

[41] R. Mansfield, S. A. Salam, Electrical Properties of Molybdenite, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **1953**, *66*, 377. http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/66/5/305

[42] H. Tributsch, J. C. Bennett, Electrochemistry and photochemistry of MoS_2 layer crystals. I, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, *81*, 97-111. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80363-X

[43] Y. Kamiya, K. Ando, M. Nonoyama, R. Uyeda, Dislocation Networks and Moiré Patterns of Molybdenite, *Journal of the Physical Society of Japan* **1960**, *15*, 2025-2035. http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.15.2025

[44] R. Fivaz, E. Mooser, Mobility of Charge Carriers in Semiconducting Layer Structures, *Physical Review* **1967**, *163*, 743-755. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.163.743

[45] R. S. Title, M. W. Shafer, Band Structure of the Layered Transition-Metal Dichalcogenides: An Experimental Study by Electron Paramagnetic Resonance on Nb-Doped MoS_2, *Physical Review Letters* **1972**, *28*, 808-810. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.808

[46] H. Qiu, T. Xu, Z. Wang, W. Ren, H. Nan, Z. Ni, Q. Chen, S. Yuan, F. Miao, F. Song, G. Long, Y. Shi, L. Sun, J. Wang, X. Wang, Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide, *Nat Commun* **2013**, *4*. http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3642

[47] K. Dolui, I. Rungger, C. Das Pemmaraju, S. Sanvito, Possible doping strategies for MoS_2 monolayers: An ab initio study, *Physical Review B* **2013**, *88*, 075420. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075420

[48] A. R. Beal, H. P. Hughes, W. Y. Liang, The reflectivity spectra of some group VA transition metal dichalcogenides, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1975**, *8*, 4236. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/8/24/015

[49] J. Suh, T.-E. Park, D.-Y. Lin, D. Fu, J. Park, H. J. Jung, Y. Chen, C. Ko, C. Jang, Y. Sun, R. Sinclair, J. Chang, S. Tongay, J. Wu, Doping against the Native Propensity of MoS_2: Degenerate Hole Doping by Cation Substitution, *Nano Letters* **2014**, *14*, 6976-6982. http://dx.doi.org/10.1021/nl503251h

[50] A. A. Opalovskii, V. E. Fedorov, Molybdenum Chalcogenides, *Russian Chemical Reviews* **1966**, *35*, 186-204. http://dx.doi.org/10.1070/RC1966v035n03ABEH001439

[51] S. J. Tauster, T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, Structure and properties of molybdenum sulfide: Correlation of O_2 chemisorption with hydrodesulfurization activity, *Journal of Catalysis* **1980**, *63*, 515-519. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(80)90109-8

[52] J. Gao, B. Li, J. Tan, P. Chow, T.-M. Lu, N. Koratkar, Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers, *ACS Nano* **2016**. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b07677

[53] R. R. Chianelli, A. F. Ruppert, S. K. Behal, B. H. Kear, A. Wold, R. Kershaw, The reactivity of MoS_2 single crystal edge planes, *Journal of Catalysis* **1985**, *92*, 56-63. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(85)90236-2

[54] A. B. Anderson, Z. Y. Al-Saigh, W. K. Hall, Hydrogen on molybdenum disulfide: theory of its heterolytic and homolytic chemisorption, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 803-809. http://dx.doi.org/10.1021/j100314a042

[55] S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, Theoretical Study of the MoS_2 (100) Surface: A Chemical Potential Analysis of Sulfur and Hydrogen Coverage, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11220-11229. http://dx.doi.org/10.1021/jp0023819

[56] G. Ye, Y. Gong, J. Lin, B. Li, Y. He, S. T. Pantelides, W. Zhou, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Defects Engineered Monolayer MoS_2 for Improved Hydrogen Evolution Reaction, *Nano Letters* **2016**, *16*, 1097-1103. http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04331

[57] J. A. Cramer, *Elements of the Art of Assaying Metals*, L. Davis, **1764**. https://books.google.fr/books?id=kRcAAAAAQAAJ

[58] R. L. Johnson, D. Godfrey, E. E. Bisson, Friction of Solid Films on Steel at High Sliding Velocities, **1948**. http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19930082230

[59] F. G. A. De Laat, J. H. Kimzey, R. V. Shelton, Status of lubricants for manned spacecraft, **1966**. http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19660018743

[60] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, Hydrotreating Catalysis, dans *Catalysis* (Eds.: P. D. J. R. Anderson, P. D. M. Boudart), Springer Berlin Heidelberg, **1996**, pp. 1-269. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1

[61] N. S. Nasri, J. M. Jones, V. A. Dupont, A. Williams, A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts, *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1130-1134. http://dx.doi.org/10.1021/ef980104j

[62] N. N. Sauer, E. J. Markel, G. L. Schrader, R. J. Angelici, Studies of the mechanism of thiophene hydrodesulfurization: Conversion of 2,3- and 2,5-dihydrothiophene and model organometallic compounds, *Journal of Catalysis* **1989**, *117*, 295-297. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(89)90240-6

[63] D. L. Sullivan, J. G. Ekerdt, Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 226-233. http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1998.2162

[64] K. F. McCarty, G. L. Schrader, Deuterodesulfurization of thiophene: An investigation of the reaction mechanism, *Journal of Catalysis* **1987**, *103*, 261-269. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(87)90118-7

[65] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, The active site for isoprene hydrogenation on MoS_2/γ-Al_2O_3 catalysts, *Journal of Catalysis* **1988**, *109*, 320-328. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(88)90215-1

[66] S. Kasztelan, A. Wambeke, L. Jalowiecki, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization reactions on MoS_2/γ-Al_2O_3 catalysts, *Journal of Catalysis* **1990**, *124*, 12-21. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(90)90099-6

[67] C. Rong, X. Qin, Quantum chemical study of MoS_2 hydrodesulfurization catalysts, *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *64*, 321-335. http://dx.doi.org/10.1016/0304-5102(91)85141-N

[68] M. Daage, R. R. Chianelli, Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model, *Journal of Catalysis* **1994**, *149*, 414-427. http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1994.1308

[69] V. M. Kogan, P. A. Nikulshin, On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts, *Catalysis Today* **2010**, *149*, 224-231. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.023

[70] S. Harris, R. R. Chianelli, Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides, *Journal of Catalysis* **1986**, *98*, 17-31. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90292-7

[71] H. Farag, Kinetic Analysis of the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Approach Solution to the Reaction Network, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1815-1821. http://dx.doi.org/10.1021/ef060225g

[72] J. T. Miller, M. F. Hineman, Non-first-order hydrodenitrogenation kinetics of quinoline, *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 117-126. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(84)90115-5

[73] B. S. Gevert, J. E. Otterstedt, F. E. Massoth, Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols, *Applied Catalysis* **1987**, *31*, 119-131. http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80671-5

[74] J. J. Spivey, A. Egbebi, Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1514-1528. http://dx.doi.org/10.1039/B414039G

[75] X. Youchang, B. N. Naasz, G. A. Somorjai, Alcohol synthesis from CO and H_2 over molybdenum sulfide. The effect of pressure and promotion by potassium carbonate, *Applied Catalysis* **1986**, *27*, 233-241. http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82920-6

[76] J. S. Lee, S. Kim, K. H. Lee, I.-S. Nam, J. S. Chung, Y. G. Kim, H. C. Woo, Role of alkali promoters in K/MoS_2 catalysts for CO-H_2 reactions, *Applied Catalysis A: General* **1994**, *110*, 11-25. http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(94)80101-0

[77] V. P. Santos, B. van der Linden, A. Chojecki, G. Budroni, S. Corthals, H. Shibata, G. R. Meima, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, Mechanistic Insight into the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas: The Role of K Promotion on MoS_2 Catalysts, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1634-1637. http://dx.doi.org/10.1021/cs4003518

[78] H. Qi, D. Li, C. Yang, Y. Ma, W. Li, Y. Sun, B. Zhong, Nickel and manganese co-modified K/MoS_2 catalyst: high performance for higher alcohols synthesis from CO hydrogenation, *Catalysis Communications* **2003**, *4*, 339-342. http://dx.doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00061-X

[79] J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen, Methanol Synthesis, dans *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**. http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0148

[80] S. Chen, L.-W. Wang, Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 3659-3666. http://dx.doi.org/10.1021/cm302533s

[81] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Synergetic Effect of MoS_2 and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H_2 Production Activity of TiO_2 Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6575-6578. http://dx.doi.org/10.1021/ja302846n

[82] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H_2 Evolution from MoS_2 Nanocatalysts, *Science* **2007**, *317*, 100-102. http://dx.doi.org/10.1126/science.1141483

[83] H. I. Karunadasa, C. J. Chang, J. R. Long, A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water, *Nature* **2010**, *464*, 1329-1333. http://dx.doi.org/10.1038/nature08969

[84] H. I. Karunadasa, E. Montalvo, Y. Sun, M. Majda, J. R. Long, C. J. Chang, A Molecular MoS2 Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation, *Science* **2012**, *335*, 698-702. http://dx.doi.org/10.1126/science.1215868

[85] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2, *Physical Review B* **2011**, *83*, 245213. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213

[86] E. Cappelluti, R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, P. Ordejón, F. Guinea, Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS_2, *Physical Review B* **2013**, *88*, 075409. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075409

[87] M. Amani, D.-H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S. R. Madhvapathy, R. Addou, S. Kc, M. Dubey, K. Cho, R. M. Wallace, S.-C. Lee, J.-H. He, J. W. Ager, X. Zhang, E. Yablonovitch, A. Javey, Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS_2, *Science* **2015**, *350*, 1065-1068. http://dx.doi.org/10.1126/science.aad2114

[88] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, Stretching and Breaking of Ultrathin MoS_2, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9703-9709. http://dx.doi.org/10.1021/nn203879f

[89] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, Single-Layer MoS_2 Phototransistors, *ACS Nano* **2012**, *6*, 74-80. http://dx.doi.org/10.1021/nn2024557

[90] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102-1120. http://dx.doi.org/10.1021/nn500064s

[91] X. Tong, E. Ashalley, F. Lin, H. Li, Z. M. Wang, Advances in MoS_2-Based Field Effect Transistors (FETs), *Nano-Micro Letters* **2015**, *7*, 203-218. http://dx.doi.org/10.1007/s40820-015-0034-8

[92] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone, Z. L. Wang, Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS_2 for energy conversion and piezotronics, *Nature* **2014**, *514*, 470-474. http://dx.doi.org/10.1038/nature13792

[93] A. H. Loo, A. Bonanni, A. Ambrosi, M. Pumera, Molybdenum disulfide (MoS_2) nanoflakes as inherently electroactive labels for DNA hybridization detection, *Nanoscale* **2014**, *6*, 11971-11975. http://dx.doi.org/10.1039/C4NR03795B

[94] F. K. Perkins, A. L. Friedman, E. Cobas, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, B. T. Jonker, Chemical Vapor Sensing with Monolayer MoS_2, *Nano Letters* **2013**, *13*, 668-673. http://dx.doi.org/10.1021/nl3043079

[95] J. Lee, Z. Wang, K. He, J. Shan, P. X. L. Feng, High Frequency MoS_2 Nanomechanical Resonators, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6086-6091. http://dx.doi.org/10.1021/nn4018872

[96] R. Cheng, D. Li, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, S. Jiang, Y. Liu, Y. Chen, Y. Huang, X. Duan, Electroluminescence and Photocurrent Generation from Atomically Sharp WSe_2/MoS_2 Heterojunction p–n Diodes, *Nano Letters* **2014**, *14*, 5590-5597. http://dx.doi.org/10.1021/nl502075n

[97] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nat Nano* **2012**, *7*, 699-712. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.193

[98] R. Kappera, D. Voiry, S. E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A. D. Mohite, M. Chhowalla, Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS_2 transistors, *Nat Mater* **2014**, *13*, 1128-1134. http://dx.doi.org/10.1038/nmat4080

[99] W. J. Yu, Y. Liu, H. Zhou, A. Yin, Z. Li, Y. Huang, X. Duan, Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials, *Nat Nano* **2013**, *8*, 952-958. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.219

[100] S. Das, M. Kim, J.-w. Lee, W. Choi, Synthesis, Properties, and Applications of 2-D Materials: A Comprehensive Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2014**, *39*, 231-252. http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2013.836075

[101] K. Zhang, H.-J. Kim, X. Shi, J.-T. Lee, J.-M. Choi, M.-S. Song, J. H. Park, Graphene/Acid Coassisted Synthesis of Ultrathin MoS_2 Nanosheets with Outstanding Rate Capability for a Lithium Battery Anode, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 9807-9812. http://dx.doi.org/10.1021/ic400735f

[102] L. Liao, J. Zhu, X. Bian, L. Zhu, M. D. Scanlon, H. H. Girault, B. Liu, MoS_2 Formed on Mesoporous Graphene as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5326-5333. http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201300318

[103] R. Romero-Rivera, A. G. Camacho, M. Valle, G. Alonso, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes, HDS of DBT with Molybdenum Disulfide Catalysts Prepared by In Situ Decomposition of Alkyltrimethylammonium Thiomolybdates, *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 561-567. http://dx.doi.org/10.1007/s11244-011-9620-2

[104] W. Rüdorff, H. H. Sick, Einlagerungsverbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in Molybdän- und Wolframdisulfid, *Angewandte Chemie* **1959**, *71*, 127-127. http://dx.doi.org/10.1002/ange.19590710311

[105] M. B. Dines, Lithium intercalation via n-Butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides, *Materials Research Bulletin* **1975**, *10*, 287-291. http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(75)90115-4

[106] P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison, Single-layer MoS_2, *Materials Research Bulletin* **1986**, *21*, 457-461. http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5

[107] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* **2011**, *331*, 568-571. http://dx.doi.org/10.1126/science.1194975

[108] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3944-3948. http://dx.doi.org/10.1002/adma.201102584

[109] P. A. Steinmann, T. Spalvins, Influence of the deposition conditions on radiofrequency magnetron sputtered MoS_2 films, **1990**. http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19900011894

[110] C. Muratore, J. J. Hu, B. Wang, M. A. Haque, J. E. Bultman, M. L. Jespersen, P. J. Shamberger, M. E. McConney, R. D. Naguy, A. A. Voevodin, Continuous ultra-thin MoS_2 films grown by low-temperature physical vapor deposition, *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 261604. http://dx.doi.org/10.1063/1.4885391

[111] M. R. Laskar, L. Ma, S. Kannappan, P. Sung Park, S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, W. Lu, Y. Wu, S. Rajan, Large area single crystal (0001) oriented MoS_2, *Applied Physics Letters* **2013**, *102*, 252108. http://dx.doi.org/10.1063/1.4811410

[112] S. Balendhran, J. Z. Ou, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ippolito, Z. Vasic, E. Kats, S. Bhargava, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, Atomically thin layers of MoS_2 via a two step thermal evaporation-exfoliation method, *Nanoscale* **2012**, *4*, 461-466. http://dx.doi.org/10.1039/C1NR10803D

[113] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazić, M. Gibertini, N. Marzari, O. L. Sanchez, Y.-C. Kung, D. Krasnozhon, M.-W. Chen, S. Bertolazzi, P. Gillet, A. Fontcuberta i Morral, A. Radenovic, A. Kis, Large-Area Epitaxial Monolayer MoS_2, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4611-4620. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b01281

[114] Q. Ji, Y. Zhang, T. Gao, Y. Zhang, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Qiao, P.-H. Tan, M. Kan, J. Feng, Q. Sun, Z. Liu, Epitaxial Monolayer MoS_2 on Mica with Novel Photoluminescence, *Nano Letters* **2013**, *13*, 3870-3877. http://dx.doi.org/10.1021/nl401938t

[115] Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo, J. Kong, van der Waals Epitaxy of MoS_2 Layers Using Graphene As Growth Templates, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2784-2791. http://dx.doi.org/10.1021/nl204562j

[116] S. Wang, X. Wang, J. H. Warner, All Chemical Vapor Deposition Growth of MoS_2:h-BN Vertical van der Waals Heterostructures, *ACS Nano* **2015**, *9*, 5246-5254. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b00655

[117] D. Ruzmetov, K. Zhang, G. Stan, B. Kalanyan, G. R. Bhimanapati, S. M. Eichfeld, R. A. Burke, P. B. Shah, T. P. O'Regan, F. J. Crowne, A. G. Birdwell, J. A. Robinson, A. V. Davydov, T. G. Ivanov, Vertical 2D/3D Semiconductor Heterostructures Based on Epitaxial Molybdenum Disulfide and Gallium Nitride, *ACS Nano* **2016**. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b08008

[118] B. Meyer, Elemental sulfur, *Chemical Reviews* **1976**, *76*, 367-388. http://dx.doi.org/10.1021/cr60301a003

[119] J. Berkowitz, M. G. Inghram, W. A. Chupka, Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Molybdenum Trioxide, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 842-846. http://dx.doi.org/10.1063/1.1743417

[120] T. Dupuis, Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique, *Mikrochim Acta* **1950**, *35*, 449-465. http://dx.doi.org/10.1007/BF01414124

[121] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, F. A. Brassart, Vapor Pressure of Molybdenum Trioxide, *Journal of The Electrochemical Society* **1963**, *110*, 242-243. http://dx.doi.org/10.1149/1.2425719

[122] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, L. Cao, Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS_2 Films, *Scientific Reports* **2013**, *3*. http://dx.doi.org/10.1038/srep01866

[123] B. C. Iezzi, Y. Li, L. Cao, Y. Yu, Novel Process for Scalable Synthesis of Molybdenum Disulfide Monolayer and Few-Layer Films, **US201414274154 20140509**, North Carolina State University, **2014**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2014353166A1&KC=A1&FT=D

[124] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C.-J. Kim, D. Muller, J. Park, High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity, *Nature* **2015**, *520*, 656-660. http://dx.doi.org/10.1038/nature14417

[125] G. Le Lay, R. Kern, Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase, *Journal of Crystal Growth* **1978**, *44*, 197-222. http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(78)90195-1

[126] W. Y. Lee, T. M. Besmann, M. W. Stott, Preparation of MoS2 thin films by chemical vapor deposition, *Journal of Materials Research* **1994**, *9*, 1474-1483. http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1994.1474

[127] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B. I. Yakobson, J.-C. Idrobo, P. M. Ajayan, J. Lou, Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers, *Nat Mater* **2013**, *12*, 754-759. http://dx.doi.org/10.1038/nmat3673

[128] L. K. Tan, B. Liu, J. H. Teng, S. Guo, H. Y. Low, K. P. Loh, Atomic layer deposition of a MoS_2 film, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10584-10588. http://dx.doi.org/10.1039/C4NR02451F

[129] Z. Jin, S. Shin, D. H. Kwon, S.-J. Han, Y.-S. Min, Novel chemical route for atomic layer deposition of MoS_2 thin film on SiO_2/Si substrate, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14453-14458. http://dx.doi.org/10.1039/C4NR04816D

[130] Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, J. M. Tour, Edge-Oriented MoS_2 Nanoporous Films as Flexible Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions and Supercapacitor Devices, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 8163-8168. http://dx.doi.org/10.1002/adma.201402847

[131] G. S. Bang, K. W. Nam, J. Y. Kim, J. Shin, J. W. Choi, S.-Y. Choi, Effective Liquid-Phase Exfoliation and Sodium Ion Battery Application of MoS_2 Nanosheets, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 7084-7089. http://dx.doi.org/10.1021/am4060222

[132] S. C. Lee, J. D. Benck, C. Tsai, J. Park, A. L. Koh, F. Abild-Pedersen, T. F. Jaramillo, R. Sinclair, Chemical and Phase Evolution of Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production, *ACS Nano* **2015**. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b05652

[133] A. W. Naumann, A. S. Behan, Molybdenum disulfide catalyst and the preparation thereof, **US19790047239 19790611**, Union Carbide Corporation, **1981**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4243554A&KC=A&FT=D

[134] B. Zhmud, Method for Providing a Low-Friction Surface, **US201013808541 20100716**, Zhmud Boris; Applied Nano Surfaces Sweden Ab, **2015**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=9032597B2&KC=B2&FT=D

[135] M. Umemura, M. Konishi, A. Fukushima, J. Hisano, T. Okamoto, Molybdenum-containing lubricant composition, **US19860871647 19860606**, Asahi Denka Kogyo K.k, **1987**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4692256A&KC=A&FT=D

[136] A. G. Papay, E. F. Zaweski, Lubricating oil composition, **US19780907159 19780518**, Cooper, Edwin Inc, **1979**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4178258A&KC=A&FT=D

[137] J. Cheon, J. E. Gozum, G. S. Girolami, Chemical Vapor Deposition of MoS_2 and TiS_2 Films From the Metal−Organic Precursors $Mo(S\text{-}t\text{-}Bu)_4$ and $Ti(S\text{-}t\text{-}Bu)_4$, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1847-1853. http://dx.doi.org/10.1021/cm970138p

[138] T. Ouyang, K. P. Loh, H. Zhang, J. J. Vittal, M. Vetrichelvan, W. Chen, X. Gao, A. T. S. Wee, A Surface Chemistry Route to Molybdenum Sulfide and Germanide Films Using the Single-Source Precursor Tetrakis(diethylaminodithiocarbomato)molybdate(IV), *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17537-17545. http://dx.doi.org/10.1021/jp0470647

[139] I. Endler, A. Leonhardt, U. König, H. van den Berg, W. Pitschke, V. Sottke, Chemical vapour deposition of MoS_2 coatings using the precursors $MoCl_5$ and H_2S, *Surface and Coatings Technology* **1999**, *120–121*, 482-488. http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00413-2

[140] H. Suhr, R. Schmid, I. Traus, Process for making a thin molybdenum sulfide film and article, **US19890417875 19891006**, Schering Aktiengesellschaft, **1990**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4975340A&KC=A&FT=D

[141] A. A. van Zomeren, J. H. Koegler, P. J. van der Put, J. Schoonman, Chemical vapour deposition of thin films of mixed conductors, dans *Solid State Ionics* (Ed.: M. B. T. L. Tuller), Elsevier, Oxford, **1992**, pp. 521-525. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89354-3.50073-8

[142] M. Kurhinen, T. Venalainen, T. A. Pakkanen, Subcarbonyl Species of Molybdenum Hexacarbonyl Supported on Silica. A DRIFT Study, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10237-10242. http://dx.doi.org/10.1021/j100091a045

[143] A. Brenner, D. A. Hucul, S. J. Hardwick, The remarkable decarbonylation of chromium, molybdenum, and tungsten hexacarbonyls supported on silica and the nature of these materials as heterogeneous catalysts, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 1478-1484. http://dx.doi.org/10.1021/ic50196a015

[144] A. Kuzusaka, R. F. Howe, Spectroscopic characterization of alumina supported transition metal carbonyl catalysts. 2. $W(CO)_6$ and $Cr(CO)_6$, *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *9*, 199-207. http://dx.doi.org/10.1016/0304-5102(80)80006-X

[145] J. Evans, B. E. Hayden, G. Lu, Adsorption and thermal decomposition of $Mo(CO)_6$ on $TiO_2(110)$, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 4733-4737. http://dx.doi.org/10.1039/FT9969204733

[146] P. Serp, J.-C. Hierso, P. Kalck, Surface Reactivity of Transition Metal CVD Precursors: Towards the Control of the Nucleation Step, dans *Precursor Chemistry of Advanced Materials, Vol. 9* (Ed.: R. Fischer), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 147-171. http://dx.doi.org/10.1007/b136146

[147] L. Mond, H. Hirtz, M. D. Cowap, Einige neue Metallkarbonyle, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1910**, *68*, 207-219. http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19100680119

[148] A. P. Hagen, T. S. Miller, D. L. Terrell, B. Hutchinson, R. L. Hance, High-pressure reactions of small covalent molecules. 11. Synthesis of transition metal carbonyls from metal oxides, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1369-1370. http://dx.doi.org/10.1021/ic50183a055

[149] J. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani, Microcalorimetric studies. Thermal decomposition and iodination of metal carbonyls, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1972**, *68*, 1754-1763. http://dx.doi.org/10.1039/F19726801754

[150] A. I. DeRosa, D. B. Dove, R. E. Loehman, Properties of molybdenum films prepared by decomposition of the carbonyl, *Journal of Vacuum Science & Technology* **1974**, *11*, 455-457. http://dx.doi.org/10.1116/1.1318653

[151] T. Ohta, F. Cicoira, P. Doppelt, L. Beitone, P. Hoffmann, Static Vapor Pressure Measurement of Low Volatility Precursors for Molecular Vapor Deposition Below Ambient Temperature, *Chemical Vapor Deposition* **2001**, *7*, 33-37. http://dx.doi.org/10.1002/1521-3862(200101)7:1<33::AID-CVDE33>3.0.CO;2-Y

[152] T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, 487. Molybdenum(II) carboxylates, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 2538-2541. http://dx.doi.org/10.1039/JR9640002538

[153] T. E. Dorsett, R. A. Walton, Studies on metal carboxylates. Part X. The reactions of Group VI hexacarbonyls with pyridinecarboxylic acids. Complexes of chromium(III), molybdenum(III), and tungsten-(0), -(I), and -(IV), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, 347-350. http://dx.doi.org/10.1039/DT9760000347

[154] M. L. Larson, F. W. Moore, Synthesis and Properties of Molybdenum(III) Acetylacetonate, *Inorganic Chemistry* **1962**, *1*, 856-859. http://dx.doi.org/10.1021/ic50004a030

[155] T. G. Dunne, F. A. Cotton, Reaction of Metal Carbonyls with β-Diketones to Produce β-Ketoenol Complexes, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 263-266. http://dx.doi.org/10.1021/ic50006a006

[156] J. C. Goan, C. H. Huether, H. E. Podall, The Photochemical Reaction of Metal Carbonyls with 1,3-Diketones, *Inorganic Chemistry* **1963**, *2*, 1078-1079. http://dx.doi.org/10.1021/ic50009a055

[157] E. Bingham, Phosphorus, Selenium, Tellurium, and Sulfur, dans *Patty's Toxicology, Chapitre 22 : Phosphorus, Selenium, Tellurium, and Sulfur*, John Wiley & Sons, Inc., **2001**, pp. 868-872. http://dx.doi.org/10.1002/0471435139.tox044

[158] R. G. Hendrickson, A. Chang, R. J. Hamilton, Co-worker fatalities from hydrogen sulfide, *American Journal of Industrial Medicine* **2004**, *45*, 346-350. http://dx.doi.org/10.1002/ajim.10355

[159] S. B. D Duphil, The chemical synthesis in solution and characterization of transition metal dichalcogenide MX2 (M = Mo, W; X = S, Se) nanoparticles, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 828. http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/15/7/020

[160] C. R. Williams, D. N. Harpp, Sulfur Extrusion Reactions - Scope and Mechanistic Aspects, *Sulfur reports* **1990**, *10*, 103-191. http://dx.doi.org/10.1080/01961779008048753

[161] P. N. Gadgil, *Preparation of iron pyrite films for solar cells by metalorganic chemical vapor deposition,* Simon Fraser University, **1990**.
http://summit.sfu.ca/item/4666

[162] P. N. Gadgil, Inverted diffuser stagnation point flow reactor for vapor deposition of thin films, **US19910701525 19910516**, Simon Fraser University, **1994**.
http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5284519A&KC=A&FT=D

[163] R. N. Jowitt, P. C. H. Mitchell, Reaction of molybdenum hexacarbonyl with disulphides, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1968**, *4*, 39-42.
http://dx.doi.org/10.1016/0020-1650(68)80172-2

[164] D. A. Brown, W. K. Glass, C. O'Daly, Studies of molybdenum and tungsten thiolates, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, 1311-1315.
http://dx.doi.org/10.1039/DT9730001311

[165] D. A. Brown, W. K. Glass, B. Kumar, Studies of chromium(III) mercaptides, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1510-1513.
http://dx.doi.org/10.1039/J19690001510

[166] J. T. Roberts, C. M. Friend, Reactions of ethanethiol on molybdenum(110): formation and decomposition of a surface alkyl thiolate, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 5205-5213.
http://dx.doi.org/10.1021/j100329a029

[167] D. W. Scott, H. L. Finke, M. E. Gross, G. B. Guthrie, H. M. Huffman, 2,3-Dithiabutane: Low Temperature Heat Capacity, Heat of Fusion, Heat of Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 2424-2430.
http://dx.doi.org/10.1021/ja01162a021

[168] T. R. Halbert, R. R. Chianelli, E. I. Stiefel, A. J. Jacobson, Transition metal tris-dithiolene and related complexes as precursors to active catalysts, **US19890378565 19890711**, Exxon Research and Engineering Company, **1990**.
http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4962077A&KC=A&FT=D

[169] D. L. DuBois, W. K. Miller, M. R. DuBois, Kinetic studies and a molecular orbital interpretation of reactions at bridging sulfur ligands in dimeric molybdenum complexes, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 3429-3436.
http://dx.doi.org/10.1021/ja00402a029

[170] A. K. Fazlur-Rahman, J. G. Verkade, Synthesis, reactions, and phosphorus-31 NMR analysis of (diphosphine)platinum dithiolates, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 5331-5335.
http://dx.doi.org/10.1021/ic00051a027

[171] A. Müller, E. Diemann, Polysulfide Complexes of Metals, dans *Advances in Inorganic Chemistry, Vol. Volume 31* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1987**, pp. 89-122.
http://dx.doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60222-6

[172] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, A. Kis, Visibility of dichalcogenide nanolayers, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 125706.
http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/12/125706

[173] D. J. H. Emslie, P. Chadha, J. S. Price, Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 3282-3296.
http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.010

[174] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS_2 Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes, *Science* **1995**, *267*, 222-225.
http://dx.doi.org/10.1126/science.267.5195.222

[175] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, L.-J. Li, Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS_2 Thin Layers on Insulating Substrates, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1538-1544.
http://dx.doi.org/10.1021/nl2043612

[176] J. R. Lince, A. M. Pluntze, S. A. Jackson, G. Radhakrishnan, P. M. Adams, Tribochemistry of MoS_3 Nanoparticle Coatings, *Tribology Letters* **2014**, *53*, 543-554.
http://dx.doi.org/10.1007/s11249-014-0293-4

[177] M. A. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, W. Gissler, XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS_2 and determination of MoSx stoichiometry from Mo and S peak positions, *Applied Surface Science* **1999**, *150*, 255-262.
http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00253-6

[178] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS_2, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695-2700.
http://dx.doi.org/10.1021/nn1003937

[179] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters* **2009**, *9*, 30-35.
http://dx.doi.org/10.1021/nl801827v

[180] F. Jellinek, Structure of Molybdenum Sesquisulphide, *Nature* **1961**, *192*, 1065-1066.
http://dx.doi.org/10.1038/1921065a0

[181] W. J. Schutte, F. Disselborg, J. L. de Boer, Determination of the two-dimensional incommensurately modulated structure of Mo_2S_3, *Acta Crystallographica Section B* **1993**, *49*, 787-794.
http://dx.doi.org/10.1107/S0108768192006670

[182] R. K. Tiwari, J. Yang, M. Saeys, C. Joachim, Surface reconstruction of MoS_2 to Mo_2S_3, *Surface Science* **2008**, *602*, 2628-2633.
http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.06.006

[183] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, John Wiley & Sons, **2008**.
https://books.google.fr/books?id=ybBT9rwhr2QC

[184] J. Park, W. Lee, T. Choi, S.-H. Hwang, J. M. Myoung, J.-H. Jung, S.-H. Kim, H. Kim, Layer-modulated synthesis of uniform tungsten disulfide nanosheet using gas-phase precursors, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1308-1313.
http://dx.doi.org/10.1039/C4NR04292A

[185] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, F. López-Urías, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, Identification of individual and few layers of WS2 using Raman Spectroscopy, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1755.
http://dx.doi.org/10.1038/srep01755

[186] A. Erdemir, J.-M. Martin, *Superlubricity*, Elsevier, **2007**.
https://books.google.fr/books?id=q1mGFiGoMzIC

[187] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 5548-5554.
http://dx.doi.org/10.1002/anie.200301652

[188] T. P. Brennan, P. Ardalan, H.-B.-R. Lee, J. R. Bakke, I. K. Ding, M. D. McGehee, S. F. Bent, Atomic Layer Deposition of CdS Quantum Dots for Solid-State Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 1169-1175.
http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201100363

[189] H. Van Bui, A. W. Groenland, A. A. I. Aarnink, R. A. M. Wolters, J. Schmitz, A. Y. Kovalgin, Growth Kinetics and Oxidation Mechanism of ALD TiN Thin Films Monitored by In Situ Spectroscopic Ellipsometry, *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, H214-H220.
http://dx.doi.org/10.1149/1.3530090

[190] R. L. Puurunen, Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model, *Chemical Vapor Deposition* **2003**, *9*, 249-257.
http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200306265

[191] R. L. Puurunen, W. Vandervorst, Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 7686-7695.
http://dx.doi.org/10.1063/1.1810193

[192] O. Nilsen, C. E. Mohn, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, Analytical model for island growth in atomic layer deposition using geometrical principles, *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 024906.
http://dx.doi.org/10.1063/1.2756514

[193] G. Mazaleyrat, *Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités : simulation Monte-Carlo cinétique,* Université Paul Sabatier - Toulouse III, **2006**.
https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011574/document

[194] J. M. Basset, J. P. Candy, A. Choplin, M. Leconte, A. Theolier, Surface Organometallic Chemistry on Oxides, on Zeolites and on Metals, dans *Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 7* (Ed.: R. Ugo), Springer Netherlands, **1990**, pp. 85-115. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2113-9_4

[195] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, Metathesis of Alkanes Catalyzed by Silica-Supported Transition Metal Hydrides, *Science* **1997**, *276*, 99-102. http://dx.doi.org/10.1126/science.276.5309.99

[196] C. Thieuleux, C. Copéret, V. Dufaud, C. Marangelli, E. Kuntz, J. M. Basset, Heterogeneous well-defined catalysts for metathesis of inert and not so inert bonds, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *213*, 47-57. http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.028

[197] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 156-181. http://dx.doi.org/10.1002/anie.200390072

[198] L. T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1-38. http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2

[199] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO_2 Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 115-184. http://dx.doi.org/10.1021/cr040083s

[200] R. H. Doremus, Viscosity of silica, *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 7619-7629. http://dx.doi.org/10.1063/1.1515132

[201] E. A. Quadrelli, J.-M. Basset, On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 707-728. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.031

[202] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann, Silica, dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub3

[203] A. Roussey, P. Gentile, D. Lafond, E. Martinez, V. Jousseaume, C. Thieuleux, C. Coperet, Cu nanoparticles on 2D and 3D silica substrates: controlled size and density, and critical size in catalytic silicon nanowire growth, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 1583-1587. http://dx.doi.org/10.1039/C2TC00796G

[204] L. Mathey, T. Alphazan, M. Valla, L. Veyre, H. Fontaine, V. Enyedi, K. Yckache, M. Danielou, S. Kerdiles, J. Guerrero, J.-P. Barnes, M. Veillerot, N. Chevalier, D. Mariolle, F. Bertin, C. Durand, M. Berthe, J. Dendooven, F. Martin, C. Thieuleux, B. Grandidier, C. Copéret, Functionalization of Silica Nanoparticles and Native Silicon Oxide with Tailored Boron-Molecular Precursors for Efficient and Predictive p-Doping of Silicon, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13750-13757. http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03408

[205] L. Mathey, *Deterministic placement of doping atoms on silanol surfaces for ultimate devices,* Université Claude Bernard - Lyon I, **2012**. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00908954

[206] K. Reinhardt, W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*, William Andrew, **2008**. https://books.google.fr/books?id=5ORtHBrWyuQC

[207] M. Diskus, O. Nilsen, H. Fjellvag, Growth of thin films of molybdenum oxide by atomic layer deposition, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 705-710. http://dx.doi.org/10.1039/C0JM01099E

[208] O. Nilsen, H. Fjellvaag, M. Diskus, Thin Films Containing Molybdenum Oxide, **WO2010NO00120 20100329**, Universitetet I Oslo; Nilsen, Ola; Diskus, Madeleine; Fjellvaag, Helmer, **2010**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2010114386A1&KC=A1&FT=D

[209] D. K. Nandi, U. K. Sen, D. Choudhury, S. Mitra, S. K. Sarkar, Atomic Layer Deposited Molybdenum Nitride Thin Film: A Promising Anode Material for Li Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 6606-6615. http://dx.doi.org/10.1021/am500285d

[210] V. Miikkulainen, M. Suvanto, T. A. Pakkanen, Atomic Layer Deposition of Molybdenum Nitride from Bis(tert-butylimido)-bis(dimethylamido)molybdenum and Ammonia onto Several Types of Substrate Materials with Equal Growth per Cycle, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 263-269. http://dx.doi.org/10.1021/cm0620279

[211] A. Bertuch, G. Sundaram, M. Saly, D. Moser, R. Kanjolia, Atomic layer deposition of molybdenum oxide using bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido) molybdenum, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2014**, *32*, 01A119. http://dx.doi.org//10.1116/1.4843595

[212] M. F. J. Vos, B. Macco, N. F. W. Thissen, A. A. Bol, W. M. M. Kessels, Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo$ and O_2 plasma, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2016**, *34*, 01A103. http://dx.doi.org/10.1116/1.4930161

[213] S. Roberson, R. F. Davis, High Surface Area Electrode Research, **1996**. http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA319434

[214] C. L. Yaws, *The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine coefficients*, Gulf Professional Publishing, **2015**. https://books.google.fr/books?id=MevHBQAAQBAJ

[215] F. Hamelmann, A. Brechling, A. Aschentrup, U. Heinzmann, P. Jutzi, J. Sandrock, U. Siemeling, T. Ivanova, A. Szekeres, K. Gesheva, Thin molybdenum oxide films produced by molybdenum pentacarbonyl 1-methylbutylisonitrile with plasma-assisted chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* **2004**, *446*, 167-171. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.09.045

[216] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, 387. Transition-metal complexes of seven-membered ring systems. Part IV. Proton resonance spectra of cycloheptatriene complexes of Group VI metals, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 2037-2044. http://dx.doi.org/10.1039/JR9610002037

[217] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, R. B. King, A. F. Fronzaglia, M. B. Bisnette, Tricarbonyl(Cycloheptatriene)-Molybdenum(0), dans *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1990**, pp. 45-47. http://dx.doi.org/10.1002/9780470132593.ch9

[218] M. L. H. Green, W. E. Silverthorn, Arene molybdenum chemistry: some π-allyl, dihydride, dinitrogen, and carbonyl derivatives, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, 301-306. http://dx.doi.org/10.1039/DT9730000301

[219] P. S. Skell, E. M. Van Dam, M. P. Silvon, Reactions of tungsten and molybdenum atoms with 1,3-butadiene. Tris (butadiene)tungsten and -molybdenum, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 626-627. http://dx.doi.org/10.1021/ja00809a073

[220] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, Über Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe des Chroms, Molybdäns und Wolframs, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1955**, *282*, 47-62. http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19552820109

[221] E. O. Fischer, R. L. Pruett, Cyclopentadienyl Tricarbonyl Hydrides of Chromium, Molybdenum, and Tungsten, dans *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1963**, pp. 136-139. http://dx.doi.org/10.1002/9780470132388.ch38

[222] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, 955. The di-π-cyclopentadienyl hydrides of tantalum, molybdenum, and tungsten, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 4854-4859. http://dx.doi.org/10.1039/JR9610004854

[223] R. U. Kirss, Organometallic chemical vapor deposition using allyl precursors, *Applied Organometallic Chemistry* **1992**, *6*, 609-617. http://dx.doi.org/10.1002/aoc.590060803

[224] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, Multiple metal-carbon bonds. 38. Preparation of trialkoxymolybdenum(VI) alkylidyne complexes, their reactions with acetylenes, and the x-ray structure of $Mo[C_3(CMe_3)_2][OCH(CF_3)_2](C_5H_5N)_2$, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5987-5998. http://dx.doi.org/10.1021/ja00307a025

[225] L. L. Melvin, Method of Preparing Molybdenum (III) Acetylacetonate, **USD3429903 19680312**, American Metal Climax Inc, **1969**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=3429903A&KC=A&FT=D

[226] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, The molybdenum-molybdenum triple bond. 2. Hexakis(alkoxy)dimolybdenum compounds: preparation, properties and structural characterization of hexakis(neopentoxy)dimolybdenum, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 1801-1808. http://dx.doi.org/10.1021/ic50173a045

[227] M. H. Chisholm, W. W. Reichert, P. Thornton, Tetrakis(alkoxy) and tetrakis(trialkylsiloxy) compounds of molybdenum(IV), *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 2744-2748. http://dx.doi.org/10.1021/ja00477a029

[228] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, A novel molybdenum thiolato compound, tetrakis(tert-butylthiolato)molybdenum(IV). Preparation and crystal and molecular structure, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 3011-3014. http://dx.doi.org/10.1021/ja00401a017

[229] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, W. W. Reichert, L. W. Shive, B. R. Stults, The molybdenum-molybdenum triple bond. 1. Hexakis(dimethylamido)dimolybdenum and some homologs: preparation, structure, and properties, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 4469-4476. http://dx.doi.org/10.1021/ja00431a024

[230] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, Molecular and electronic structure of tetrakis(dimethylamido)molybdenum(IV), *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1329-1332. http://dx.doi.org/10.1021/ic50183a046

[231] R. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffman, Low-temperature atmospheric-pressure metal-organic chemical vapor deposition of molybdenum nitride thin films, *Thin Solid Films* **1996**, *288*, 116-119. http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08867-0

[232] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, Covalent compounds of quadrivalent transition metals. Part V. Molybdenum(IV) dialkylamides, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, 2741-2744. http://dx.doi.org/10.1039/J19710002741

[233] V. Gwildies, T. B. Thiede, S. Amirjalayer, L. Alsamman, A. Devi, R. A. Fischer, All-Nitrogen Coordinated Amidinato/Imido Complexes of Molybdenum and Tungsten: Syntheses and Characterization, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8487-8494. http://dx.doi.org/10.1021/ic101060s

[234] R. J. Crutchley, CVD and ALD precursor design and application, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 3153. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.006

[235] C. L. Yaws, M. A. Satyro, Chapter 2 - Vapor Pressure – Inorganic Compounds, dans *The Yaws Handbook of Vapor Pressure (Second Edition)* (Ed.: C. L. Yaws), Gulf Professional Publishing, **2015**, pp. 315-322. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802999-2.00002-7

[236] M. Juppo, M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of $MoCl_5$ and Zn, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1998**, *16*, 2845-2850. http://dx.doi.org/10.1116/1.581430

[237] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen, Nitrides of titanium, niobium, tantalum and molybdenum grown as thin films by the atomic layer epitaxy method, *Thin Solid Films* **1988**, *166*, 149-154. http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(88)90375-6

[238] M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä, Use of 1,1-Dimethylhydrazine in the Atomic Layer Deposition of Transition Metal Nitride Thin Films, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 3377-3381. http://dx.doi.org/10.1149/1.1393909

[239] D. Seghete, G. B. Rayner, A. S. Cavanagh, V. R. Anderson, S. M. George, Molybdenum Atomic Layer Deposition Using MoF_6 and Si_2H_6 as the Reactants, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1668-1678. http://dx.doi.org/10.1021/cm101673u

[240] K. Elers, W.-M. Li, Metal nitride deposition by ALD with reduction pulse, **US20020242368 20020912**, Elers Kai; Li Wei-Min; Asm International N.v, **2006**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=6986914B2&KC=B2&FT=D

[241] M. D. Allendorf, C. F. Melius, P. Ho, M. R. Zachariah, Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si-O-H System, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 15285-15293. http://dx.doi.org/10.1021/j100041a052

[242] C. R. Helms, B. E. Deal, Mechanisms of the HF/H_2O vapor phase etching of SiO_2, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1992**, *10*, 806-811. http://dx.doi.org/10.1116/1.577676

[243] L. Yang, K. Majumdar, H. Liu, Y. Du, H. Wu, M. Hatzistergos, P. Y. Hung, R. Tieckelmann, W. Tsai, C. Hobbs, P. D. Ye, Chloride Molecular Doping Technique on 2D Materials: WS_2 and MoS_2, *Nano Letters* **2014**, *14*, 6275-6280. http://dx.doi.org/10.1021/nl502603d

[244] A. C. Anacleto, N. Blasco, A. Pinchart, Y. Marot, C. Lachaud, Novel cyclopentadienyl based precursors for CVD of W containing films, *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 9120-9124. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.112

[245] N. D. Silavwe, M. P. Castellani, D. R. Tyler, M. A. Beck, J. D. Lichtenhan, N. M. Doherty, Bis(η^5-Cyclopentadienyl)Molybdenum(IV) Complexes, dans *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1992**, pp. 204-207. http://dx.doi.org/10.1002/9780470132609.ch50

[246] M. Berry, S. G. Davies, M. L. H. Green, Photoinduced synthesis of binuclear molybdenocene and tungstenocene derivatives: catalytic deoxygenation of epoxides by metallocenes, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1978**, 99-100. http://dx.doi.org/10.1039/C39780000099

[247] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R. L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 021301. http://dx.doi.org/10.1063/1.4757907

[248] F. A. Adedeji, K. J. Cavell, S. Cavell, J. A. Connor, G. Pilcher, H. A. Skinner, M. T. Zafarani-Moattar, Enthalpies of formation of homoleptic dimethylamido compounds of tantlum (V), molybdenum (III), molybdenum (IV), tungsten (III) and tungsten (VI). Enthalpy contributions of metal-metal triple bonds, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1979**, *75*, 603-613. http://dx.doi.org/10.1039/F19797500603

[249] P. Heys, R. Odedra, S. Hindley, Molybdenum (iv) Amide Precursors and Use Thereof in Atomic Layer Deposition, **WO2011US49155 20110825**, Sigma-Aldrich Co. Llc; Heys, Peter, Nicholas; Odedra, Rajesh; Hindley, Sarah, Louise, **2012**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2012027575A1&KC=A1&FT=D

[250] D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, R. G. Gordon, Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4350-4358. http://dx.doi.org/10.1021/cm020357x

[251] V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, Atomic Layer Deposition of Titanium Disulfide Thin Films, *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 163-168. http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200606530

[252] T. W. Scharf, S. V. Prasad, T. M. Mayer, R. S. Goeke, M. T. Dugger, Atomic layer deposition of tungsten disulphide solid lubricant thin films, *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 3443-3446. http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0459

[253] G. Stuyven, P. De Visschere, A. Hikavyy, K. Neyts, Atomic layer deposition of ZnS thin films based on diethyl zinc and hydrogen sulfide, *Journal of Crystal Growth* **2002**, *234*, 690-698. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01759-6

[254] E. Nykanen, J. Laine-Ylijoki, P. Soininen, L. Niinisto, M. Leskela, L. G. Hubert-Pfalzgraf, Growth of PbS thin films from novel precursors by atomic layer epitaxy, *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 1409-1412. http://dx.doi.org/10.1039/JM9940401409

[255] J. Johansson, J. Kostamo, M. Karppinen, L. Niinisto, Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1022-1026. http://dx.doi.org/10.1039/B105901G

[256] X. Meng, J. A. Libera, T. T. Fister, H. Zhou, J. K. Hedlund, P. Fenter, J. W. Elam, Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide Films Using Hexakis(dimethylamido)digallium and Hydrogen Sulfide, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 1029-1039. http://dx.doi.org/10.1021/cm4031057

[257] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin, Atomic layer deposition of Cu2S for future application in photovoltaics, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 123107. http://dx.doi.org/10.1063/1.3094131

[258] J. R. Bakke, J. S. King, H. J. Jung, R. Sinclair, S. F. Bent, Atomic layer deposition of ZnS via in situ production of H_2S, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 5400-5408. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.074

[259] J. G. Hiroyuki Fujiwara, Low temperature growth of ZnSxSe1-x alloys fabricated by hydrogen radical enhanced chemical vapor deposition in an atomic layer epitaxy mode, *Journal of Applied Physics* **1993**, *74*, 5510-5515. http://dx.doi.org/10.1063/1.354207

[260] F. Humblot, P.-G. Schmitt, G. Fremy, Sulphidation Agent for Hydroprocessing Catalyst and Use Thereof for in-Situ and Ex-Situ Presulphidation, **CA20072672615 20071220**, Arkema France, **2012**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=CA&NR=2672615C&KC=C&FT=D

[261] H. G. Shertzer, Organic Sulfur Compounds, dans *Patty's Toxicology, Chapitre 72 : Organic Sulfur Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., **2001**, pp. 1056-1057. http://dx.doi.org/10.1002/0471435139.tox094

[262] L. Favero, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, The interaction of molybdenum pentachloride with O- and S-heterocycles, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 495-504. http://dx.doi.org/10.1039/C3DT52271G

[263] L. Luo, G. Lanza, I. L. Fragalà, C. L. Stern, T. J. Marks, Energetics of Metal−Ligand Multiple Bonds. A Combined Solution Thermochemical and ab Initio Quantum Chemical Study of MO Bonding in Group 6 Metallocene Oxo Complexes, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 3111-3122. http://dx.doi.org/10.1021/ja971010b

[264] F. Stoffelbach, D. Saurenz, R. Poli, Improved Preparations of Molybdenum Coordination Compounds from Tetrachlorobis(diethyl ether)molybdenum(IV), *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 2699-2703. http://dx.doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2699::AID-EJIC2699>3.0.CO;2-S

[265] L. Castellani, M. Gallazzi, Facile preparation of diethylether complexes of molybdenum and tungsten tetrachloride, *Transition Met Chem* **1985**, *10*, 194-195. http://dx.doi.org/10.1007/BF00620672

[266] C. Persson, C. Andersson, Reduction of tungsten(VI) and molybdenum(V) by allyltrimethylsilane and cyclopentene. Simple high yield syntheses of $MoCl_4(OEt_2)_2$, $MoCl_4$(dme), $WCl_4(thf)_2$, WCl_4(dme) and $WOCl_3(thf)_2$, *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *203*, 235-238. http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81663-1

[267] M. J. McGeary, Sub-valent molybdenum, tungsten, and chromium amides as sources for thermal chemical vapor deposition of metal-containing films, **US19900605718 19901029**, Olin Corporation, **1991**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=5064686A&KC=A&FT=D

[268] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, **2004**. https://books.google.fr/books?id=LDoAAjMnwEIC

[269] D. Gorski, E. Klemm, P. Fink, H.-H. Hörhold, Investigation of quantitative SiOH determination by the silane treatment of disperse silica, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *126*, 445-449. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(88)90143-9

[270] G. Allen, R. O. Colclough, Hydrogen bonding of the thiol group in phosphinodithioic acids, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1957**, 3912-3915. http://dx.doi.org/10.1039/JR9570003912

[271] M. L. H. Green, A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *500*, 127-148. http://dx.doi.org/10.1016/0022-328X(95)00508-N

[272] E. I. Stiefel, R. Eisenberg, R. C. Rosenberg, H. B. Gray, Characterization and Electronic Structures of Six-Coordinate Trigonal-Prismatic Complexes, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2956-2966. http://dx.doi.org/10.1021/ja00965a015

[273] T. Y. Velikanova, V. Z. Kublii, B. V. Khaenko, Solid state transformations and phase equilibria in the molybdenum-carbon system, *Powder Metall Met Ceram* **1988**, *27*, 891-896. http://dx.doi.org/10.1007/BF00796975

[274] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsoe, B. S. Clausen, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, Size-dependent structure of MoS_2 nanocrystals, *Nat Nano* **2007**, *2*, 53-58. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.171

[275] T. Drescher, F. Niefind, W. Bensch, W. Grünert, Sulfide Catalysis without Coordinatively Unsaturated Sites: Hydrogenation, Cis–Trans Isomerization, and H_2/D_2 Scrambling over MoS_2 and WS_2, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18896-18899. http://dx.doi.org/10.1021/ja3074903

[276] K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi, S. Motojima, Low Temperature Deposition of Metal Nitrides by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds, *Journal of The Electrochemical Society* **1975**, *122*, 1545-1549. http://dx.doi.org/10.1149/1.2134060

[277] A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, W. Heinrich, The Crystal and Molecular Structure of $MoS_6C_6H_6$, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 5798-5799. http://dx.doi.org/10.1021/ja00952a054

[278] B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, E. Leclerc, P. Afanasiev, The influence of MoS_2 slab 2D morphology and edge state on the properties of alumina-supported molybdenum sulfide catalysts, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *487*, 72-81. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.010

[279] C. Ataca, S. Ciraci, Dissociation of H_2O at the vacancies of single-layer MoS_2, *Physical Review B* **2012**, *85*, 195410. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195410

[280] A. P. S. Gaur, S. Sahoo, M. Ahmadi, S. P. Dash, M. J. F. Guinel, R. S. Katiyar, Surface Energy Engineering for Tunable Wettability through Controlled Synthesis of MoS_2, *Nano Letters* **2014**, *14*, 4314-4321. http://dx.doi.org/10.1021/nl501106v

[281] J. R. Lince, D. J. Carré, P. D. Fleischauer, Schottky-barrier formation on a covalent semiconductor without Fermi-level pinning: The metal-MoS_2(0001) interface, *Physical Review B* **1987**, *36*, 1647-1656. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.36.1647

[282] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, F. Wang, Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures, *Nat Nano* **2014**, *9*, 682-686. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.167

[283] J. S. Becker, S. Suh, S. Wang, R. G. Gordon, Highly Conformal Thin Films of Tungsten Nitride Prepared by Atomic Layer Deposition from a Novel Precursor, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2969-2976. http://dx.doi.org/10.1021/cm021772s

[284] L. Veyre, Pumping Installation for Obtaining a High Vacuum and Pumping Method Using Such an Installation, **WO2011FR52547 20111031**, Centre National De La Recherche Scientifique - Cnrs -; Universite Lyon 1 Claude Bernard; Veyre, Laurent, **2012**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2012059679A1&KC=A1&FT=D

[285] A. S. Grant, S. Faraji-Dana, E. Graham, A convenient, one-step synthesis of 1,4-dithiin, *Journal of Sulfur Chemistry* **2009**, *30*, 135-136. http://dx.doi.org/10.1080/17415990802654090

[286] R. W. Bradshaw, D. A. Brosseau, Low-melting point inorganic nitrate salt heat transfer fluid, **US20080120257 20080514**, Sandia Corporation, **2009**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=7588694B1&KC=B1&FT=D

[287] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, **2005**. https://books.google.fr/books?id=VUluBwAAQBAJ

[288] J. H. Scofield, Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV, *UCRL-51326*, **1973**. http://dx.doi.org/10.2172/4545040

[289] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, L.-Action of carbon monoxide on nickel, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1890**, *57*, 749-753. http://dx.doi.org/10.1039/CT8905700749

[290] W. E. Silverthorn, M. L. H. Green, J. Knight, R. A. Pardy, Hydrido Phosphine Arene Complexes of Molybdenum, dans *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1977**, pp. 54-61. http://dx.doi.org/10.1002/9780470132487.ch15

[291] D. T. Hurd, Synthesis of molybdenum and tungsten carbonyls, **US19500166551 19500606**, General Electric Company, **1951**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19510522

[292] H. E. Podall, J. H. Dunn, H. Shapiro, Reductive Carbonylation Synthesis of Metal Carbonyls. II. Synthesis of Manganese Carbonyl and Group VI-B Metal Carbonyls by the Alkylaluminum Method1, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 1325-1330. http://dx.doi.org/10.1021/ja01491a013

[293] R. G. Gordon, S. Barry, J. T. Barton, R. N. R. Broomhall-Dillard, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of electrochromic tungsten oxide films, *Thin Solid Films* **2001**, *392*, 231-235. http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01033-1

[294] W. Hafner, E. O. Fischer, Metal plating process utilizing bis(arene) metal compounds, **US19590862808 19591230**, Union Carbide Corporation, **1967**. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=3305386A&KC=A&FT=D

[295] R. U. Kirss, J. Chen, R. B. Hallock, Chemical Vapor Deposition of Tungsten and Molybdenum Films From $M(\eta^3–C_3H_5)_4$ (M=Mo, W), *MRS Online Proceedings Library* **1991**, *250*. http://dx.doi.org/10.1557/PROC-250-303

[296] P. W. Jolly, C. Krueger, C. C. Romao, M. J. Romao, η3-Allyl complexes of molybdenum: the preparation and structure of $[Mo(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$, *Organometallics* **1984**, *3*, 936-937. http://dx.doi.org/10.1021/om00084a021

[297] M. H. Chisholm, Metal-metal bonds and metal-carbon bonds in the chemistry of molybdenum and tungsten alkoxides, *Polyhedron* **1983**, *2*, 681-722. http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)87197-1

[298] M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting, J. C. Huffman, Triple bonds between molybdenum and tungsten atoms supported by thiolate ligands: $(RS)_3M{\equiv}M(SR)_3$, *Polyhedron* **1985**, *4*, 383-390. http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86996-X

[299] M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, Bis(dimethylamine)tetrakis(tert-butylmercaptido)di-μ-sulfido-dimolybdenum(IV), *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 286-289. http://dx.doi.org/10.1021/ic00131a053

[300] J. C. Green, R. P. G. Parkin, X. Yan, A. Haaland, W. Scherer, M. A. Tafipolsky, Cyclopentadienyltris(dimethylamido)molybdenum: photoelectron spectroscopy, electron diffraction and theoretical calculations, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 3219-3224. http://dx.doi.org/10.1039/A703220J

[301] N. B. Srinivasan, T. B. Thiede, T. de los Arcos, V. Gwildies, M. Krasnopolski, H. W. Becker, D. Rogalla, A. Devi, R. A. Fischer, Transition metal nitride thin films grown by MOCVD using amidinato based complexes $[M(NtBu)_2\{(iPrN)_2CMe\}_2]$ (M = Mo, W) as precursors, *Surface and Coatings Technology* **2013**, *230*, 130-136. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.024

[302] T. Thiede, V. Gwildies, L. Alsamann, D. Rische, R. Fischer, Novel Precursors for the MOCVD of Molybdenum Nitride, *ECS Trans.* **2009**, *25*, 593-600. http://dx.doi.org/10.1149/1.3207645

Synthesis of group 6 transition metal dichalcogenide monolayers by surface organometallic chemistry

MoS_2, a transition metal dichalcogenide (TMD) possessing a mica-like layered structure, has been widely used over the past century as solid lubricant and hydrotreating catalyst. Since 2010, the discovery of new semiconducting (direct gap) and photoluminescence properties emerging in monolayer MoS_2 has attracted much interest, with a wide range of potentialities for next-generation electronics or energy storage devices. Beyond MoS_2, this discovery also concerns other TMDs (WS_2, NbS_2, $MoSe_2$, WSe_2,…), displaying a wide variety of electronic and optical properties, and whose combination with other 2D materials (graphene, BN,…) offers outstanding opportunities. While exfoliated materials have provided a convenient way to demonstrate the feasibility of proof-of-concept-devices, the development of reliable synthesis methods allowing the industrial production of monolayer TMDs has now to be investigated.

In this booming research field, currently dominated by high-temperature CVD processes which are time-consuming and often require the use of epitaxial substrates, we investigated the potentiality of a low-temperature chemical vapor deposition approach on amorphous SiO_2 substrates. This work allowed us to identify suitable precursors for the CVD or ALD of ultrathin amorphous molybdenum or tungsten sulfide deposits below 250°C, and to point out their ability to self-reorganize into crystalline MoS_2 and WS_2 monolayers upon thermal annealing.

